



Calculs ab initio des effets spin-orbite de type “ Rashba ” dans des oxydes de métaux de transition et leurs interfaces

Julien Gosteau

► To cite this version:

Julien Gosteau. Calculs ab initio des effets spin-orbite de type “ Rashba ” dans des oxydes de métaux de transition et leurs interfaces. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30110 . tel-03587300

HAL Id: tel-03587300

<https://theses.hal.science/tel-03587300>

Submitted on 24 Feb 2022

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 14/10/2021 par :

Julien Gosteau

Calculs ab initio des effets spin-orbite de type « Rashba » dans des oxydes de métaux de transition et leurs interfaces.

JURY

ANDRÉS CANO

AURÉLIEN MANCHON

LIONEL CALMELS

LAURENT BELLAICHE

MIKAËL KEPENEKIAN

PAULINA PLOCHOCKA

RÉMI ARRAS

Chargé de Recherche

Professeur d'Université

Professeur d'Université

Professeur d'Université

Chargé de Recherche

Directrice de Recherche

Chargé de Recherche

Rapporteur

Rapporteur

Président du Jury

Membre du Jury

Membre du Jury

Membre du Jury

Directeur de Thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Physicochimie théorique - COP 01

Unité de Recherche :

(CEMES-CNRS, UPR 8011) - Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales

Directeur de Thèse :

Rémi Arras

Rapporteurs :

Aurélien Manchon et Andrés Cano

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) de Toulouse. Je remercie les deux directeurs du laboratoire qui se sont succédés, Etienne Snoeck et Alain Couret, afin de m'avoir accueilli dans leur établissement et ce depuis mon stage de master.

Tout d'abord, je tiens à remercier pour leur accueil, les membres du groupe « Matériaux et dispositifs pour l'Électronique et le Magnétisme » (MEM), ainsi que Lionel Calmels qui m'a permis de rencontrer et travailler avec mon directeur de thèse Rémi Arras.

Un grand merci à Rémi Arras, pour avoir placé sa confiance en moi dès le début, transmis son savoir sur les procédés de calculs *ab initio* et sur les propriétés des oxydes de métaux de transition, mais aussi pour m'avoir conseillé tout au long de cette thèse. Je le remercie aussi pour avoir aidé à la conception et la correction de ce manuscrit. Enfin, je le remercie pour m'avoir permis de participer à certains de ses travaux et de ses collaborations.

Je remercie ensuite les différents membres du jury pour avoir évalué cette thèse et les différents retours qu'ils ont apportés sur ce manuscrit. Je remercie Andrés Cano et Aurélien Manchon qui ont accepté d'être rapporteurs, Lionel Calmels pour avoir présidé ce jury, mais aussi les autres membres du jury : Laurent Bellaïche, Mikael Kepenekian et Paulina Plochocka.

Les résultats de cette thèse ont été obtenus au travers de plusieurs collaborations, dont je tiens à remercier chaque membre. Tout d'abord, je remercie les membres du projet « gaz d'électrons à l'interface entre deux oxydes complexes » (ELICO) : Km Rubi, Walter Escoffier et Michel Goiran du Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse (LNCMI) pour les mesures de transport, Raphaël Serra et Bénédicte Warot-Fonrose du CEMES pour la microscopie électronique et Ariando de l'Université National de Singapour (NUS) pour l'élaboration des échantillons. Les diverses discussions que mon directeur et moi avons entretenues avec eux, nous ont permis d'avoir une compréhension plus fine des propriétés de transport du gaz d'électrons bidimensionnel à l'interface entre LaAlO_3 et SrTiO_3 .

Je remercie ensuite Laurent Bellaïche et son équipe de l'université d'Arkansas pour avoir proposé d'étudier les effets spin-orbite dans l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 , pour les nombreuses discussions que nous avons faites et qui nous ont aidées sur l'analyse des résultats obtenus sur ce matériau. Plus particulièrement, je tiens à remercier Hongjian Zhao pour avoir pris de son temps pour nous expliquer la théorie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ et celle des invariants, mais aussi pour nous avoir inclus dans certains de ses travaux. Je remercie également Charles Paillard, qui nous a permis d'avoir une meilleure compréhension sur les calculs de polarisation électrique et Peng Chen, pour ses explications sur les modèles de liaisons fortes et sur l'utilisation du logiciel Wannier90.

Je remercie les organisateurs de l'école internationale d'électronique des oxydes de 2019 (ISOE2019), qui m'a permis d'avoir une culture plus large sur la physique des oxydes et m'a permis de rencontrer et de discuter, entre autres, avec David Vanderbilt, qui a su répondre à certaines de mes interrogations sur la théorie des invariants et Silvia Picozzi, avec laquelle j'ai pu commencer une collaboration.

Je tiens à remercier Silvia Picozzi, ainsi que deux membres de son équipe « *MOdeling and DEsign of functional Materials* » (MODEM) du laboratoire CNR-SPIN : Francesco Delodovici et Paolo Baronne de nous avoir inclus dans leur projet sur l'étude des couplages spin-orbite à l'interface d'un métal lourd et d'une fine couche de HfO_2 . Je les remercie en particulier pour les nombreuses discussions que nous avons menées sur les résultats obtenus sur ce composé.

Je remercie aussi les responsables du projet « Nano, mesures EXtrêmes et Théorie » (NEXT), pour m'avoir accordé une bourse, qui m'aurait permis d'effectuer une mission dans l'équipe MODEM sur l'étude de HfO_2 à Chieti en Italie, si il n'y avait pas eu la crise de la COVID. Je remercie également Jonathan Bette, pour son aide sur l'élaboration du dossier d'appel à projet.

Les travaux de cette thèse portent essentiellement sur des résultats issus de calculs numériques qui ont nécessités l'utilisation de supercalculateurs. Je tiens donc à remercier les membres du centre de calcul régional de Midi-Pyrénées (CALMIP) et en particulier à Nicolas Renon, pour 1) nous avoir permis d'utiliser leur supercalculateur sous le projet

p1229 : « gaz bidimensionnel d'électrons et effets spin-orbite aux interfaces à base d'oxydes », 2) pour avoir organisé des formations sur l'utilisation de méthodes de parallélisation et 3) leurs aides sur la configuration des logiciels de calcul, qui ont été utilisés lors de cette thèse, mais aussi pour leur rapidité à traiter une demande ou un problème.

Je tiens aussi à remercier plusieurs membres de ma famille. Tout d'abord, je remercie Charlotte Millan de m'avoir soutenu et surtout supporté pendant toute ces années et en particulier pendant les confinements. Avec son amour, elle a su rendre cette thèse bien plus « cool » pour moi, ou alors il s'agit de ses mains glacées sur ma nuque, j'hésite encore... (je te revaudrai ça quand ce sera ton tour, amour et mains glacées). Je remercie également ses parents et amis Valérie-Anne et Thierry Millan pour leur aide et soutien au quotidien.

Mes remerciements vont aussi à mes parents Fatima et Patrick, sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, littéralement. Je les remercie de leur soutien constant, de leur aide, mais surtout de leur amour tout au long de ma vie, qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Je remercie également mon frère Alexandre et sa compagne Marianne pour ces mêmes raisons.

Parmi les membres du CEMES, je tiens à remercier toute la *team Babyfoot*, avec qui j'ai développé mes capacités de jardinage. Je remercie plus particulièrement Clément Majorel et Adelin Patoux pour toutes les réunions importantes que nous avons menées à *Pimp My Burger* (même si en vrai on prenait des wraps).

Je tient à remercier Titouan Serandour, avec qui nous avons parcouru la même formation, jusqu'à ce qu'il aille vers un coin sombre et humide de la France rempli de mathématiques : la Bretagne. Heureusement, il lui arrive de redescendre à Toulouse afin de récupérer un peu de soleil.

Enfin je remercie les membres du club de karaté de l'université Paul Sabatier : Charlotte, Quentin, Camille, Elora, Loïs, Alex, Léa, Pierre, Lucie, Jean et j'en passe, avec qui j'ai pu me défouler et passer d'excellents moments. J'espère que mes cris n'auront fait fuir personne. Je remercie plus particulièrement les deux entraîneurs : Romain Ganot pour ses échauffements spartiates et sa bonne humeur constante et Olivier Brignon, qui m'a refait aimer ce sport et avec qui j'ai énormément progressé grâce à nos nombreux *sparring*, il m'a aussi appris que la position fœtale permettait de bien encaisser les coups de pieds.

Table des matières

Introduction	8
1 Interaction spin-orbite dans les oxydes et spinorbitronique	11
1.1 Enjeux sociétaux relatifs à l'amélioration des dispositifs électroniques	11
1.1.1 Limitations de la technologie CMOS	11
1.1.2 Spintronique	12
1.1.3 Spinorbitronique	14
1.2 Couplages Spin-orbite	16
1.2.1 Couplages spin-orbite atomique	16
1.2.2 Couplages spin-orbite dans les solides	17
1.2.3 Couplages spin-orbite Dresselhaus et Rashba	18
1.2.4 Effets des couplages spin-orbite sur la structure de bandes	19
1.3 Conversions spin-charge	22
1.3.1 Effet Hall de spin	23
1.3.2 Phénomènes de relaxation du spin	25
1.3.3 Effet galvanique de spin et effet Rashba-Edelstein	26
1.3.4 Taux de conversion courant de spin vers courant de charge	29
1.4 Oxydes de métaux de transition	30
1.5 Objectifs de la thèse	34
2 Méthodes de calcul	35
2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	36
2.2 Théorème de Bloch	37
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité	37
2.3.1 Approximations du terme d'échange et corrélation	40
2.3.2 Base de l'hamiltonien	42
2.4 Méthodes des invariants	46
2.5 Logiciels et supercalculateur utilisés	48
2.5.1 VASP	48
2.5.2 Wannier90	49
2.5.3 Supercalculateur du centre CALMIP et Parallélisation	49
2.5.4 Post-traitement	49
3 Effets spin-orbite dans le gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface tout-oxyde LaAlO₃/SrTiO₃(001)	51
3.1 État de l'art	51
3.1.1 Propriétés du cristal massif SrTiO ₃	51
3.1.2 Origines du gaz bidimensionnel d'électrons	53
3.1.3 Caractéristiques de la structure électronique associée au gaz 2D d'électrons	55
3.1.4 Effets d'une tension de grille	57
3.1.5 Effets d'une contrainte épitaxiale	57
3.1.6 Couplage spin-orbite à l'interface LaAlO ₃ /SrTiO ₃ (001)	58
3.1.7 Propriétés de transport de l'interface LaAlO ₃ /SrTiO ₃	60
3.2 Effets de la dimension sur la densité de charge	64
3.3 Effets d'un champ électrique externe sur la structure électronique de l'interface conductrice de LaAlO ₃ / SrTiO ₃	67
3.3.1 Variation de la densité de charge	68

3.3.2	Variation de la structure de bandes	69
3.3.3	Variations des couplages spin-orbite	72
3.4	Effets d'une contrainte biaxiale	72
3.4.1	Variation de la densité de charge	73
3.4.2	Variation de la structure de bandes	73
3.4.3	Variations des couplages spin-orbite	74
3.5	Conclusion et perspectives	75
3.5.1	Résumé	75
3.5.2	Perspectives	75
4	Evolution des couplages spin-orbite dans l'oxyde ferroélectrique PbTiO₃ en fonction d'une contrainte épitaxiale	77
4.1	Contexte de l'étude	77
4.1.1	Lien entre polarisation électrique et couplages spin-orbite	77
4.1.2	PbTiO ₃ , un oxyde ferroélectrique aux effets spin-orbite importants ?	79
4.1.3	Effets de la contrainte épitaxiale et stabilité des phases cristallographiques de PbTiO ₃	80
4.1.4	Objectifs de l'étude	81
4.2	Propriétés physico-chimiques de l'oxyde PbTiO ₃ dans son état d'équilibre	82
4.2.1	Propriétés générales	82
4.2.2	Couplages spin-orbite	83
4.2.3	Résumé	88
4.3	Effets d'une contrainte biaxiale en compression ($\eta < 0$)	88
4.3.1	Évolution de la structure atomique en fonction de la contrainte	88
4.3.2	Variations des propriétés électroniques et spin-orbite	89
4.3.3	Résumé	90
4.4	Effets d'une contrainte biaxiale en tension ($\eta > 0$)	90
4.4.1	Évolution de la structure atomique en fonction de la contrainte	90
4.4.2	Variations des propriétés électroniques	92
4.4.3	Évolution des couplages spin-orbite au point Γ en fonction de la contrainte	93
4.4.4	Résumé	101
4.5	Conclusion	101
4.5.1	Résumé des travaux sur PbTiO ₃	101
4.5.2	Perspectives	102
5	Contrôle des effets spin-orbite à l'interface entre une électrode métallique et une fine couche de l'oxyde ferroélectrique HfO₂	105
5.1	État de l'art	105
5.2	Étude des phases ferroélectriques d'un cristal massif de l'oxyde HfO ₂	107
5.2.1	Structure rhomboédrale de groupe d'espace $R3m$	107
5.2.2	Structure orthorhombique de groupe d'espace $Pca2_1$	109
5.3	Étude des phases ferroélectriques de l'oxyde HfO ₂ en couche mince	111
5.3.1	Couches minces obtenues à partir de la phase $R3m$	112
5.3.2	Couches minces obtenues à partir de la phase $Pca2_1$	115
5.4	Étude de l'interface Pb/HfO ₂ ($R3m$) (111)	117
5.4.1	Choix du plomb comme électrode à base de métal lourd	117
5.4.2	Interface Pb/HfO ₂ (111)	118
5.5	Conclusion et perspectives	120
5.5.1	Résumé	120
5.5.2	Perspectives	121
6	Autres systèmes étudiés	123
6.1	Gaz bidimensionnel d'électrons aux surfaces et interfaces d'oxydes	123
6.1.1	Interface LaAlO ₃ /SrTiO ₃ (001) dopée avec des atomes d'iridium	123
6.1.2	Etats électroniques polarisés en spin et reconstructions atomiques aux surfaces polaires de l'antiperovskite Sr ₃ SnO(001)	125
6.2	Effets spin-orbite dans les cristaux massifs	126
6.2.1	Large levée de dégénérescence due au degré de liberté dans le matériau ferroélectrique LaWN ₃	126
6.2.2	Levée de dégénérescence purement cubique avec une texture de spin persistant	127
6.3	Interfaces métal/oxyde : Formation de barrières Schottky à l'interface Fe/SrTiO ₃ (001)	128

Conclusion	130
A Paramètres de calcul pour l'étude des différents systèmes	137
A.1 Calculs DFT	137
A.2 Ajustement des modèles sur le spectre en énergie	137
B Étude des interfaces LAO/STO modélisées par une supercellule	139
C Étude de l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) modélisée par une structure asymétrique avec du vide	143
C.1 Densité de charge et épaisseur critique	143
C.2 Structure de bandes	145
C.3 Couplage spin-orbite	148
C.4 Résumé	149
D Matrice des modèles de liaisons fortes pour l'étude de PbTiO_3	151
D.1 Toutes les interactions	151
D.2 $\langle \text{Pb} : p_z \text{Ti} : d, \text{Pb} : \{p_x, p_y\} \rangle = 0$	151
D.3 $\langle \text{Pb} \text{Ti} \rangle = \langle \text{Ti} \text{Pb} \rangle = 0$	152
D.4 $\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} \rangle = 0$	152
D.5 $\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$	152
D.6 $\langle \text{Pb} : p_z, \text{Ti} \text{Pb} : \{p_x, p_y\} \rangle = 0$	153
D.7 $\langle \text{Ti} : d_{xy}, \text{Pb} \text{Ti} / \{d_{xy}\} \rangle = 0$	153
D.8 $\langle \text{Ti} : t_{2g}, \text{Pb} \text{Ti} : \{e_g\} \rangle = 0$	153
D.9 $\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, e_g\}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}\} \rangle = 0$	154
D.10 $\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{z^2}\}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$	154
D.11 $\langle \text{Ti} / \{d_{x^2-y^2}\}, \text{Pb} \text{Ti} : d_{x^2-y^2} \rangle = 0$	154
Bibliographie	154

Introduction

De nos jours, une grande partie des technologies que nous utilisons régulièrement sont au moins partiellement basées sur l'utilisation de dispositifs électroniques. La démocratisation récente de l'informatique et de la téléphonie mobile, ainsi que de l'automatisation de tâches, aussi bien industrielles que quotidiennes, a encore plus accentué cette tendance à la généralisation de l'électronique dans la vie de tous les jours. Le développement actuel de l'internet des objets [Waldrop 2016] est un parfait exemple de cette tendance, qui se traduit par une augmentation des besoins en termes de capteurs, de transmission, de traitement et de stockage de l'information, soit par une augmentation des besoins énergétiques. Du fait des contraintes environnementales, mais aussi dans un but de réduction des coûts, il apparaît donc clair que le développement de telles applications doit s'accompagner d'une amélioration des technologies relatives à la fois à la production et au stockage d'énergie, en parallèle de la recherche de dispositifs moins consommateurs et plus performants.

L'électronique classique repose sur l'utilisation de dispositifs qui permettent de véhiculer, traiter et stocker l'information. L'amélioration de ces composants passe généralement par une amélioration en amont des techniques scientifiques et industrielles de fabrication et de caractérisation, mais aussi par les avancées dans la connaissance fondamentale des propriétés des matériaux qui les constituent. Parmi les faits marquants et récents de ce domaine de recherche et d'applications, nous pouvons citer d'une part la fin annoncée de la loi de Moore et l'incapacité à réduire indéfiniment la taille des transistors, briques de base de bon nombre d'applications électroniques, et d'autre part, le développement depuis une trentaine d'années d'applications basées sur l'électronique de spin, ou spintronique, qui a permis à la fois l'apparition des disques durs et, plus récemment, de mémoires vives magnétiques (MRAM pour *magnetic random access memory*).

Depuis une dizaine d'années, la « spinorbitronique », une nouvelle forme d'électronique axée sur l'utilisation de phénomènes physiques liés à l'interaction spin-orbite, a commencé à voir le jour et a connu une expansion rapide. Du fait de sa faible contribution à l'énergie interne d'un matériau, l'interaction spin-orbite était jusqu'alors assez peu considérée dans des systèmes magnétiques, si ce n'est pour sa participation à l'anisotropie magnétique qui définit l'orientation de l'aimantation dans un cristal. Dans les matériaux semiconducteurs non-magnétiques, cette interaction est au contraire étudiée depuis les années 50, comme en témoignent les différents articles majeurs parus sur les effets spin-orbite de type Rashba ([Rashba 1959, Bychkov 1984]), Dresselhaus ([Dresselhaus 1955]), mais aussi sur les effets de relaxation de spin ([Elliott 1954, Dyakonov 1972]) ou sur l'effet Hall de spin ([Hirsch 1999]). Dans la mesure où ils pourraient être contrôlés efficacement, l'interaction spin-orbite et les effets qui en découlent, pourraient apparaître comme un pont entre l'électronique classique et la spintronique et permettre de développer des dispositifs logiques ou de stockages de l'information à faible consommation énergétique.

Parmi les dispositifs ou prototypes spinorbitroniques les plus connus, citons par exemple les SOT-MRAM, qui sont des mémoires vives magnétiques dont la direction de l'aimantation d'une des couches magnétiques est manipulée par un couple spin-orbite [Liu 2012], ou encore le dispositif MESO (*magnetoelectric spin-orbit logic device*), qui promettrait une énergie de fonctionnement cinq fois inférieure à un dispositif électronique classique [Manipatruni 2019]. Ces deux applications ont en commun de reposer sur des phénomènes de conversion spin-charge dus à l'interaction spin-orbite, qui apparaissent soit *via* l'effet Hall de spin ou par effet Rashba-Edelstein. Pour que ces effets soient optimaux, il a été montré qu'il était nécessaire d'avoir un matériau ou un système spin-orbite qui présente à la fois une interaction spin-orbite élevée, mais aussi des symétries adaptées à l'obtention de textures de spin (ou de champs magnétiques effectifs) qui permettent de minimiser au maximum les effets de relaxation du spin par mécanisme Dyakonov-Perel'.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier numériquement la structure électronique et les effets spin-orbite dans des oxydes de métaux de transition et leurs hétérostructures. Notre choix s'est porté sur cette famille de matériau, car elle est très connue pour présenter une large richesse de propriétés physico-chimiques facilement modulables par modification de la structure cristallographique ou de la chimie. Les oxydes de métaux de transition sont donc très souvent utilisés comme terrain d'analyse pour des études très fondamentales [Zubko 2011]. Les calculs réalisés durant cette thèse ont été principalement des calculs dits *ab initio*, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *density-functional theory*), et parfois complétés par des modèles de liaisons fortes ou le développement d'hamiltoniens suivant la théorie des invariants. Ce manuscrit de thèse est divisé en six chapitres,

dont les deux premiers introduisent le contexte de l'étude et les méthodes de calculs, et les quatre suivants constituent les chapitres de résultats :

1. Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous redéfinissons en détails le contexte de l'étude réalisée au cours de cette thèse. Nous explicitons en particulier les enjeux sociétaux évoqués précédemment, et dans lesquels s'inscrivent le développement de la « spinorbitronique ». Ce chapitre est également l'occasion de définir les notions fondamentales clés nécessaires à la compréhension des chapitres suivants.
2. Le second chapitre est dédié à la description des méthodes de calculs utilisées, ainsi que des théories sous-jacentes.
3. Le chapitre 3 est centré sur l'étude de l'oxyde $\text{SrTiO}_3(001)$ interfacé avec LaAlO_3 , système déjà bien connu pour présenter un gaz bidimensionnel d'électrons et des taux de conversion spin-charge par effet Rashba-Edelstein particulièrement élevés. Plusieurs aspects sont évoqués dans ce chapitre. Tout d'abord, nous détaillons une étude menée en collaboration avec des expérimentateurs afin de décrire et comprendre au mieux la structure électronique et les propriétés de transport de cette interface conductrice. Ce travail nous ayant amené à étudier les effets spin-orbite dans ce système, nous l'avons poursuivi en essayant de comprendre comment ces effets pouvaient être modifiés et contrôlés expérimentalement. Pour cela, nous avons notamment envisagé les effets d'une tension de grille et les effets associés à la structure atomique, que ce soit du fait d'une contrainte biaxiale appliquée dans le plan de l'interface ou du fait de la dimensionnalité, en faisant varier l'épaisseur d'une des deux couches d'oxyde. Pour finir, nous avons essayé de décrire au maximum les différentes difficultés rencontrées lors de l'étude de cette interface, et nous espérons que ce chapitre apparaisse aussi didactique et méthodologique que possible.
4. Dans le chapitre 4, nous présentons une étude de l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 . Ce matériau sous forme d'un cristal massif possède divers avantages, le premier étant d'être plus simple que l'interface étudiée dans le chapitre précédent. Véritable cas d'école pour l'étude des matériaux ferroélectriques et utilisé dans de nombreux dispositifs électroniques, cet oxyde est composé d'un élément chimique lourd et peut ainsi être présenté comme une alternative 3D aux systèmes à base de SrTiO_3 . Pour ce système, l'orientation de la polarisation électrique du matériau peut être contrôlée par l'application d'un champ électrique, mais peut aussi varier en fonction de la contrainte épitaxiale. Nous discutons donc de l'évolution des couplages spin-orbite en fonction de contraintes biaxiales en compression et en tension, qui comme nous le confirmons, peuvent engendrer des transitions de phase cristallographique et ainsi peuvent modifier drastiquement la forme des effets spin-orbite.
5. Dans le chapitre 5, nous présentons nos résultats préliminaires obtenus pour le composé HfO_2 , ferroélectrique en couche mince, et nous proposons l'utilisation de ce matériau pour contrôler les effets spin-orbite d'une couche de métal lourd adjacente.
6. Finalement, nous présentons dans le dernier chapitre une description succincte des autres études réalisées en parallèle à cette thèse et plus ou moins en lien avec notre objectif premier. Ces différents travaux sont autant d'exemples qui confirment la richesse de la physique des oxydes de métaux de transition.

Chapitre 1

Interaction spin-orbite dans les oxydes et spinorbitronique

Durant cette thèse, nous avons étudié les couplages spin-orbite dans divers matériaux non-magnétiques ne présentant pas la symétrie d'inversion spatiale.

L'ensemble des applications utilisant les couplages spin-orbite définit le domaine de la « spinorbitronique » et pourrait permettre de répondre à plusieurs enjeux sociétaux relatifs à l'amélioration des dispositifs électroniques (performance, consommation énergétique). Nous décrirons plus en détail dans la section 1.1 quelques-uns des dispositifs les plus connus de la « spinorbitronique » : la mémoire SOT-MRAM (*Spin-Orbit Torque Magnetoresistive Random Access Memory*), le transistor de Datta-Das spin-FET (*spin Field Effect Transistor*), ou encore le dispositif logique basé sur les effets magnétoélectriques et spin-orbite MESO (*MagnetoElectric Spin-Orbit*) conceptualisé par la société Intel et l'université de Berkeley. La section 1.2 présentera plus en détail les couplages spin-orbite : l'origine de l'interaction spin-orbite, l'histoire de la recherche dans ce domaine. Nous présenterons dans la section 1.3 les phénomènes de conversion spin-charge qui découlent des effets Hall de spin, galvanique de spin et Rashba-Edelstein. Enfin la section 1.4 mettra en évidence l'intérêt des oxydes de métaux de transition et en particulier ceux de structure perovskite dans l'étude des couplages spin-orbite.

1.1 Enjeux sociétaux relatifs à l'amélioration des dispositifs électroniques

1.1.1 Limitations de la technologie CMOS

La technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) est la plus répandue pour réaliser des circuits logiques NAND et NOR utilisés pour les opérations de calculs dans les processeurs. Les efforts communs dans la recherche et dans l'industrie pour l'amélioration des procédés de fabrication des transistors CMOS ont permis d'augmenter par deux la puissance des processeurs tous les deux ans et ainsi de respecter la loi « prophétique » de Moore [Moore 2006]. Pour cela, ces industries ont fait le choix de diminuer la taille des transistors afin d'augmenter le nombre de transistors par processeur et ainsi d'augmenter la puissance de calcul de ces derniers : on est passé d'une taille de 90 nm pour un transistor dans les années 2000 à une taille de 7 nm aujourd'hui¹. A force de réduire la taille des transistors, on s'approche inexorablement d'une limite physique (augmentation de la résistance, phénomènes quantiques émergents) et diminuer leur taille ne serait-ce que d'un atome est un challenge technologique et économique [Waldrop 2016]. La technologie CMOS atteint donc ses limites et il est nécessaire de passer à de nouvelles technologies afin de continuer à respecter la loi de Moore, mais aussi de développer de nouveaux paradigmes de programmation et de nouvelles architectures afin d'améliorer les performances des processeurs.

Actuellement les processeurs sont bâtis suivant une architecture de Von Neumann : chaque processeur peut être assimilé à une unité de traitement (ALU, *Arithmetic-Logic U*) gérant les calculs logiques, une unité de contrôle donnant les instructions du calcul et d'une unité mémoire dite « mémoire cache »², toutes ces unités sont interconnectées entre elles, donnant lieu à des transferts de données. La puissance d'un processeur ne se résume donc pas qu'à la puissance de son unité de traitement, mais aussi aux capacités des autres unités, en particulier celle

1. Il s'agit ici de la dernière génération de processeurs *Intel Meteor Lake*

2. Aujourd'hui ces mémoires sont de type SRAM (*Static Random Access Memory*) caractérisées par un fort débit d'information, mais avec une faible capacité de stockage. Généralement, un processeur dispose de trois types de mémoire cache SRAM : L1, L2 et L3 avec des débits (capacité de stockage) respectifs de 2 To/s (32ko), 1 To/s (1Mo) et 300 Go/s (14Mo) (performance du processeur Intel 7900X (<https://www.sissoftware.co.uk/2017/06/24/intel-core-i9-skl-x-review-and-benchmarks-cache-memory-performance/>))

de la mémoire. A quoi servirait une unité centrale capable de traiter plus de 10 To/s de données si on ne peut en transférer que 2 To/s ? Au début (à la fin) d'un calcul, les données sont transférées depuis (vers) d'autres dispositifs de mémoire situés dans l'ordinateur, soit pour une utilisation ultérieure dans un autre calcul (mémoire dite « vive »), soit pour la stocker définitivement (mémoire dite « morte »). On distingue deux types de mémoires, les mémoires dites « volatiles » (*i.e.* nécessitant d'être alimentées pour conserver l'information) ou à l'inverse, les mémoires « non-volatiles ». Les capacités de transfert et de stockage ont donc un impact direct sur les capacités de calculs d'un ordinateur et leur amélioration est tout autant nécessaire que celle des unités de calcul du processeur afin d'augmenter les performances d'un ordinateur : à quoi servirait un processeur capable de traiter plus de 2 To/s de données si on ne peut en transférer que 500 Go/s et en enregistrer que 1 Go ?

1.1.2 Spintronique

Le domaine de la « spintronique » regroupe la recherche et les applications utilisant le spin comme nouveau degré de liberté pour coder l'information ou transporter l'information. Plusieurs effets physiques ont été étudiés et utilisés dans l'industrie électronique.

La spintronique est un domaine très prometteur pour développer de nouveaux types de mémoires. Elle a déjà fait ses preuves en introduisant les mémoires non-volatiles MRAM (*Magnetoresistance Random Access Memory*) [Apalkov 2016] et STT-(M)RAM (*Spin Transfert Torque Magnetoresistance Random Access Memory*) [Chen 2010] comme mémoires vives et en montrant que le débit de ces STT-RAM pouvait être compétitif avec certaines mémoires caches des processeurs, tout en présentant une bien meilleure capacité de stockage [Jog 2012]. Les dispositifs de la spintronique permettraient de transcender l'architecture de Von Neumann en développant de nouveaux types de transistor traitant à la fois la partie logique et la partie mémoire, réduisant ainsi les transferts de données [Manipatruni 2019].

Magnétorésistance Géante

La spintronique a émergé dans les années 1990, après que le phénomène de magnétorésistance géante a été découvert à l'interface entre Fe(001) et Cr(001) en 1988 [Baibich 1988] [Binasch 1989]. La magnétorésistance est définie comme la variation de la résistance électrique en fonction d'un champ magnétique externe ou de l'aimantation des matériaux. On peut évaluer la magnétorésistance t_{MR} par la différence entre la résistance maximale R_{max} et minimale R_{min} , pondérée par R_{max} : $t_{MR} = \frac{R_{max} - R_{min}}{R_{max}}$. Les équipes de Fert [Baibich 1988] et Grunberg [Binasch 1989] ont mesuré un taux de magnétorésistance de 50% à l'interface conductrice Fe/Cr, largement supérieur aux valeurs de magnétorésistance des matériaux de l'époque (quelques %). Ici l'état de résistance maximale correspond à une aimantation parallèle entre le moment du fer et du chrome ($R_{max} = R_P$), tandis que l'état de résistance minimale correspond au cas où les deux aimantations sont antiparallèles entre elles ($R_{min} = R_{AP}$). Ce phénomène est appelé magnétorésistance géante ou GMR (*Giant MagnetoResistance*).

La magnétorésistance géante a permis l'élaboration de nouveaux types de capteur : les valves de spin. Elles sont composées d'une couche ferromagnétique d'aimantation fixe et d'une couche ferromagnétique avec une aimantation facilement retournable, séparées par une couche métallique non-magnétique. Ces capteurs ont été démocratisés à partir des années 2000 avec l'apparition de nouvelles têtes de lecture de disques durs qui ont permis d'augmenter considérablement (d'un facteur 100) leurs capacités de stockage de l'époque [Reig 2013]. Ces valves de spin sont aujourd'hui largement utilisées dans l'industrie automobile en tant que capteurs de vitesse et d'angles [Kapsner 2013]. La découverte de la magnétorésistance géante a de plus remis au goût du jour les effets de magnétorésistance tunnel (TMR, *Tunnel MagnetoResistance*) au travers des jonctions tunnels magnétiques ou MTJ (*Magnetic Tunnel Junction*) [Baraduc 2013].

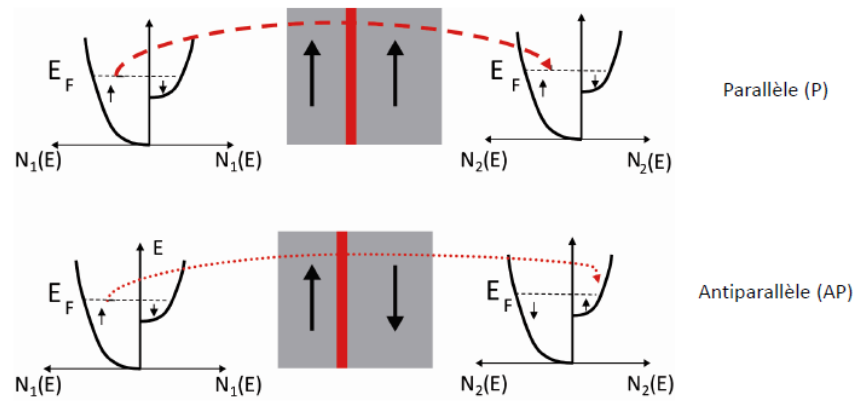


FIGURE 1.1 – Schéma explicatif du fonctionnement d'une jonction tunnel magnétique (MTJ). En considérant deux canaux de spin indépendants et en supposant qu'aucun retournement du spin n'est possible pendant le transport tunnel, la direction de spin correspondant à une densité d'états (DOS) élevée sera la même pour les deux électrodes en configuration parallèle. Dans le cas d'une configuration antiparallèle, la DOS élevée d'une électrode correspond à une DOS faible pour l'autre électrode, et inversement : la DOS faible fait alors office de paramètre limitant quelque soit la direction du spin considérée, augmentant ainsi la résistance tunnel. [Arras 2010]

Magnétorésistance tunnel

Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches ferromagnétiques séparées par une fine couche isolante généralement non-magnétique. La première couche magnétique (polariseur) agit comme un filtre de spin, un courant électrique parcourant cette couche se polarise en spin, puis traverse la couche isolante par effet tunnel jusqu'à la deuxième couche magnétique (analyseur). Le courant de spin et de charge subit une résistance différente lorsque l'aimantation de l'analyseur est parallèle (Résistance basse) ou antiparallèle (Résistance haute) au spin des électrons qui traversent par effet tunnel (voir figure 1.1).

En 1983, De Groot et al. [de Groot 1983] prédirent une TMR géante de plus de 1000% dans la tricoche Fe/MgO/Fe. Quelques années plus tard, Yuasa et ses associés mesurèrent expérimentalement une TMR de 200% à température ambiante pour ce même système [Yuasa 2004]. Ces forts taux de magnétorésistance dans les jonctions tunnel magnétiques ont permis entre autre l'élaboration d'un nouveau type de mémoire RAM, à savoir la mémoire non-volatile que nous avons évoquée précédemment, la MRAM. Les MRAM sont composées d'une jonction tunnel magnétique et de canaux de courant électrique adjacents à la jonction. La lecture du dispositif se fait en injectant un courant dans la MTJ et en mesurant sa résistance : une résistance faible (aimantations parallèles) correspond au bit 1, tandis qu'une résistance haute (aimantations antiparallèles) correspond au bit 0. L'écriture est gérée via l'intermédiaire d'un champ magnétique local produit par l'injection d'un courant électrique dans les circuits adjacents.

Les MRAM sont commercialisées depuis les années 2000 et présentent maintenant des caractéristiques compétitives avec les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory)³, avec une vitesse de lecture rapide (30 ns) associée à une grande endurance. Malheureusement à cause de l'utilisation d'un champ magnétique externe présentant une dispersion plus grande que les champs électriques, la capacité de stockage (32Mo⁴) est nettement inférieure à celle des DRAM. Une alternative possible à l'utilisation du champ magnétique est l'utilisation d'un autre phénomène physique : le transfert de spin par effet *torque* (STT).

Spin Transfer Torque

Le couple de transfert de spin ou *Spin Transfer Torque* (STT) est un phénomène physique qui a été prédit en 1996 par Slonczewski [Slonczewski 1996] et qui apparaît lorsqu'un courant de spin est injecté dans un matériau magnétique. Les moments angulaires du spin des électrons du courant électrique sont transférés aux moments magnétiques de spin des atomes du matériau, ce qui peut provoquer un retournement de l'aimantation de la couche magnétique si le courant de spin est suffisamment important, un schéma de principe est présenté dans la figure 1.2(a).

3. Les DRAM sont très présentes en tant que mémoires vives dans les ordinateurs du fait de leur rapidité de lecture/écriture et de leur grande capacité de stockage.

4. Cas du modèle de MRAM *MR5A16A* de Everspin (<https://www.everspin.com/family/mr5a16a?npath=258>).

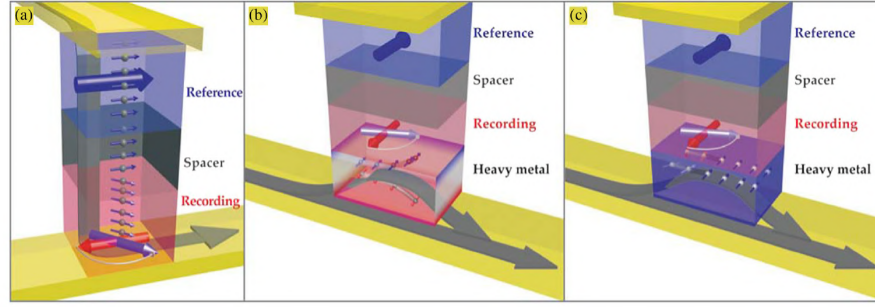


FIGURE 1.2 – Retournement de l'aimantation d'une électrode dans une jonction tunnel magnétique : (a) pour un effet *Spin Transfer Torque* (STT), pour un effet *Spin-Orbit Torque* (SOT) produit par l'effet (b) Hall de spin et (c) Rashba-Edelstein. [Manchon 2019]

Plusieurs industries de l'électronique comme Everspin ou Intel ont déjà mis en application ce phénomène physique aux MRAM, donnant lieu aux STT-(M)RAM. L'aimantation est retournée par effet STT en injectant un fort courant de charge dans la jonction tunnel magnétique qui se polarise alors en spin dans la couche magnétique fixe et retourne l'aimantation de la couche libre. Les STT-RAM ont permis d'améliorer les capacités de stockage des MRAM pouvant aller jusqu'à 1Go aujourd'hui⁵. Il a été montré que la vitesse de lecture et d'écriture des STT-RAM est compétitive par rapport aux mémoires caches SRAM des processeurs [Jog 2012]. Cependant, comme les canaux de lecture et d'écriture sont identiques, des erreurs peuvent être engendrées, réduisant les performances du système par rapport aux SRAM [Liu 2012]. En utilisant un autre phénomène physique pour manipuler l'aimantation, il est possible de séparer les canaux d'écriture et de lecture dans ce type de mémoire magnétique.

Spin-Orbit Torque

L'effet couple spin-orbite (*Spin-Orbit Torque*, SOT) est actuellement très étudié par la communauté scientifique et très prometteur pour l'élaboration de nouveaux modèles de SOT-MRAM [Liu 2012].

Dans des matériaux non magnétiques à fort couplage spin-orbite, il est possible d'engendrer un courant de spin via un effet Hall de spin (figure 1.2(b)) ou Rashba-Edelstein (figure 1.2(c)) en appliquant un champ électrique. La polarisation en spin ainsi créée (courant ou accumulation de spin) peut provoquer un effet *torque* sur l'aimantation d'une couche magnétique adjacente, il s'agit du *spin-orbit torque*. Un tel effet peut être utilisé pour créer de nouveaux types de MRAM : les SOT-MRAM. Ici, les canaux d'écriture et de lecture sont séparés permettant de corriger les problèmes liés aux STT-MRAM dans les mémoires caches des processeurs [Liu 2012]. Le canal de lecture correspond à la jonction tunnel magnétique comme pour les MRAM et les STT-RAM, tandis que le canal d'écriture se situe dans le matériau non-magnétique à fort couplage spin-orbite.

1.1.3 Spinorbitronique

Les couplages spin-orbite sont des couplages complexes, responsables de plusieurs phénomènes physiques tels que : les effets Hall de spin et Hall de spin quantique, les effets Rashba ou Dresselhaus, ou encore l'effet SOT [Manchon 2015]. Leur étude a permis de mettre en évidence de nouvelles classes de matériaux, comme les isolants topologiques et les matériaux de Dirac. L'ensemble de la recherche et des applications reposant sur les couplages spin-orbite forment un sous-domaine de la spintronique que l'on nomme spinorbitronique. L'étude des origines et des propriétés du couplage spin-orbite est fortement intéressante, car elle pourrait donner lieu au développement de plusieurs applications allant de la mémoire SOT-MRAM à de nouveaux types de transistors à effet de champs (Spin-FET).

Le dispositif spin-FET imaginé par Datta et Das en 1990 [Datta 1990], représenté dans la figure 1.3, est composée de deux composés ferromagnétiques, constituant la Source et le Drain, séparés par un matériau non-magnétique présentant un gaz 2D avec un fort couplage spin-orbite (Grille). Un courant de spin est injecté via la source ferromagnétique vers le gaz 2D, les spins subissent une précession via le couplage spin-orbite de la grille dont la force peut être modifiée via une tension de grille. Le système perçoit une résistance différente lorsque les spins sont parallèles ou antiparallèles à l'aimantation du drain [Heide 2006].

5. Cas du modèle de MRAM *EMD4E001G* de Everspin (<https://www.everspin.com/family/emd4e001g?npath=3557>)

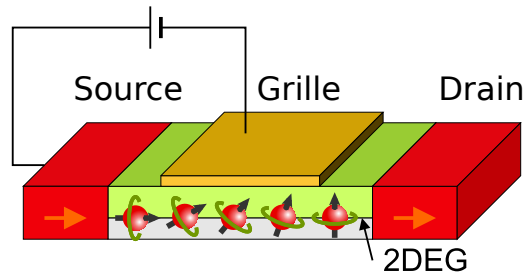


FIGURE 1.3 – Schéma du spin-FET de Datta-Das. La source (injecteur de spin) et le drain (détecteur de spin) en rouge sont deux ferromagnétiques dont l'aimantation est représentée par une flèche grasse. Le courant polarisé en spin traverse le matériau conducteur au travers du gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG), durant leur parcours les moments de spin des électrons précessent à cause des couplages spin-orbite du matériau conducteur. L'angle de précession dépend de la tension de grille appliquée sur le système [Heide 2006].

La société Intel et l'université de Berkeley ont collaboré ensemble afin de proposer le concept d'un nouveau type de dispositif logique avec une architecture différente des transistors actuels [Manipatruni 2019] et consommant moins d'énergie. Ce dispositif logique non-volatile dit « MESO » (*MagnetoElectric Spin-Orbit*) est représenté sur les figure 1.4(a) et (b) [Manipatruni 2019]. Il est composé d'un matériau avec un fort couplage magnétoélectrique qui permet de retourner l'aimantation de la couche ferromagnétique adjacente via un courant électrique. L'aimantation de la couche magnétique est lue grâce au couplage spin-orbite et aux conversions courant de spin vers charge engendrés par le matériau non-magnétique, via un effet Hall de spin ou Rashba-Edelstein que nous détaillerons dans la section 1.3. Le courant de sortie peut alors être injecté vers d'autres transistors MESO adjacents, permettant ainsi de faire des circuits logiques de type NAND ou NOR avec une consommation électrique prédite 30 fois inférieure aux circuits logiques à base de CMOS ainsi qu'une taille inférieure.

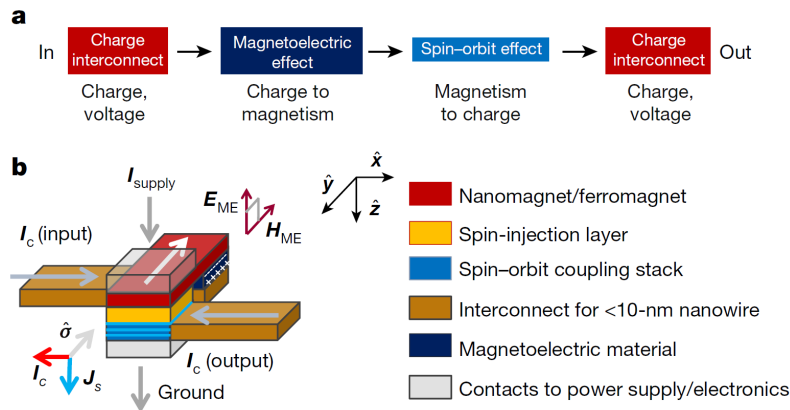


FIGURE 1.4 – Dispositif logique MESO (*MagnetoElectric Spin-Orbit*). (a) transduction du signal à travers le dispositif MESO. L'effet magnétoélectrique transforme le signal électrique en un signal magnétique, et le couplage spin-orbite transforme le signal magnétique en un signal électrique. (b) Schéma du dispositif MESO composé d'un matériau magnétoélectrique, d'une couche magnétique et d'un matériau non-magnétique présentant un effet Rashba-Edelstein. [Manipatruni 2019]

D'autres applications basées sur les effets issus de l'interaction spin-orbite peuvent être envisagées. Plusieurs études montrent par exemple que l'effet Hall anormal apparaissant dans les matériaux magnétiques peut être mesuré par effet tunnel avec un matériau non-magnétique présentant un fort couplage spin-orbite [Vedyayev 2013, Matos-Abiague 2015, Tao 2021].

Nous pouvons citer aussi l'élaboration d'un nouveau type de jonction tunnel similaire aux MTJ. Ce dispositif est composé d'une couche ferromagnétique, d'une barrière isolante ferroélectrique et d'un matériau conducteur non-magnétique. Le courant de spin injecté par le métal ferromagnétique vers la barrière isolante subit une sélection en fonction de l'orientation du spin de part le couplage spin-orbite dépendant de la polarisation électrique du matériau ferroélectrique. Les états de résistance du système codant l'information dépendent de l'orientation relative de l'aimantation de la couche ferromagnétique avec la polarisation de la barrière ferroélectrique [Gould 2004, Tao 2021].

Comme nous venons de l'expliquer, la prise en compte de l'interaction spin-orbite pourrait s'avérer essentielle pour réaliser différents dispositifs innovants. L'étude des couplages spin-orbite dans les matériaux est donc primordiale pour rendre ces applications viables du point de vue industriel. En effet, pour rendre de tels dispositifs

viables et compatibles vis à vis des technologies existantes, il est nécessaire de trouver des matériaux avec un fort couplage et présentant des caractéristiques particulières. La section suivante a pour objectif de présenter les origines connues des couplages spin-orbite, ainsi que les différentes formes de couplages pouvant entraîner des conversions spin-charge.

1.2 Couplages Spin-orbite

1.2.1 Couplages spin-orbite atomique

Le couplage spin-orbite peut être introduit comme une correction issue de la relativité restreinte dans un système faiblement relativiste. La relativité restreinte indique que si un électron e de charge q et de masse m_e se déplace à une vitesse $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m_e$ dans un potentiel électrique $U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})/q$ où $V(\mathbf{r})$ est l'énergie potentielle de l'électron, ce dernier va ressentir un champ magnétique $\mathbf{B}'$ relativiste correspondant à la transformation de Lorentz du champ électromagnétique, tel que :

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (1.1)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et $\mathbf{E} = -\nabla U(\mathbf{r}) = -\frac{1}{q} \nabla V(\mathbf{r})$. Pour un électron faiblement relativiste ($\frac{v^2}{c^2} \ll 1$), nous pouvons faire un développement à l'ordre 0 en $\frac{v^2}{c^2}$ de l'équation précédente :

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (1.2)$$

En remplaçant $\mathbf{E}$ par sa valeur $-\frac{1}{q} \nabla V(\mathbf{r})$, on obtient :

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{q} \mathbf{p} \times \nabla V(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Pour un système atomique, on peut considérer que le potentiel $V(\mathbf{r})$ est sphérique, ce qui se traduit par $V(\mathbf{r}) = V(r)$ et $\nabla V(\mathbf{r}) = \frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}$. On trouve alors :

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{q} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \mathbf{p} \times \mathbf{r} \quad (1.4)$$

En introduisant le moment angulaire $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ dans 1.4, on obtient :

$$\mathbf{B}' = \frac{1}{m_e c^2} \frac{1}{q} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \mathbf{L} \quad (1.5)$$

Interaction entre le moment de spin et le champ magnétique relativiste

Le moment magnétique de spin de l'électron $\mathbf{M}_S = \frac{-q\hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma}$ interagit avec ce champ magnétique relativiste, dont l'interaction H_{SO} est donnée par la relation suivante :

$$H_{SO} = -\mathbf{M}_S \cdot \mathbf{B}' = \frac{q\hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}' \quad (1.6)$$

En injectant l'expression 1.3 de $\mathbf{B}'$ dans 1.6, on obtient :

$$H_{SO} = -\frac{\hbar}{2(m_e c)^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V(r)) \quad (1.7)$$

qui par permutation cyclique du produit $\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V(r))$ peut s'écrire aussi sous la forme :

$$H_{SO} = -\frac{\hbar}{2(m_e c)^2} \nabla V(r) \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{p}) \quad (1.8)$$

Afin d'obtenir l'expression de la perturbation spin-orbite pour un système atomique, il faut injecter l'expression 1.5 de $\mathbf{B}'$ dans 1.6. On obtient :

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2(m_e c)^2} \frac{1}{q} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \quad (1.9)$$

Cette interaction lie directement le moment de spin de l'électron avec son moment angulaire, d'où le nom d'interaction spin-orbite. On observe qu'au voisinage de 0 (centre de l'atome), le terme $\frac{\partial V(r)}{\partial r}$ diverge et cette interaction ne peut plus être calculée. Lenthe et al [Lenthe 1993] proposèrent de corriger le développement fait à l'équation 1.1 en introduisant dans l'équation 1.8 un terme $K(r) = \left(1 - \frac{V(r)}{2m_e c^2}\right)^{-2}$, tel que [Steiner 2016] :

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2(m_e c)^2} \frac{K(r)}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \quad (1.10)$$

On s'attend à ce que l'ordre de grandeur de l'interaction dipolaire soit petit devant celui de l'Hamiltonien d'un système atomique [Cohen-Tannoudji 2018], permettant ainsi de traiter cette interaction comme une perturbation.

1.2.2 Couplages spin-orbite dans les solides

Pour l'étude des solides, il peut être intéressant de faire apparaître le vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ dans l'expression 1.8 :

$$H_{SO} = -\frac{\hbar}{2(m_e c)^2} \nabla V(r) \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}) \quad (1.11)$$

En faisant apparaître $\mathbf{k}$ dans l'expression 1.6 et 1.7, on peut montrer que le couplage spin-orbite revient à calculer le moment de spin et un vecteur affilié au champ magnétique effectif agissant dans la zone de Brillouin :

$$H_{SO} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) \quad (1.12)$$

$$\text{Avec } \boldsymbol{\Omega} = \frac{\hbar}{2(m_e c)^2} \mathbf{B}(\mathbf{k}).$$

Une autre formulation possible de l'interaction spin-orbite dans les solides consiste à supposer que $\frac{K(r)}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r}$ décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne d'un noyau atomique, ainsi l'interaction spin-orbite peut être considérée uniquement près des noyaux atomiques [Steiner 2016]. On peut alors écrire l'interaction spin-orbite d'un cristal comme étant la somme des interactions spin-orbite monoatomiques (équation 1.10) des atomes I à la position $\mathbf{R}_I$:

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{2(m_e c)^2} \sum_I \frac{K_I(r_I)}{r_I} \frac{dV_I(r_I)}{dr_I} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L}_I \quad (1.13)$$

avec le moment angulaire $\mathbf{L}_I = \mathbf{r}_I \times \mathbf{p}$ avec $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$. $V_I(r_I)$ qui est la partie sphérique du potentiel atomique de l'atome I .

Une autre approche pour traiter les couplages spin-orbite est d'utiliser des arguments de symétrie, comme nous le verrons dans les sections suivantes.

Théorème de Kramers et symétrie d'inversion dans le temps

Le théorème de Kramers [Kramers 1929] stipule qu'en présence de la symétrie d'inversion dans le temps, chaque fonction d'onde du système est au moins deux fois dégénérées si la fonction est associée à des particules de spin demi-entier.

Nous pouvons adapter ce théorème à l'étude de la structure électronique (électrons de spin 1/2) d'un système cristallin. En présence de la symétrie d'inversion dans le temps, les énergies $\varepsilon_{n,\sigma}(\mathbf{k})$ associées aux fonctions d'onde $\varphi_{n,\sigma,\mathbf{k}}$ respectent donc la relation suivante (où n est le numéro de la bande, $\sigma = \pm$ est l'état de spin et $\mathbf{k}$ son vecteur d'onde) :

$$\varepsilon_{n,+}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n,-}(-\mathbf{k}) \quad (1.14)$$

Autrement dit, dans une structure de bandes, la symétrie d'inversion du temps (présente dans les matériaux non-magnétiques) impose que l'énergie d'une bande corresponde à celle du spin de direction opposée. Au point $\mathbf{k} = 0$, les deux états de spin $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont dégénérés. Une telle structure de bandes respectant la relation de Kramers 1.14 est représentée par la figure 1.5.

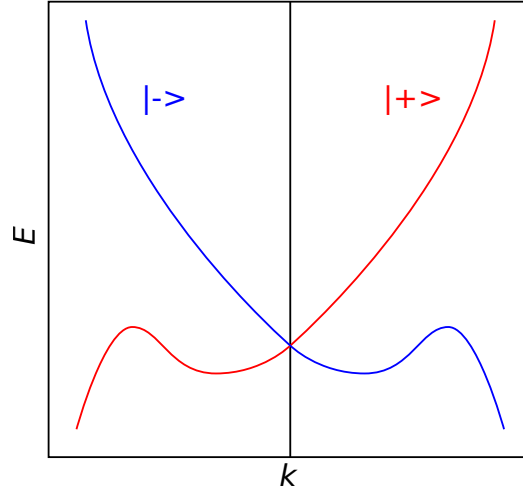


FIGURE 1.5 – Exemple d’une structure de bandes respectant la relation de Kramers, les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont respectivement représentés par les courbes rouge et bleue. En $k = 0$, les bandes sont dégénérées.

Considérons maintenant la symétrie d’inversion dans l’espace, qui impose la relation suivante :

$$\varepsilon_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n,\sigma}(-\mathbf{k}) \quad (1.15)$$

En combinant 1.14 et 1.15, on en déduit que

$$\varepsilon_{n,+}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n,-}(\mathbf{k}) \quad (1.16)$$

Les bandes sont donc doublement dégénérées avec la bande de spin opposé pour n’importe quel vecteur d’onde. Autrement dit, l’énergie d’une bande est indépendante du signe du vecteur d’onde.

Ces relations montrent quelques résultats importants : 1) Contrairement à ce que l’on pourrait penser naïvement, il est possible d’avoir une levée de dégénérescence en spin même pour des matériaux non magnétiques si les relations ne sont pas respectées. 2) Seuls les matériaux présentant une symétrie d’inversion dans le temps et dans l’espace ont des états de spin dégénérés pour n’importe quel vecteur d’onde.

La présence ou non de ces symétries a donc une forte incidence sur la relation entre le spin et le vecteur d’onde $\mathbf{k}$ qui décrit le couplage spin-orbite dans les matériaux (équation 1.11). Nous allons introduire dans la suite de cette section les formes de couplages spin-orbite les plus connus dans les systèmes non-magnétiques en introduisant les effets Dresselhaus et Rashba avant de faire une description plus générale des couplages spin-orbite.

1.2.3 Couplages spin-orbite Dresselhaus et Rashba

L’importance des couplages spin-orbite dans la structure électronique des cristaux est apparue à partir des années 1950 avec les travaux de Adams en 1953 [Adams 1953] dans lesquels l’hypothèse est émise que les couplages spin-orbite devraient lever la dégénérescence des niveaux p dans des cristaux adoptant la structure diamant. L’année suivante, Elliott [Elliott 1954] appuya cette hypothèse en utilisant la théorie des groupes et montra que dans les matériaux présentant une symétrie d’inversion dans l’espace et dans le temps, on peut s’attendre à une levée de dégénérescence des bandes de symétries compatibles (*i.e.* : p , d , t_{2g} , e_g ou autres), cependant ces bandes doivent toujours respecter la relation 1.16 et rester dégénérées pour les 2 états de spin.

En 1955, Dresselhaus [Dresselhaus 1955] étudia les couplages spin-orbite dans le semi-conducteur non magnétique InSb, associé au groupe d’espace $F4 - 3m$. Il démontra que la levée de dégénérescence en spin est due à l’absence de la symétrie d’inversion spatiale dans $F4 - 3m$. En utilisant le théorème de Kramers, il montra dans un premier temps que l’on pouvait s’attendre à une levée de dégénérescence en spin en parcourant la zone de Brillouin malgré que le système soit non magnétique (relation 1.14). Il confirma cette hypothèse en utilisant la théorie des groupes, et détermina une perturbation spin-orbite à l’ordre 3 en $\mathbf{k}$ responsable de la levée de dégénérescence de la forme :⁶

$$H_{SOC,D,3D} = \alpha_D [\sigma_x k_x (k_y^2 - k_z^2) + \sigma_y k_y (k_z^2 - k_x^2) + \sigma_z k_z (k_x^2 - k_y^2)] \quad (1.17)$$

Cette perturbation est connue de nos jours comme l’effet Dresselhaus (3D), communément associée aux cristaux massifs dits BIA (« *Bulk Inversion Asymmetry* ») qui ne présentent pas de symétrie d’inversion.⁷ Cet effet traduit

6. Sous la forme 1.12, on a $\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) = \alpha_D (k_x (k_y^2 - k_z^2), k_y (k_z^2 - k_x^2), k_z (k_x^2 - k_y^2))$

7. Cependant, les couplages spin-orbite dans les systèmes BIA ne sont pas tous de la forme de l’équation 1.17. En effet, nous pouvons voir apparaître d’autres formes telles que celle de l’effet Rashba-Sheka (équation 1.19), voire d’autres formes plus complexes.

la variation de la différence d'énergie $\Delta E_{\pm} = E_{+} - E_{-}$ entre deux états de spin ($\pm$) d'une bande n , dépendante du vecteur d'onde. La force de ce couplage spin-orbite est donnée dans la valeur de la constante de Dresselhaus α_D . Nous pouvons noter que les deux états sont dégénérés au point $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ et la levée de dégénérescence survient uniquement lorsque l'on s'éloigne de ce point.

Dans la limite des systèmes quasi-2D (surface, interface), la perturbation 1.17 peut-être approximée par un terme linéaire donnant lieu à l'effet Dresselhaus 2D [Dyakonov 2008b]⁸ :

$$H_{SOC,D,2D} = \alpha_D (\sigma_x k_x - \sigma_y k_y) \quad (1.18)$$

Quelques années après l'étude de Dresselhaus, Rashba et Sheka [Rashba 1959, Bihlmayer 2015] entreprirent une étude similaire sur les semiconducteurs de structure wurtzite (correspondant au groupe d'espace $P6_3mc$) et trouvèrent l'expression suivante pour la perturbation du couplage spin-orbite. Nous assimilons cette expression à l'effet Rashba-Sheka (ou Rashba 3D)⁹ :

$$H_{SOC,RS} = \alpha_R (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) + \beta_R (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) k_z^2 \quad (1.19)$$

avec α_R et β_R deux constantes représentant la force du couplage spin-orbite.

Quelques années plus tard Bychkov et Rashba [Bychkov 1984] montrèrent que le premier terme de cette relation permet de décrire correctement le couplage spin-orbite intervenant dans certains systèmes 2D de symétrie C_{4v} , D_{2d} ou D_4 , le couplage spin-orbite dans ces systèmes est¹⁰ :

$$H_{SOC,BR} = \alpha_R (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) \quad (1.20)$$

Dans la communauté scientifique, ce couplage spin-orbite est appelé effet Rashba ou effet Bychkov-Rashba. On l'associe communément aux effets spin-orbite dans les surfaces ne présentant pas de symétrie d'inversion : SIA pour « *Surface Inversion Asymmetry* ». ¹¹ Dans la suite de cette thèse, nous appellerons effet Bychkov-Rashba, les couplages spin-orbite apparaissant dans des systèmes 2D et/ou ceux dont la forme de l'Hamiltonien correspond à l'équation 1.20.

1.2.4 Effets des couplages spin-orbite sur la structure de bandes

Dans cette section, nous allons présenter les effets des couplages spin-orbite sur la dispersion en énergie des bandes et nous allons introduire la notion de texture de spin qui permet de représenter l'orientation des moments magnétiques de spin en fonction du vecteur d'onde.

L'hamiltonien H du système (dimension $2 \times N$ bandes) avec couplages spin-orbite est obtenu en sommant l'Hamiltonien sans couplage H_0 (dimension N bandes) à la perturbation spin-orbite H_{SOC} (dimension 2) :

$$H = H_0 + H_{SOC} \quad (1.21)$$

Les fonctions propres de H sont les fonctions d'onde $|\varphi_{n,\sigma,\mathbf{k}}\rangle$ d'une énergie $\varepsilon_{n,\sigma}(\mathbf{k})$, où n est le numéro de la bande dans H_0 ($n \leq N$) et $\sigma = \pm$ est le moment magnétique de spin.

On définit la différence d'énergie entre deux états de spin $\sigma = |\pm\rangle$ d'une bande n par :

$$\Delta\varepsilon_{n,\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{n,+}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n,-}(\mathbf{k}) \quad (1.22)$$

Le moment magnétique de spin est défini par

$$\mathbf{m}_{n,\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\mu_B}{2} \langle \varphi_{n,\sigma,\mathbf{k}} | \boldsymbol{\sigma} | \varphi_{n,\sigma,\mathbf{k}} \rangle \quad (1.23)$$

Avec $\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m_e}$ le magnéton de Bohr et $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

On appelle texture de spin, la représentation graphique $\mathbf{m}_{n,\pm}(\mathbf{k})$ suivant les trois dimensions de dans la première zone de Brillouin. La texture de spin permet d'avoir une représentation visuelle de l'organisation des spins dans

8. Sous la forme 1.12, on a $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) = \alpha_D (k_x, -k_y, 0)$

9. Sous la forme 1.12, on a $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) = (\alpha_R k_y + \beta_R k_y \times k_z^2, -\alpha_R k_x - \beta_R k_x \times k_z^2, 0)$

10. Sous la forme 1.12, on a $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) = (-k_y, k_x, 0)$

11. Cependant, les couplages spin-orbite dans un système SIA peuvent être d'une autre forme que celle de l'effet Bychkov-Rashba, qui n'apparaît que pour les systèmes SIA présentant une symétrie C_{4v} , D_{2d} ou D_4 (et ne faisant interagir que 2 bandes de spins opposés). En effet, on peut trouver des couplages de la forme Dresselhaus 2D (équation 1.19) ou d'autres formes plus complexes.

le matériau (les figures 1.7(a), (b) et (c) donnent un exemple de textures de spin pour les effets Bychkov-Rashba, Dresselhaus 2D et pour une texture de spin persistant). Elle est en particulier utile pour comprendre les conversions spin-charge dans les matériaux, comme nous le verrons dans la section 1.3.

Nous pouvons noter que les équations 1.22 et 1.23 doivent respecter la relation de Kramers (équation 1.14), ce qui se traduit par $\Delta E_{n,\pm}(0) = 0$ et $\mathbf{m}_{n,\pm}$ non défini en 0, autrement dit les deux états de spin sont dégénérés en $\mathbf{k} = 0$. Il est important de noter que l'intégrale de $\mathbf{m}_{n,\pm}$ dans la zone de Brillouin est égale à 0 ($\int \mathbf{m}_{n,\pm}(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} = 0$) puisque nous avons un matériau non-magnétique.

Dans le cadre d'un hamiltonien à deux bandes représentant les deux états de spin, la détermination de la différence d'énergie et de la texture de spin revient à diagonaliser uniquement l'hamiltonien H_{SOC} (en effet, dans ce cas H_0 est égale à $E_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{I}_2$) où $\mathbf{I}_2$ est la matrice unité de dimension 2).¹²

Exemples

Prenons le cas des effets Bychkov-Rashba et Dresselhaus 2D dont les perturbations spin-orbite sont données par les relations 1.27 pour l'effet Bychkov-Rashba et 1.18 pour l'effet Dresselhaus 2D. La diagonalisation de ces deux équations renvoie la différence d'énergie suivante :

$$\Delta \varepsilon_{n,\pm}(\mathbf{k}) = 2\alpha k \quad (1.25)$$

où $\alpha = \alpha_R$ ou α_D . Cette équation montre que les effets Bychkov-Rashba et Dresselhaus 2D possèdent la même différence d'énergie : linéaire et isotrope en $\mathbf{k}$. Si la perturbation spin-orbite s'applique sur une bande parabolique $E_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + E_n(0)$, alors l'énergie de la bande avec couplage spin-orbite est modifiée selon l'équation suivante :

$$\varepsilon_{n,\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \pm \alpha k + \varepsilon_n(0) \quad (1.26)$$

La structure de bandes correspondante est donnée par la figure 1.6 :

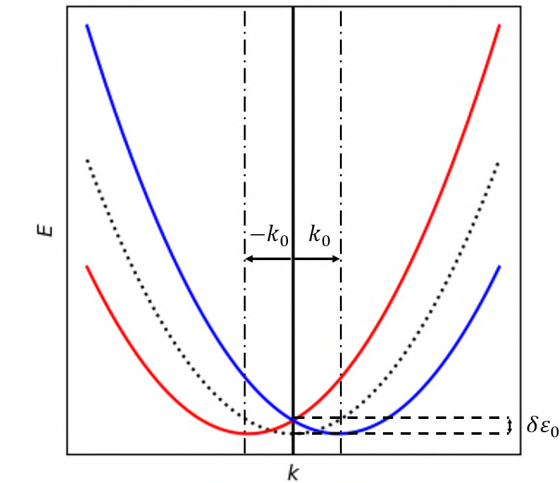


FIGURE 1.6 – Levée de dégénérescence provoquée par l'effet Bychkov-Rashba ou Dresselhaus 2D sur une bande parabolique. Les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont respectivement représentés par les courbes rouge et bleue. La bande parabolique non perturbée est représentée en pointillés noirs.

Il est intéressant de noter que l'équation 1.26 peut s'écrire de la manière suivante :

$$\varepsilon_{n,\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k \pm k_0)^2 + \delta \varepsilon_0 + \varepsilon_n(0) \quad (1.27)$$

Avec $k_0 = \frac{\alpha m_e}{\hbar^2}$ et $\delta \varepsilon_0 = \frac{\alpha^2 m_e}{2\hbar^2}$. L'équation 1.27 permet de voir que les effets Bychkov-Rashba et Dresselhaus 2D agissent comme une levée de dégénérescence suivant l'axe k de la bande parabolique $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. Autrement dit, les bandes

¹² L'approximation d'un système à deux bandes est suffisante dans la plupart des cas, en particulier pour des bandes isolées. Cependant, cette approximation peut se révéler insuffisante au niveau des croisements de bandes. Dans ces systèmes, il est nécessaire de traiter les interactions entre les bandes, donnant un hamiltonien de dimension supérieure à 2 [Khalsa 2013, Zhong 2013, Shanavas 2016, Djani 2019, Zhao 2020a].

de spin opposé se « décalent » de façon rigide de $\mathbf{k}_0$ et dans des directions opposées. Plus le couplage spin-orbite est important, plus la distance entre les positions du minimum des bandes est importante. On peut d'ailleurs montrer que $\alpha = \frac{2\delta\varepsilon_0}{k_0}$.

Bien qu'elles présentent la même dispersion en énergie, les effets Bychkov-Rashba et Dresselhaus 2D se distinguent par leur texture de spin. En effet, le moment magnétique de l'effet Bychkov-Rashba $\mathbf{m}_{R,n,\pm}(\mathbf{k})$ est défini par l'équation 1.28, tandis que celui de l'effet Dresselhaus $\mathbf{m}_{D,n,\pm}(\mathbf{k})$ est défini par 1.29 :

$$\mathbf{m}_{BR,n,\pm}(\mathbf{k}) = \pm \frac{\mu_B}{2} \begin{pmatrix} k_y/k_{\parallel} \\ -k_x/k_{\parallel} \\ 0 \end{pmatrix} = \pm \frac{\mu_B}{2} \begin{pmatrix} \sin \theta \\ -\cos \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

$$\mathbf{m}_{D,n,\pm}(\mathbf{k}) = \pm \frac{\mu_B}{2} \begin{pmatrix} k_x/k_{\parallel} \\ -k_y/k_{\parallel} \\ 0 \end{pmatrix} = \pm \frac{\mu_B}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

Avec $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ et $\theta = \arctan \frac{k_y}{k_x}$

Les textures de spin correspondantes sont représentées par les figures 1.7 (a) pour l'effet Bychkov-Rashba et (b) pour l'effet Dresselhaus 2D.

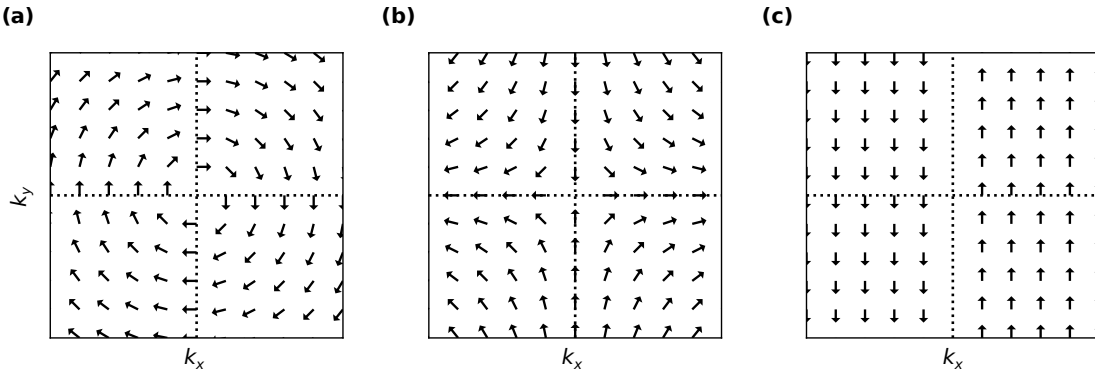


FIGURE 1.7 – Texture de spin d'un couplage spin-orbite type (a) Bychkov-Rashba, (b) Dresselhaus 2D et (c) persistant. Les flèches représentent la direction du moment magnétique suivant les axes k_x et k_y pour un état de spin.

Les équations 1.28 et 1.29 montrent que l'orientation des spins par les couplages spin-orbite de type Bychkov-Rashba ou Dresselhaus 2D ne dépend pas de la force du couplage α_R ou α_D , qui interviennent uniquement pour la différence d'énergie entre les deux états de spin.

Nous pouvons présenter une troisième forme de texture de spin, très intéressantes pour diverses propriétés de transport (voir section 1.3) et qui peut être obtenue pour certains groupes d'espace d'un cristal et groupes ponctuels d'un point de haute symétrie. Il s'agit des textures de spin dites « persistant » ou PST (*Persistent Spin Texture*). Dans les systèmes présentant ces textures, l'orientation du spin dépend uniquement du signe d'une des composantes du vecteur d'onde, comme représenté sur la figure 1.7(c). Le moment magnétique de spin vaut dans ce cas :

$$\mathbf{m}_{PST,n,\pm}(\mathbf{k}) = \pm \frac{\mu_B}{2} \frac{k_i}{|k_i|} \mathbf{e}_i \quad (1.30)$$

où $i = x, y, z$.

Matériaux présentant des effets Dresselhaus 2D et Bychkov-Rashba

Plusieurs matériaux peuvent présenter des effets Rashba ou Dresselhaus. Le tableau 1.1 donne une liste non exhaustive de ces matériaux avec la force du couplage Rashba ou Dresselhaus correspondant.

Système	Groupe d'espace	point HS	α_R (eV.Å)	α_D (eV.Å)	Publication
GeTe	160 (R3m)	Z	4.949	-	[Mera Acosta 2020]
KSnSb	186 (P-6c2)	Γ	3.862	-	[Mera Acosta 2020]
Bi ₂ CO ₅	44 (Imm2)	Z	3.232	-	[Mera Acosta 2020]
KSnAs	186 (P-6c2)	Γ	3.079	-	[Mera Acosta 2020]
TiIO ₃	160 (R3m)	Z	2.184	-	[Mera Acosta 2020]
HfO ₂	- (Pca2 ₁)	T	-	0.578	[Tao 2017]
AlAs	216 (F43m)	Γ	-	0.011	[Mishra 2005]
GaP	216 (F43m)	Γ	-	0.072	[Mishra 2005]
BiAlO ₃	161 (R3c)	M	0.12	0.041	[da Silveira 2016a]
(FA)SnI ₃	38 (Amm2)	X	0.003	1.190	[Stroppa 2014]

TABLE 1.1 – Valeur des paramètres Rashba α_R et Dresselhaus α_D de plusieurs systèmes. Le groupe d'espace de chaque système ainsi que le point de Haute Symétrie (HS) où le couplage a été évalué sont indiqués.

Importance de la symétrie du système dans les couplages spin-orbite

Comme nous venons de le voir, l'expression du couplage spin-orbite dépend fortement du groupe d'espace (et donc des symétries) du système étudié. En particulier, il est possible d'obtenir plusieurs types de variation de la différence d'énergie en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ (équation 1.22) et plusieurs formes de textures de spin en fonction du groupe d'espace. Entre autres, on peut trouver des variations isotropes et linéaires en $\mathbf{k}$ comme pour les effets Dresselhaus et Bychkov-Rashba [Dyakonov 2008b, Rashba 1959], ou une levée de dégénérescence unidirectionnelle avec une texture de spin persistant [Tao 2018, Zhao 2020b].

Plusieurs méthodes existent pour déterminer l'expression de cette perturbation spin-orbite. Les deux méthodes les plus répandues sont la méthode des invariants et la méthode $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ qui utilisent toutes les deux la théorie des groupes. Dans le premier cas nous cherchons à déterminer tous les termes invariants par application de toutes les symétries du système [Luttinger 1956, Bir 1974, YU 2010] (nous parlerons plus en détail de cette méthode dans la section 2.4). Dans l'autre méthode, nous cherchons les interactions entre bandes permises par les symétries avec une perturbation proportionnelle à $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [Dresselhaus 2007, Winkler 2003, YU 2010] (le traitement de ces interactions est similaire à celui des règles de sélection des transitions optiques). Nous pouvons citer l'utilisation plus marginale de modèles de liaisons fortes afin de déterminer une expression analytique du couplage spin-orbite [Shanavas 2016, Djani 2019].

1.3 Conversions spin-charge

Les couplages spin-orbite peuvent permettre de convertir un courant de charge en un courant de spin pur et/ou une accumulation de spin en surface/interface. On explique ces conversions en introduisant les effets Hall de spin [Hirsch 1999] et Rashba-Edelstein [Ivchenko 1978] pour les conversions charge vers spin (schématisées dans la figure 1.8 [Manchon 2019]) et les effets Hall de spin inverse et galvanique de spin pour les conversions spin vers charge.

Nous allons introduire dans cette section les concepts de ces différents effets afin de comprendre l'origine des conversions spin-charge.

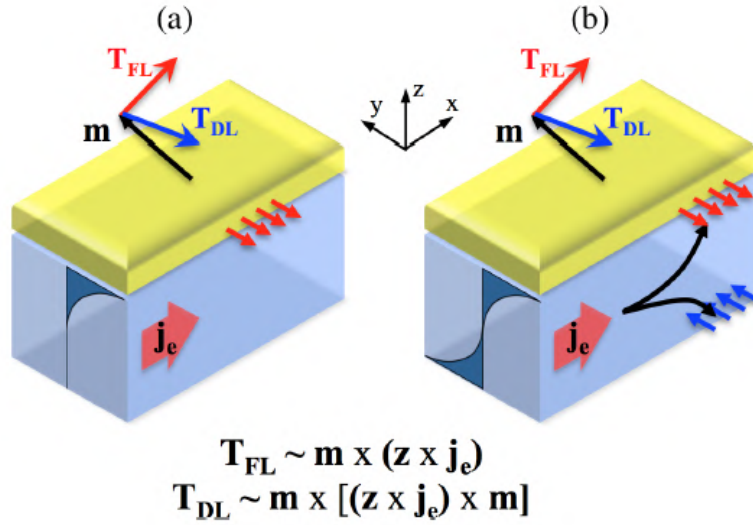


FIGURE 1.8 – Schéma des deux modèles de conversion charge vers spin dans un matériau non magnétique : (a) Effet Rashba-Edelstein. (b) Effet Hall de spin. Les flèches rouges et bleues représentent la densité de spin *up* ($|+\rangle$) et *down* ($|-\rangle$) qui s'accumulent aux niveaux des surfaces/interfaces, la distribution spatiale de cette densité est représentée par la courbe bleue située sur le côté du matériau. Les flèches en gras rouges et bleues situées au dessus du matériau représentent les effets de couple *field-like* et *damping-like* provoqués par l'effet couple spin-orbite (*spin-orbit torque*) à l'interface d'un matériau magnétique. Image provenant de [Manchon 2019]

1.3.1 Effet Hall de spin

Comme nous l'avons dit dans la section 1.2.1, les électrons perçoivent un champ magnétique relativiste $\mathbf{B}' \propto \mathbf{v} \times \mathbf{E}$ qui interagit avec les moments de spin des électrons par effet Zeeman. Comme $\mathbf{B}'$ n'est pas constant dans l'espace, on s'attend à une force $\mathbf{F}_Z \propto \nabla (\mathbf{B}' \cdot \boldsymbol{\sigma})$ dérivée de l'effet Zeeman. Cette force engendre alors une déviation des courants de charge $\mathbf{j}^c$ en fonction des moments de spin des électrons. Si on considère un courant de charge dans la direction x et polarisé en spin suivant z : $\mathbf{j}^c = j_x^c \mathbf{e}_x$, ce dernier subira une déviation opposée pour les deux états de spin des électrons [Dyakonov 2008c] suivant $\mathbf{e}_y$:

$$j_y^{c,\pm} \propto \mp j_x^{c,\pm} \quad (1.31)$$

où $j^{c,\pm}$ représentent les courants de charge polarisés suivant les états $|\pm\rangle$. On peut faire l'analogie entre ce phénomène et l'effet Magnus [Dyakonov 2008c], où une balle en rotation se déplaçant dans un fluide voit sa trajectoire déviée en fonction de son moment angulaire. En introduisant le courant de charge $\mathbf{j}^c = \mathbf{j}^{c,+} + \mathbf{j}^{c,-}$ et le courant de spin pur représenté par le tenseur $j_{i,z}^\sigma = j_i^{c,+} - j_i^{c,-}$. On obtient les relations suivantes :

$$j_y^c = -\gamma j_{xz}^\sigma \quad (1.32a)$$

$$j_{yz}^\sigma = -\gamma j_x^c \quad (1.32b)$$

Ces équations peuvent être généralisées pour n'importe quelle orientation du courant électrique et de spin :

$$j_i^c = \gamma \epsilon_{ijk} j_{jk}^\sigma \quad (1.33a)$$

$$j_{ij}^\sigma = -\gamma \epsilon_{ijk} j_k^c \quad (1.33b)$$

γ est une constante correspondant à la force du couplage spin-orbite, les ϵ_{ijk} sont les coefficients de Levi-Civita définis par :

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{si } ijk = xyz, yzx, zxy \\ -1 & \text{si } ijk = zyx, xzy, yxz \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.34)$$

Pour un système non-magnétique, ces conversions correspondent à l'effet Hall de spin [Hirsch 1999],¹³ où un courant de charge est converti en un courant de spin pur. Le phénomène inverse est également possible, à savoir convertir un courant de spin en courant de charge (effet Hall de spin inverse). L'origine de la force des couplages spin-orbite

13. Pour un système magnétique, cet effet est un des mécanismes de l'effet Hall anormal.

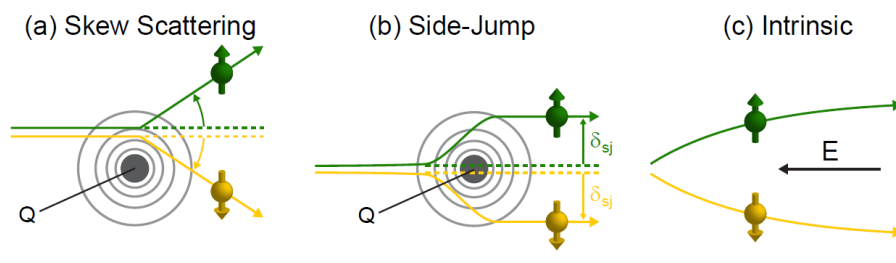


FIGURE 1.9 – Schéma de principe des trois mécanismes responsables de l'effet Hall de spin : (a) Diffusion de Mott (*skew-scattering* ou *Asymmetric scattering*), (b) Mécanisme dit *side-jump* et (c) Mécanisme intrinsèque. Image provenant de [Czeschka 2011]

dans l'effet Hall de spin peut être assimilée à plusieurs mécanismes dit « extrinsèques » ou « intrinsèques ». Les phénomènes extrinsèques correspondent aux diffusions par une impureté (exemple : déformation de la maille ou dopage par un atome lourd), elles correspondent aux diffusions de Mott (*skew scattering*) [Mott 1965, Abakumov 1972] et *side-jump* [Berger 1970]. Les mécanismes intrinsèques [Karplus 1954] proviennent de la structure de bandes du matériaux et sont déterminés en utilisant le formalisme des phases de Berry. Un schéma représentatif de ces mécanismes extrinsèques et intrinsèques, que nous allons décrire par la suite, est donné dans la figure 1.9 [Czeschka 2011].

Diffusion de Mott :

Cette diffusion aussi appelée *skew scattering* ou diffusion asymétrique apparaît lorsque un faisceau d'électron entre dans le champ de Coulomb d'une impureté correspondant à une forte variation du champ électrique (si l'impureté est un atome lourd par exemple). L'interaction entre l'impureté et les électrons donne lieu à un fort champ magnétique effectif et donc à une grande force de Zeeman. La diffusion engendre une déviation du faisceau d'électrons dépendante du spin [Mott 1965, Abakumov 1972]. Un schéma représentatif de la diffusion de Mott est donné dans la figure 1.9(a) [Czeschka 2011].

Mécanisme *Side-jump* :

En plus de la diffusion asymétrique de Mott, Berger [Berger 1970] a montré qu'un autre phénomène intervient lors de la collision entre un électron et une impureté, il s'agit du mécanisme dit *side-jump*. Ce phénomène se caractérise par un saut latéral (*side-jump*) dépendant du spin du paquet d'ondes électroniques lorsque ce dernier entre en collision avec une impureté. Un schéma du mécanisme *side-jump* est donné dans la figure 1.9(b) [Czeschka 2011].

Mécanisme intrinsèque et phases de Berry :

Les mécanismes intrinsèques reposent sur la structure de bandes et les levées de dégénérescence en spin provoquées par l'absence de la symétrie d'inversion, comme nous les avons décrits dans la section 1.2.2. Karplus et Luttinger [Karplus 1954] ont exprimé ces mécanismes au travers du formalisme des phases de Berry, afin d'expliquer le phénomène d'effet Hall anormal. En utilisant une approche Boltzmann semi-classique, Murakami *et al.* [Murakami 2003] ont déterminé la vitesse $\mathbf{v}_n$ d'un électron de l'état n par la relation suivante [Murakami 2006, Sinitsyn 2007] :

$$\mathbf{v}_n = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) - e\mathbf{E} \times \Omega_n(\mathbf{k}) \quad (1.35)$$

où $\Omega_n(\mathbf{k})$ est la courbure de Berry définie par :

$$\Omega_n(\mathbf{k}) = -\nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \quad (1.36)$$

avec $\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = \langle n, \mathbf{k} | \nabla_{\mathbf{k}} | n, \mathbf{k} \rangle$ la connexion de Berry.¹⁴ Le terme $-e\mathbf{E} \times \Omega_n(\mathbf{k})$ représente l'effet de la phase de Berry qui induit un mouvement opposé pour les deux états de spin et dans la direction perpendiculaire au courant électrique, engendrant ainsi un courant de spin pur. En faisant la comparaison avec l'effet Zeeman, on peut assimiler la courbure de Berry à un champ magnétique effectif dans l'espace des $\mathbf{k}$ et la connexion au vecteur potentiel de ce champ.

14. La phase de Berry est définie par l'intégrale de $\mathbf{A}_n$ dans la zone de Brillouin [Vanderbilt 2018]. La phase, la courbure et la connexion de Berry permettent de déterminer plusieurs propriétés des matériaux tel que la ferroélectricité [Resta 1994] ou des propriétés de transport [Marzari 1997].

Observations expérimentales

Les premières mesures de l'effet Hall de spin remontent aux années 2000, soit plus de 40 années après les premiers papiers théoriques prédisant cet effet. Si les mesures expérimentales sont arrivées si tardivement, c'est à cause de la difficulté de mesurer des courants de spin pur. En 2004, Kato et al. [Kato 2004] ont pu mesurer l'effet Hall de spin dans des couches minces de GaAs et InGaAs en mesurant optiquement l'accumulation de spin aux niveaux des surfaces du matériau en utilisant l'effet Kerr-Faraday. Ils ont envoyé un faisceau lumineux polarisé linéairement. Lorsque ce rayon est réfléchi par une des surfaces, l'angle de polarisation tourne en fonction de la polarisation en spin du milieu, comme le montre la figure 1.10.

En 2006, Valenzuela et Tinkham [Valenzuela 2006] ont mis en évidence l'effet Hall de spin inverse dans l'aluminium en mesurant un courant électrique produit par un courant de spin injecté via une électrode magnétique adjacente.

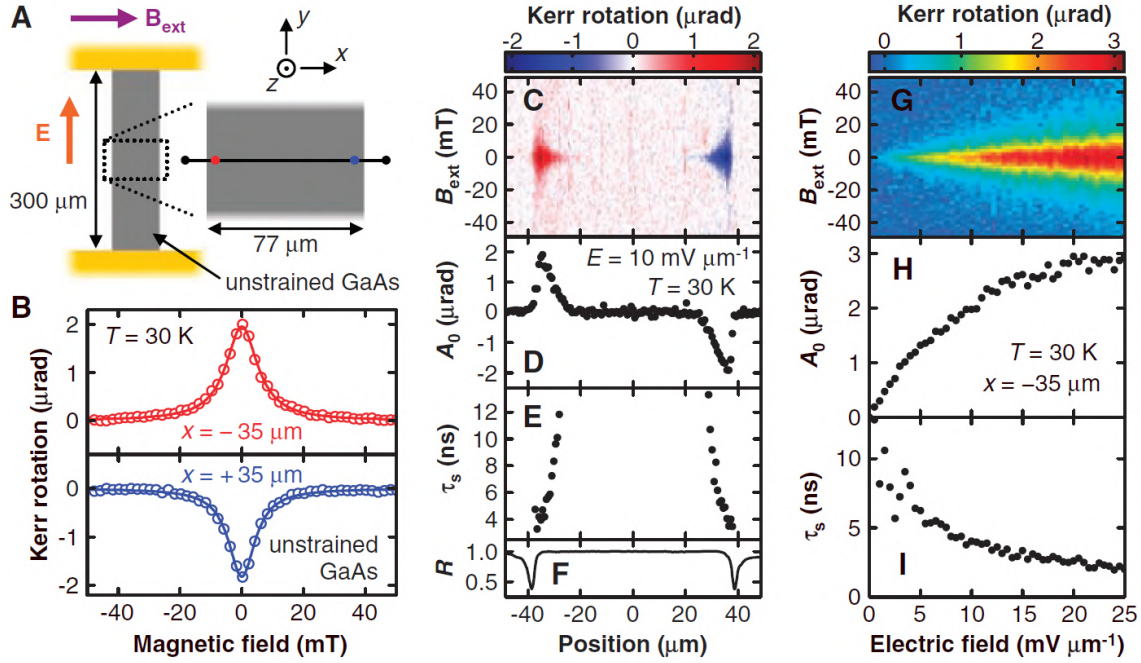


FIGURE 1.10 – Mesures d'effet Hall de spin dans le composé non contraint GaAs à 30 K. (A) Schéma de l'échantillon non contraint de GaAs. (B) Mesures typiques de la rotation Kerr en fonction du champ magnétique externe B_{ext} en $x = -35 \mu\text{m}$ (cercle rouge) et en $x = +35 \mu\text{m}$ (cercle bleu) et pour un champ électrique appliqué E de $10 \text{ mV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. (C) Rotation Kerr en fonction de x et du champ magnétique externe B_{ext} pour $E = 10 \text{ mV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. (D-F) Dépendances spatiales du pic de rotation Kerr A_0 , du temps de relaxation de spin τ_s et de la réflectivité R en fonction de x . (G) Rotation Kerr en fonction de E et B_{ext} en $x = -35 \mu\text{m}$. (H-I) Dépendance de A_0 et τ_s en fonction de E [Kato 2004].

1.3.2 Phénomènes de relaxation du spin

Les mécanismes à l'origine de l'effet Hall de spin (normale et inverse) sont aussi responsables de phénomènes de relaxation du spin qui provoquent une décohérence du spin. Ils sont caractérisés par un temps de relaxation τ_s . Les mécanismes engendrant ces relaxations sont issus principalement de deux phénomènes¹⁵ : Les effet Elliott-Yafet et Dyakonov-Perel représentés sur les figures 1.11 (a) et (b).

¹⁵. D'autres phénomènes peuvent engendrer des relaxations de spin, mais interviennent dans des cas particuliers, nous pouvons citer : l'effet Bir-Aronov-Pikus [Bir 1976] ou les interactions hyperfines avec les spins des noyaux atomiques [Dyakonov 2008a].

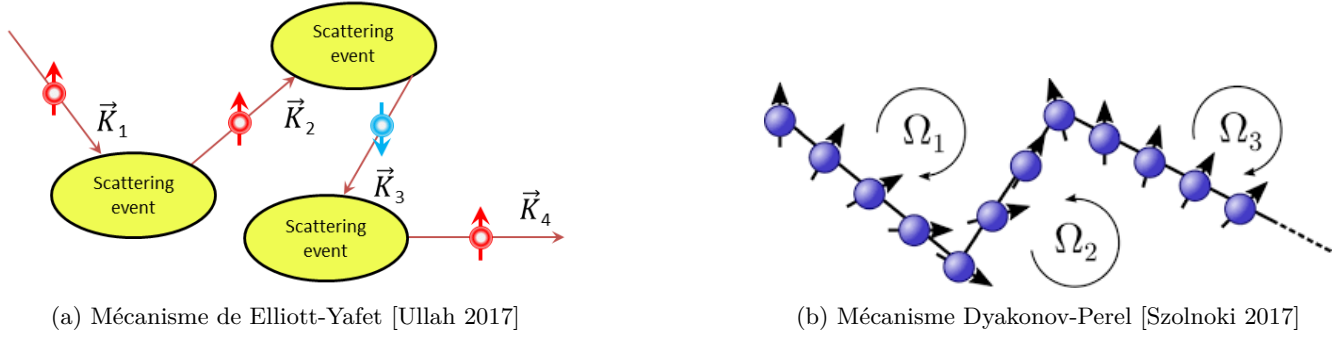


FIGURE 1.11 – (a) Mécanisme de Elliott-Yafet et (b) mécanisme Dyakonov-Perel (b).

Effet Elliott-Yafet :

l'effet Elliott-Yafet se caractérise par un retournement du moment de spin d'un électron, survenant après un temps caractéristique $\tau_{s,EY}$ lors de la diffusion par une impureté. Il s'agit d'une conséquence de la diffusion de Mott [Elliott 1954, Yafet 1963, Dyakonov 2008a, Dyakonov 2008c]. Si lors de cette diffusion, le spin de l'électron n'est pas colinéaire au champ magnétique effectif $\mathbf{B} \propto \mathbf{v} \times \mathbf{E}$ produit par l'interaction entre l'impureté et l'électron (correspondant à un spin non orthogonale à sa trajectoire), alors le moment de spin de l'électron subira une précession autour de ce champ magnétique. L'accumulation de ces diffusions produit un retournement du spin au bout d'un temps caractéristique $\tau_{s,EY}$ défini par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{s,EY}} \propto \frac{\langle \phi \rangle^2}{\tau_p} \quad (1.37)$$

Où $\langle \phi \rangle$ est l'angle de précession moyen (dépendant de la force du couplage spin-orbite) et τ_p est le temps entre deux collisions. Cette relation montre que plus le couplage spin-orbite et le nombre de défauts sont importants, plus le temps de décohérence du spin par effet Elliot-Yafet est faible.

Effet Dyakonov-Perel :

L'effet Dyakonov-Perel [Dyakonov 1972, Dyakonov 2008a] se caractérise par la rotation du spin lors de son mouvement et par la modification de cette précession (sens et vitesse angulaire) lors des collisions avec des impuretés. Contrairement à l'effet Elliott-Yafet, l'effet Dyakonov-Perel induit une précession du spin entre deux collisions et non pendant.

L'effet Dyakonov-Perel intervient uniquement dans les matériaux ne présentant pas de symétrie d'inversion spatiale. Dans ces systèmes, nous avons montré que les couplages spin-orbite pouvaient s'assimiler à un vecteur $\mathbf{\Omega}$ représentant le champ magnétique effectif dans l'espace des $\mathbf{k}$ (voir section 1.2.2). Le moment de spin d'un électron subit une précession autour de ce champ magnétique s'il ne lui est pas colinéaire. Ainsi, pour un électron de vecteur d'onde $\mathbf{k}_i$, son moment de spin tourne autour de $\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}_i)$. Lors d'une collision, le vecteur d'onde d'un électron est modifié en $\mathbf{k}_f$, le champ magnétique qu'il perçoit est donc lui aussi modifié et devient $\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}_f)$, ce qui engendre une précession différente (sens ou vitesse angulaire) de celle avant la collision. L'effet Dyakonov-Perel provoque une décohérence du spin après un temps caractéristique $\tau_{s,DP}$ défini par :

$$\frac{1}{\tau_{s,DP}} \propto \Omega^2 \tau_p \quad (1.38)$$

Ainsi, plus le couplage spin-orbite (intrinsèque) est important et moins il y a de collisions, plus la décohérence des spins par effet Dyakonov-Perel survient rapidement. Cependant, cette relaxation peut devenir négligeable dans le cas où le matériau présente une texture de spin persistant. Cela se traduit par un champ magnétique fictif ($\mathbf{\Omega}$) indépendant du vecteur d'onde. Autrement dit, l'électron verra un champ magnétique identique avant et après une collision empêchant ainsi la décohérence du spin par effet Dyakonov-Perel.

1.3.3 Effet galvanique de spin et effet Rashba-Edelstein

Un autre phénomène physique pouvant induire des conversions charge vers spin ou spin vers charge sont les effets galvanique de spin (ou Rashba-Edelstein inverse) [Ivchenko 1989, Ganichev 2002, Ivchenko 2008] et Rashba-Edelstein (ou galvanique de spin inverse) [Ivchenko 1978, Edelstein 1990, Ivchenko 2008]. Ils apparaissent dans des

gaz 2D d'électrons ou de trous localisés à des interfaces, des surfaces ou dans des puits quantiques.¹⁶ Ces conversions sont provoquées par la levée de dégénérescence en spin due à l'absence de la symétrie d'inversion, mais aussi des phénomènes de relaxation du spin. La nature de ces phénomènes est donc extrinsèque. Prenons le cas d'un couplage spin-orbite de la forme Bychkov-Rashba tel que nous l'avons décrit dans la section 1.2.3 pour un gaz 2D, ce couplage entraîne une levée de dégénérescence linéaire et isotrope en $\mathbf{k}$ représentée par la figure 1.12(a)

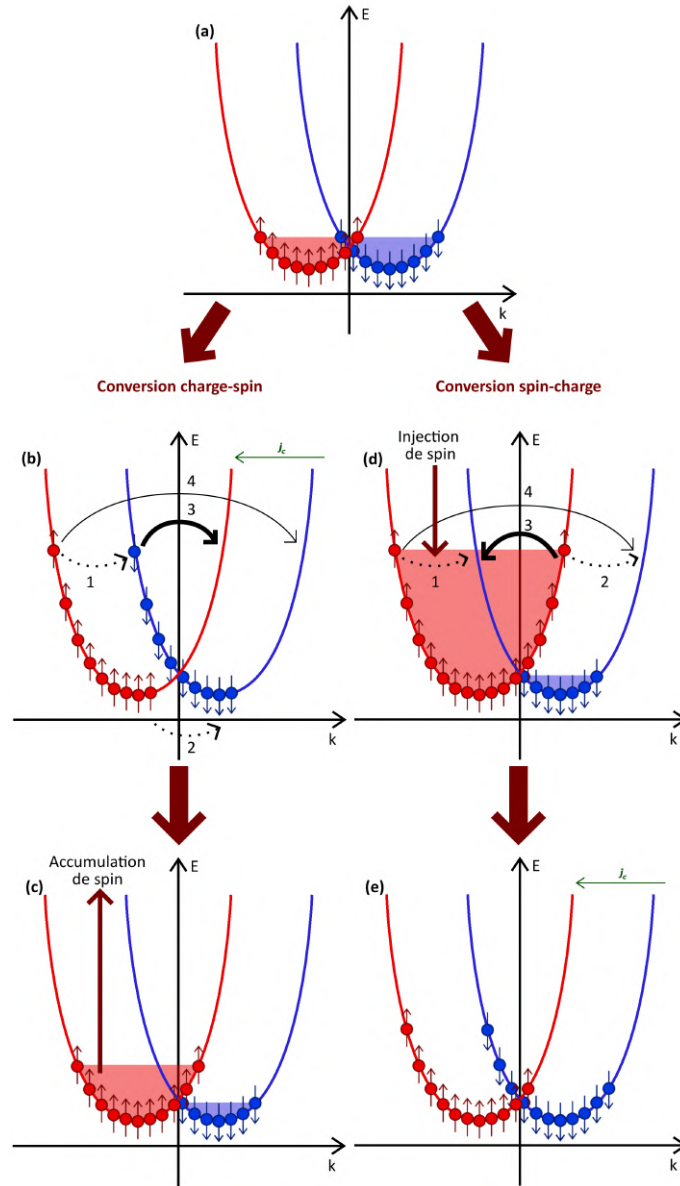


FIGURE 1.12 – Schéma de principe des conversions charge vers spin ((a)-(b)-(c)) et spin vers charge ((a)-(d)-(e)). Les flèches noires en trait plein et pointillés représentent les diffusions avec retournement de spin (provoqué par le mécanisme Elliott-Yafet), les diffusions 1 et 2 sont symétriques tandis que les diffusions 3 et 4 sont asymétriques. Les flèches vertes correspondent à un courant de charge.

Effet Rashba-Edelstein

L'effet Rashba-Edelstein (ou galvanique de spin inverse) [Ivchenko 1978, Edelstein 1990, Ivchenko 2008] permet la conversion d'un courant de charge en une accumulation de spin dans le gaz 2D d'électron. Il peut être expliqué de la façon suivante [Ganichev 2004, Ivchenko 2008] :

Lorsqu'on applique une différence de potentiel suivant l'axe x , les électrons des deux bandes de spin opposé se déplacent suivant la direction $-x$ en suivant la courbe en énergie de leur bandes respectives, engendrant ainsi un courant de charge comme représenté sur la figure 1.12(b) . Des retournements de l'orientation du spin peuvent

16. On peut noter qu'il s'agit de systèmes ne présentant pas de symétrie d'inversion spatiale.

surgir par effet Elliot-Yafet ou Dyakonov-Perel lorsqu'un électron entre en collision avec un défaut de la maille. Nous pouvons recenser 4 types de retournement de spin possibles et ayant chacun une durée caractéristique τ_i ($i = 1, 2, 3, 4$). Les temps caractéristiques τ_i dépendent de la probabilité qu'un spin soit retourné durant une collision par effet Elliott-Yafet ou Dyakonov-Perel et de la probabilité de changer le vecteur d'onde de l'électron de $\mathbf{k}_i$ à $\mathbf{k}_f$ par transfert d'énergie cinétique lors de la collision. Les temps τ_i sont donc proportionnels à la différence de vecteur d'onde entre l'état initial et l'état final [Averkiev 2002]. Les diffusions 1 et 2 sont représentées dans la figure 1.12(b) par des flèches en pointillées. On qualifie ces diffusions de symétriques avec des temps caractéristiques identiques $\tau_1 = \tau_2$. Autrement dit, il y aura autant de retournement spin *up* vers *down* que spin *down* vers *up*, les diffusions 1 et 2 n'engendrent donc pas de polarisation en spin dans le gaz 2D d'électron. Le cas des diffusions 3 et 4 (flèches solides) est différent : leur temps caractéristique ne sont pas identiques, la différence de vecteur d'onde entre l'état initial et final d'un électron est plus importante pour la diffusion 4 que la diffusion 3, on a alors $\tau_4 > \tau_3$ [Averkiev 2002]. Ces diffusions sont qualifiées d'asymétriques et on observe plus de retournement spin *down* vers *up* (diffusion 3) que de spin *up* vers *down* (diffusion 4). Un déséquilibre entre les populations des deux états de spin apparaît, ce qui engendre une accumulation de spin *up* dans le gaz 2D comme représentée sur la figure 1.12(c). Contrairement à l'effet Hall de spin, nous n'observons pas de courant de spin, mais seulement une accumulation de spin dans le gaz 2D.

Une autre représentation de l'effet Rashba-Edelstein couramment utilisée depuis les publications de Manchon [Manchon 2009] et Gambardella [Gambardella 2011] est donnée dans la figure 1.13.

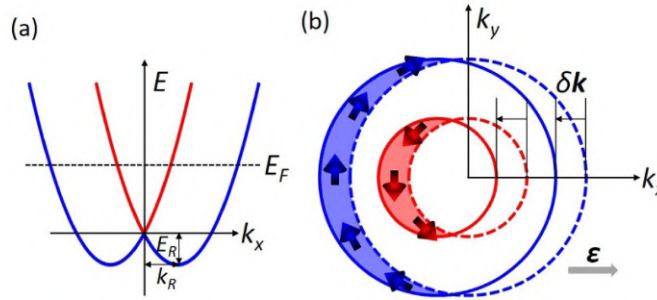


FIGURE 1.13 – (a) Structure de bandes caractéristique d'un effet Bychkov-Rashba. (b) Surface de Fermi d'un système 2D Bychkov-Rashba à l'équilibre (en pointillés) et sous l'influence d'un champ électrique suivant x qui entraîne un déplacement de la surface de Fermi de $\delta \mathbf{k}$ (trait plein). Les moments de spin sont représentés par des flèches rouges pour le petit cercle que nous dénommons – et bleues pour le grand cercle +. Image provenant de [Tao 2021]

A l'état d'équilibre, la surface de Fermi d'un système Bychkov-Rashba est représentée par deux cercles concentriques centrés en Γ (trait en pointillés dans la figure 1.13). Lorsque un champ électrique est appliqué, les deux disques de Fermi se déplacent de $\delta \mathbf{k}$ dans la direction du champ appliqué. Nous nommons le grand cercle + (rouge) et le petit cercle – (bleu). Chacun des deux cercles dispose de taux de diffusion différents $\tau_{\pm}$, similaires aux taux de diffusion τ_3 et τ_4 que nous avons décrits auparavant ($\tau_- \equiv \tau_3$ et $\tau_+ \equiv \tau_4$). Ce déséquilibre entre les temps τ_+ et τ_- entraîne alors une accumulation de spin. Cette accumulation est représentée par les quantités $\langle \delta \sigma_+ \rangle$ et $\langle \delta \sigma_- \rangle$ qui correspondent respectivement à l'intégration sur les surfaces délimitées par les contours de Fermi sans et avec le champ électrique (rouge pour + et bleu pour –) des moments de spin $\langle \sigma_{\pm, \mathbf{k}} \rangle$ multipliés par une fonction dépendante des taux de diffusion $\tau_{\pm}$ [Gambardella 2011, Tao 2021] :

$$\langle \delta \sigma_{\pm} \rangle = \int \langle \sigma_{\pm, \mathbf{k}} \rangle f_{\pm, \mathbf{k}}^1 d\mathbf{k} \quad (1.39)$$

Avec $f_{\pm, \mathbf{k}}^1 d\mathbf{k} = \left(\frac{\partial f_{\pm, \mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon} \right) e \tau_{\pm} \mathbf{v}_{\pm, \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}$: la déviation de la fonction de distribution des électrons par rapport à la valeur d'équilibre : $f_{\pm, \mathbf{k}}^0$, $\mathbf{v}_{\pm, \mathbf{k}}$ est la vitesse de groupe.

La polarisation en spin du milieu vaut [Gambardella 2011] :

$$\mathbf{P}_S = \frac{2(\langle \delta \sigma_+ \rangle + \langle \delta \sigma_- \rangle)}{\hbar n} \quad (1.40)$$

L'accumulation de spin résultant de la conversion charge vers spin peut être mesurée de différentes manières. Les premières observations expérimentales de l'effet Rashba-Edelstein se sont faites au même moment que les premières détections de l'effet Hall de spin, en utilisant des méthodes optiques similaires, comme la détection magnéto-optique par effet Kerr-Faraday [Silov 2004, Ganichev 2006]. Lorsque le système est interfacé avec un matériau

ferromagnétique, l'accumulation de spin entraîne une précession de l'aimantation de la couche magnétique par effet *spin-orbit torque* [Bernevig 2005, Manchon 2009]. Cette précession peut alors être observée expérimentalement en mesurant la magnétorésistance transverse du matériau ferromagnétique [Chernyshov 2009].

Effet galvanique de spin

Le phénomène inverse de l'effet Rashba-Edelstein correspond à l'effet galvanique de spin aussi appelé effet Rashba-Edelstein inverse [Ivchenko 1989, Ganichev 2002, Ivchenko 2008]. Cet effet convertit une accumulation de spin en un courant de charge dans le gaz 2D d'électrons. Cette conversion peut être expliquée de la manière suivante [Ivchenko 2008] [Ganichev 2002] :

Considérons le système représenté dans la figure 1.12(d) où des spins *up* ont été injectés dans le gaz 2D, provoquant un déséquilibre de la population des deux états de spin. Nous retrouvons les 4 mêmes types de diffusions possibles que pour la conversion charge vers spin : 2 diffusions symétriques (1 et 2) de mêmes temps caractéristiques $\tau_1 = \tau_2$ et deux diffusions asymétriques (3 et 4) de temps caractéristiques $\tau_3 < \tau_4$. Les diffusions 1 et 2 engendrent des retournements de spin *up* vers *down* qui peuplent de manière symétrique la bande de spin *down* (on retrouve autant d'électrons de spin down de part et d'autre du minimum de cette bande), aucun courant ne sera donc créé par ces diffusions. Les diffusions 3 et 4 remplissent de manière asymétrique la bande de spin *down* comme représentée sur la figure 1.12(e). Cette asymétrie sur la population des bandes *up* et *down* se caractérise par l'apparition d'un courant de charge.¹⁷

L'injection de spin peut être faite en envoyant une lumière polarisée circulairement sur la surface du matériau [Ganichev 2002] ou en utilisant une couche ferromagnétique permettant d'envoyer un courant polarisé en spin à l'interface [Sánchez 2013, Lesne 2016].

1.3.4 Taux de conversion courant de spin vers courant de charge

Les taux de conversion spin-charge d'un matériau sont donnés par l'angle spin Hall θ_{SHE} pour l'effet Hall de spin [Sinova 2015] et le facteur Rashba-Edelstein inverse λ_{IREE} pour l'effet spin galvanique [Varignon 2018]. Ces taux correspondent au ratio $\frac{j^c}{j^\sigma}$ entre le courant de spin injecté et le courant électrique induit par effet Hall de spin ou spin galvanique. Plus un taux de conversion est important plus le matériau pourrait avoir des applications spinorbitroniques intéressantes (SOT-MRAM, MESO logic device) comme nous les avons décrites dans la section 1.1.

Dans le cadre d'une interaction Bychkov-Rashba, le taux de conversion de l'effet spin galvanique se ramène à [Lesne 2016] :

$$\lambda_{IREE} = \frac{\alpha_R \tau_S}{\hbar} \quad (1.41)$$

On observe que ce taux de conversion est proportionnel à la force du couplage spin-orbite Rashba α_R et au temps de relaxation de spin τ_S . Avoir un matériau avec un fort couplage spin-orbite n'est donc pas suffisant pour augmenter les taux de conversions spin-charge comme le montre la figure 1.14 [Varignon 2018], où on peut voir que des couplages spin-orbite importants peuvent mener à un taux de conversion faible (Bi/Ag) et inversement (GaAs). En effet, nous avons vu précédemment que les temps de relaxation issus des mécanismes Elliott-Yafet et Dyakonov-Perel sont proportionnels au carré de la force de couplage ; ainsi en augmentant la force du couplage spin-orbite on diminue le temps de relaxation du spin.

¹⁷. On peut noter que lorsque plusieurs bandes croise le niveau de Fermi, l'effet de conversion galvanique de spin correspond à la somme des effets de conversion de chacune des bandes prise séparément [Vaz 2019].

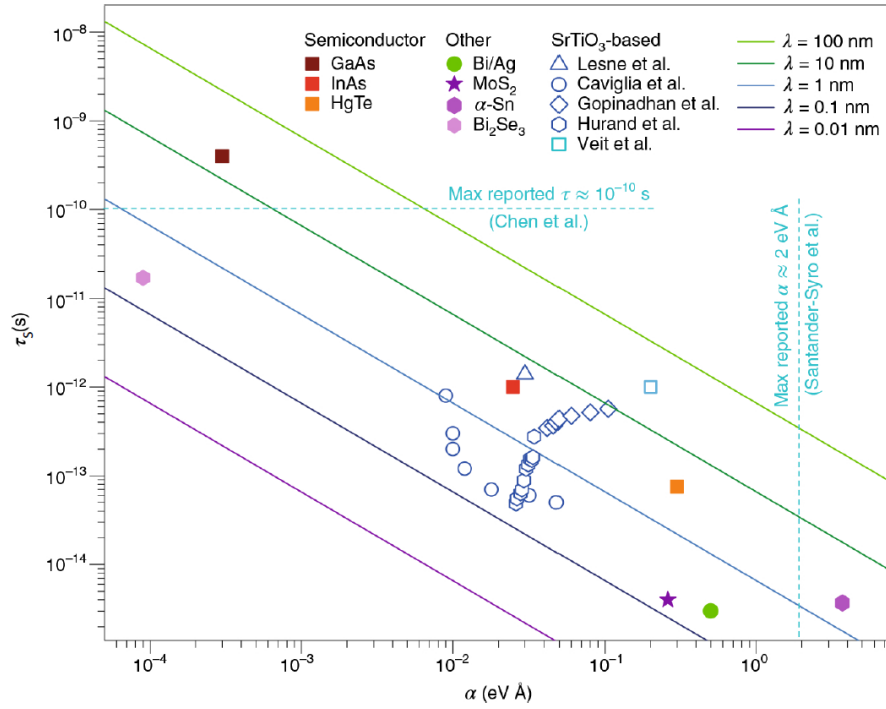


FIGURE 1.14 – Temps de relaxation du spin τ_s et coefficient Rashba α pour différents systèmes 2D. Les droites délimitent le gradient du taux de conversion par effet Rashba-Edelstein inverse λ [Varignon 2018].

Plusieurs pistes peuvent être explorées afin de minimiser l'impact négatif de la relaxation de spin. Dans la section 1.3.2, nous avons vu que l'effet Dyakonov-Perel peut être minimisé dans le cadre de textures de spin persistant, qui apparaissent pour des groupes d'espace avec des symétries précises [Tao 2018, Djani 2019, Zhao 2020b], ou si le coefficient Dresselhaus α_D est équivalent au paramètre Rashba α_R ($|\alpha_D| = |\alpha_R|$).

Quelques études montrent que les temps de relaxation des oxydes de métaux de transition sont relativement intéressants pour avoir de bonnes conversions spin-charge. En effet, grâce aux corrélations électroniques que ces matériaux présentent, les oxydes de métaux de transition peuvent arborer des textures spin de forme particulière, qui réduisent les phénomènes de relaxation du spin [Lesne 2016, Varignon 2018, Vaz 2019].

1.4 Oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition constituent une famille de matériaux très étudiée pour diverses applications en raison de la large variété de propriétés physiques qu'ils possèdent. La plupart de ces composés sont dits « fortement corrélés », du fait des fortes corrélations électroniques qui existent entre électrons des orbitales 3d partiellement remplies. Ces corrélations sont en partie responsables des diverses propriétés relatives à la structure électronique qui ont été mises en évidence pour de tels matériaux. Parmi ces propriétés, nous pouvons par exemple citer les différents ordres de charge, d'orbitales ou magnétiques, pouvant donner lieu par exemple à l'apparition d'états multiferroïques, la présence d'états supraconducteurs. La forte interaction charge-spin-structure permet l'apparition de diagrammes de phases très riches et présentant plusieurs états (méta)stables qui pourront être parcourus grâce à l'application de différents stimuli de faibles amplitudes, surtout au voisinage d'une transition de phase (par l'application de champs électriques ou magnétiques, la variation de la température ou de la pression, ou encore par l'application de contraintes mécaniques par exemple) [Zubko 2011]. Les oxydes de métaux de transition sont donc très intéressants comme matériaux multifonctionnels pour une large gamme d'applications.

Pour enrichir les propriétés physiques de ces matériaux, il est possible de créer des surfaces ou des hétérostructures, par exemple en faisant croître une couche d'un matériau (oxyde, métal) sur une couche d'oxyde par épitaxie, pouvant ainsi provoquer un réarrangement de la structure atomique et des charges, ou des couplages magnétiques particuliers au niveau des interfaces [Zubko 2011]. Les méthodes de croissance épitaxiale par jet moléculaire ou MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ou par laser pulsé dit PLD (*Pulsed Laser Deposition*) couplées à des méthodes de contrôle de la qualité de type RHEED permettent de déposer des couches d'un oxyde sur un substrat compatible. Ces méthodes permettent de maîtriser la surface du matériau avec la possibilité de créer des marches ou des îlots. Grâce à la MBE et la PLD, il est possible de créer des couches minces composées de quelques couches atomiques qui peuvent permettre de stabiliser certaines phases cristallographiques et/ou provoquer de nouvelles propriétés phy-

siques (phase ferroélectrique dans HfO_2 [Wei 2018]). Ces méthodes sont aussi utilisées afin de créer des interfaces entre deux matériaux ou des hétérostructures, qui peuvent engendrer un réarrangement de la structure atomique et des charges pouvant ainsi enrichir les propriétés des matériaux par rapport à leur forme massive (émergence d'un gaz 2D d'électrons à l'interface de LaAlO_3 et SrTiO_3).

Des effets de contrainte des paramètres de maille en tension ou en compression peuvent être appliqués au matériau en choisissant le substrat en fonction de son paramètre de maille. Ces effets de contrainte permettent de stabiliser certaines phases cristallographiques non-stables dans la structure massive et ainsi permettre l'émergence de nouvelles propriétés ou de nouveaux ordres magnétiques et/ou ferroélectriques.

Les oxydes de métaux de transition et leurs hétérostructures sont donc susceptibles de présenter des couplages spin-orbite intéressants [Witczak-Krempa 2014], qui peuvent donner lieu à de bon taux de conversions spin-charge [Varignon 2018, Vaz 2018]. En particulier, l'interface tout-oxyde LaAlO_3 / SrTiO_3 est un candidat potentiel comme système non-magnétique permettant la conversion spin-charge dans le MESO *logic device*. Bien que la force du couplage spin-orbite $\alpha_R = 0.018 \text{ eV.Å}$ [Caviglia 2010] soit relativement faible (comparé à d'autres matériaux, voir tableau 1.1), l'interaction entre les bandes t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) des atomes de titane à l'interface permet d'obtenir des temps de relaxation de spin relativement importants permettant une bonne conversion spin-charge [Lesne 2016, Vaz 2018]. La figure 1.14 montre que beaucoup de composés à base de SrTiO_3 disposent de taux de conversion relativement élevés.

Il est important de noter que les effets spin-orbite peuvent être couplés avec d'autres propriétés électroniques. Dans le cadre d'un couplage avec la polarisation électrique d'un matériau, il est possible de contrôler les effets spin-orbite d'un matériau ferroélectrique. Une des propriétés qui en découle est de pouvoir renverser la texture de spin en même temps que la polarisation électrique, ce qui pourrait mener à des dispositifs spinorbitroniques non-volatiles tel que le TAMR que nous avons discuté à la fin de la section 1.1 [Gould 2004, Tao 2021].

Les matériaux de structure pérovskite semblent constituer une classe d'oxydes de métaux de transition propices aux propriétés que l'on recherche : ces structures peuvent adopter plusieurs phases cristallographiques dont certaines forcent des textures de spin persistant tel que la phase $Pna2_1$ de BiInO_3 [Tao 2018] ou de la phase $Fmm2$ du composé Bi_2WO_6 (dérivé de la pérovskite WO_3) [Djani 2019]. Il est important de noter que SrTiO_3 qui présente de bon taux de conversion spin-charge est aussi de structure pérovskite. De plus, les pérovskites sont connues pour présenter différentes phases ferroélectriques (par exemple PbTiO_3 , WO_3 , BaTiO_3 ou même SrTiO_3 à basse température).

L'étude des composés de structure pérovskite est donc un bon point de départ pour chercher des matériaux avec des couplages spin-orbite propices à de bonnes conversions spin-charge.

Structure Pérovskite

La structure pérovskite est une des structures cristallographiques les plus répandues parmi les oxydes de métaux de transition. Cette structure a été analysée par le géologue Gustav Rose en 1839 sur le composé CaTiO_3 . Le nom a été proposé d'après le minéralogiste Russe Perovski. Des matériaux présentant cette structure peuvent être trouvés à l'état naturel, comme par exemple les silicates MgSiO_3 et FeSiO_3 , qui composent majoritairement le manteau terrestre et adoptent une structure pérovskite. La formule chimique générale de la pérovskite est ABO_3 où A est un élément monovalent (qui peut être absent), bivalent ou trivalent situé dans un environnement cuboctaédrique défini par le sous-réseau des atomes d'oxygène, tandis que B est un métal de transition au centre d'octaèdre défini par le sous-réseaux des oxygènes. Une représentation de la structure pérovskite est donnée dans la figure 1.15.

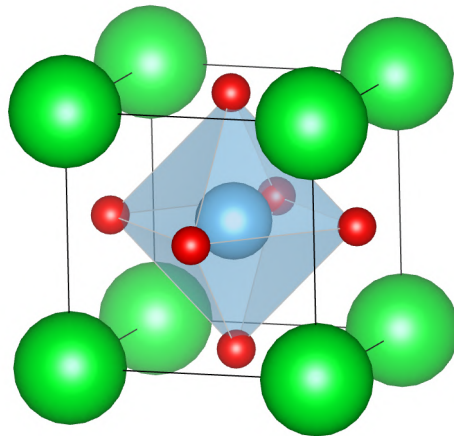


FIGURE 1.15 – Représentation d'une structure pérovskite cubique. Les ions A et B sont respectivement représentés par les couleurs verte et bleue, tandis que les atomes d'oxygène sont représentés en rouge.

Le paramètre de maille des structures pérovskites est proche de 4 Å. La majorité de ces structures n'est pas cubique mais « quasi-cubique », *i.e.* avec de faibles distorsions de la maille ; ces distorsions peuvent par exemple être un simple déplacement des ions les uns par rapport aux autres dans une direction donnée, rendant la structure tétragonale, ou à des rotations des octaèdres des atomes d'oxygène, caractéristiques des structures orthorhombiques.

La stabilité d'une structure pérovskite peut être prédite en utilisant le facteur de tolérance de Goldschmidt t_G [Goldschmidt 1926] :

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.42)$$

avec r_i ($i = A, B, O$) le rayon ionique de chacun des ions. Une structure pérovskite est prédite stable si son facteur de tolérance est compris entre 0.7 et 1.1. Beaucoup de combinaisons possibles d'atomes A et B peuvent donner un facteur de tolérance dans cette gamme de valeurs, expliquant ainsi pourquoi la structure pérovskite est stable pour un grand nombre de compositions chimiques. Ce facteur permet aussi de déterminer approximativement le type de maille de la pérovskite. Pour un facteur $t_G > 1$, les mailles hexagonales ou tétragonales (PbTiO_3 , BaTiO_3) sont généralement les plus stables. Pour $t_G \simeq 1$, on s'attend à avoir une maille cubique (SrTiO_3), tandis que pour un $t_G \simeq 0.7 - 1$, on trouve des phases monocliniques, orthorhombiques (CaTiO_3) ou rhombohedrales.

La nature des ions A et B a une grande importance sur la structure électronique du matériau. Dans le cadre d'une approximation de liaisons ioniques simplistes¹⁸, on s'attend à avoir des atomes d'oxygène chargés 2-, des ions A chargés 2+ et des ions B chargés 4+¹⁹. La structure de bandes présente alors des bandes p de l'oxygène totalement occupées et des bandes d de l'ion B vides (éléments de la colonne 3 à 6 du tableau périodique), ou partiellement remplies (éléments des colonnes supérieures à 6 du tableau périodique) avec ou non des électrons localisés. Le grand nombre de phases et la grande variété de compositions chimiques stables permettent aux perovskites de présenter une grande richesse des propriétés électroniques, les rendant isolants ou conducteurs, avec potentiellement un ordre magnétique ou électrique (voire les deux dans le cas de BiFeO_3) et d'autres types de propriétés comme la supraconductivité à basse température (Une liste non exhaustive de composés de structure perovskites avec diverses propriétés est donnée dans le tableau 1.2).

Isolant	Métallique	Magnétique	Ferroélectrique	Superconducteur
WO_3	ReO_3	PbCrO_3	WO_3	Na_xWO_3
SrTiO_3	NaWO_3	LaCrO_3	PbTiO_3	SrTiO_3
BaTiO_3	KMoO_3	CaMnO_3	BaTiO_3	K_xWO_3
KTaO_3	LaTiO_3	LaFeO_3	KTaO_3	
PbTiO_3	SrNbO_3	LaCoO_3	PbZrO_3	

TABLE 1.2 – Tableau donnant quelques propriétés électroniques pour diverses perovskites (tableau inspiré de [Wolfram 2006])

Les propriétés électroniques des oxydes de métaux de transition de structure pérovskite proviennent généralement de l'interaction entre les orbitales d du cation B et des orbitales p des atomes d'oxygène. Dans le cadre d'une interaction à deux centres dans une structure cubique, on peut assimiler ces interactions à des liaisons dites $pd\sigma$ et $pd\pi$. Les liaisons $pd\pi$ représentent les recouvrements de type π entre les orbitales p de l'oxygène et t_{2g} du cation B (représentées dans les figures 1.16(a)-(b)). Les liaisons $pd\sigma$ sont de type σ et lient les orbitales p de l'oxygène et e_g du cation B (représentées dans les figures 1.16(c)-(f)).

18. Bien qu'il s'agisse en réalité de liaisons partiellement covalentes et ioniques, avec une hybridation des orbitales d de l'ion B avec les orbitales p des atomes d'oxygène

19. On peut cependant noter la possibilité d'avoir d'autres types d'oxydation possibles pour les cations A et B tel que A^+ avec B^{5+} ou A^{3+} avec B^{3+} , le degré d'oxydation dépend de la position des atomes dans la maille et des degrés d'oxydation possibles des atomes pris séparément.

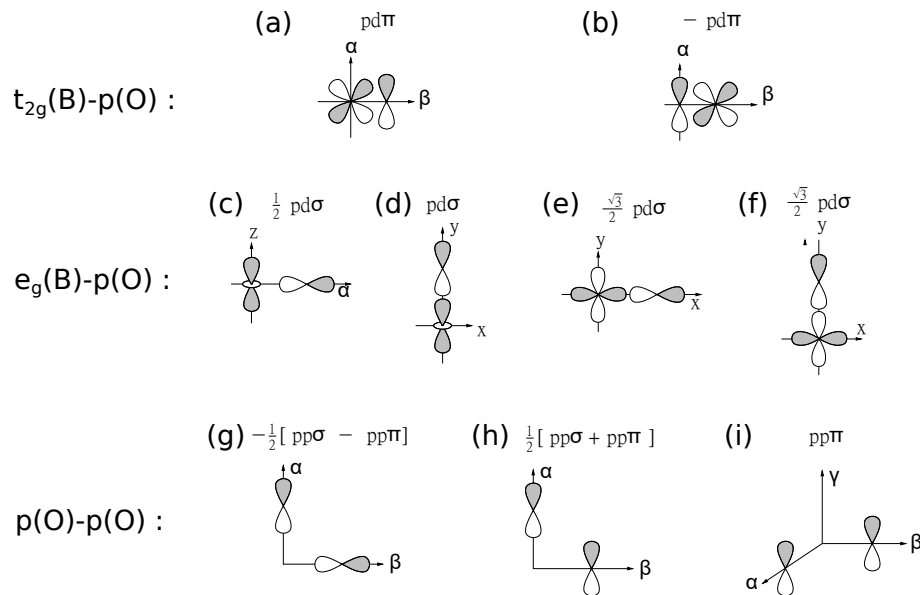


FIGURE 1.16 – Interactions possibles entre les orbitales d du cation et p des atomes d'oxygène d'une perovskite cubique. [Wolfram 2006].

Une structure de bandes caractéristique d'une structure perovskite cubique est représentée dans la figure 1.17. Les bandes de valence peuvent être catégorisées par 4 jeux de bandes : σ , π , σ^0 et π^0 . Les bandes de type σ et π sont les bandes dites « liantes », correspondant aux interactions de type $pd\sigma$ et $pd\pi$ avec les orbitales d du cation d qui stabilise les p de l'oxygène. Les bandes σ^0 et π^0 sont les bandes « non-liantes » et correspondent aux interactions entre les oxygènes des sites voisins (représentées dans les figures 1.16(g)-(h)). Les bandes de conduction sont composées des jeux de bandes σ^* et π^* représentant respectivement les orbitales e_g et t_{2g} du cation B qui interagissent avec les atomes d'oxygène [Wolfram 2006].

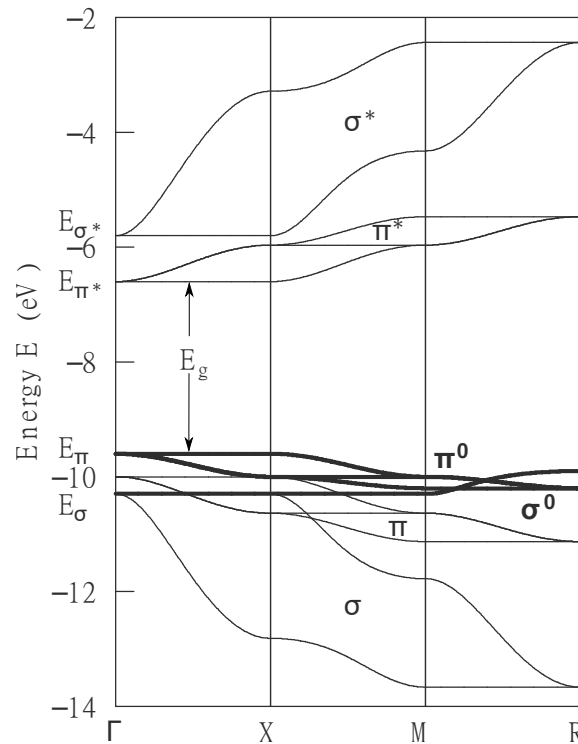


FIGURE 1.17 – Structure de bandes typique d'une structure pérovskite cubique. Les bandes σ , π , σ^* et π^* correspondent respectivement aux combinaisons liantes et anti-liantes des interactions $pd\sigma$ et $pd\pi$ entre les orbitales p des atomes d'oxygène et d de l'atome B. Les bandes σ^* et π^* sont les bandes de conduction de caractère d de l'atome B, tandis que les bandes σ et π sont les bandes de valence des oxygènes. Les bandes σ^0 et π^0 sont les orbitales non-liantes des atomes d'oxygène correspondant aux interactions $pp\sigma$ et $pp\pi$ entre oxygènes.[Wolfram 2006].

Bien que la plupart des oxydes de structure perovskites ne soient pas cubique, ils présentent une structure de bandes très similaire à la structure cubique mais avec quelques levées de dégénérescence sur les orbitales t_{2g} , e_g et p , dont l'origine dépend de la déformation de la structure par rapport à la structure cubique. Nous allons présenter un effet de déformation qui nous permettra dans les chapitres suivants de traiter plus facilement les effets d'une contrainte biaxiale sur la structure de bandes des matériaux étudiés.

Déformation tétragonale

La déformation tétragonale est définie par une variation de la position relative entre la position des anions d'oxygène et des cations B suivant la direction d'un paramètre de maille (généralement l'axe c), associée à une élongation de la cellule suivant cette direction ($a = b < c$). De nouvelles interactions entre orbitales deviennent alors possibles et entraînent des levées de dégénérescence dans la structure de bandes. En particulier, les interactions entre les bandes d_{yz} ($/d_{zx}$) du cation B et les états p_y ($/p_x$) des atomes d'oxygène engendrent une hybridation de ces orbitales qui vont stabiliser les bandes de valence p_y et p_x (liaison liante) et déstabiliser les bandes d_{yz} et d_{zx} (liaison anti-liante). Les orbitales d_{xy} sont quant à elles non perturbées par la déformation, il en résulte que les bandes d_{xy} sont plus basses en énergie que les bandes d_{yz} et d_{zx} .

1.5 Objectifs de la thèse

Dans cette section, nous avons montré que la manipulation et maîtrise des effets provenant des couplages spin-orbite pouvaient permettre de répondre aux enjeux posés par les limitations de la technologie CMOS dans l'électronique, que ce soit en terme d'amélioration des performances ou de la consommation énergétique. Cependant, les dispositifs spinorbitroniques doivent présenter des caractéristiques particulières pour pouvoir être intégrables vis à vis des technologies à base de silicium. En particulier, les matériaux utilisés pour ces dispositifs doivent présenter un couplage spin-orbite important, tout en ayant des temps de relaxation du spin faibles, afin de limiter les phénomènes de décohérence du spin. Enfin, nous avons vu que les oxydes de métaux de transition sont une famille de matériaux propice à des couplages spin-orbite adaptés aux conversions spin-charge. La recherche de matériaux pour la spinorbitronique, ainsi qu'une compréhension plus fine de l'interaction entre les effets spin-orbite et les différentes propriétés électroniques d'un système est plus que jamais d'actualité.

Dans cette thèse, nous proposons d'étudier les effets de l'interaction spin-orbite dans plusieurs oxydes de métaux de transition et leurs variations sous l'effet de contrainte épitaxiale ou au voisinage de surface et d'interface, afin de trouver des systèmes adaptés aux diverses applications de la spinorbitronique. Pour cela, nous avons considéré des matériaux ayant potentiellement : un fort couplage spin-orbite et étant si possible, compatible avec l'obtention d'une texture de spin persistant. Nous nous sommes intéressés à des systèmes qui présentent diverses propriétés (gaz 2D d'électrons, ferroélectricité) qui puissent être couplées aux effets spin-orbite, afin d'obtenir un matériau multifonctionnel. Nous avons porté nos recherches sur trois systèmes à base d'oxyde de métaux de transition :

1. l'interface entre les deux perovskites LaAlO_3 et SrTiO_3 , déjà connue pour présenter des couplages spin-orbite intéressants pour les conversions spin-charge au niveau du gaz 2D d'électrons apparaissant à l'interface,
2. l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 , qui présente un diagramme de phase relativement riche, dont l'exploration par une contrainte épitaxiale peut donner lieu à l'apparition de plusieurs formes de couplage spin-orbite,
3. le composé HfO_2 dans ses phases ferroélectriques ; de récentes études ont montré que lorsqu'on fait la croissance en couche mince de HfO_2 , on peut observer l'apparition de phases ferroélectriques [Park 2015, Wei 2018]. On peut alors imaginer contrôler les couplages spin-orbite à l'interface entre un métal lourd et HfO_2 via le retournement de sa polarisation électrique.

Le chapitre suivant présentera les différentes méthodes numériques et analytiques que nous avons utilisées afin de sonder les propriétés de ces matériaux.

Chapitre 2

Méthodes de calcul

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différents matériaux étudiés et défini les objectifs de cette thèse. Afin de déterminer les propriétés de ces matériaux, des calculs de structure électronique incluant les effets spin-orbite ont été effectués. Ce second chapitre présentera les différentes théories et approximations nécessaires à ces calculs.

Les différentes propriétés physico-chimiques d'un système cristallin peuvent être calculées à partir de ses fonctions d'onde ; ces dernières sont obtenues par la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps (2.1) :

$$\left\{ \underbrace{-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2}}_1 \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2}}_2 \underbrace{+\frac{e^2}{2} \sum_{I,J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_3 \underbrace{+\frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_4 \right. \\ \left. \underbrace{-\frac{e^2}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_5 \right\} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

Les termes 1 et 2 de l'équation 2.1 représentent respectivement les opérateurs énergies cinétiques des noyaux atomiques de masses M_I situés aux positions $\mathbf{R}_I$ et des électrons de masses m_i situés aux positions $\mathbf{r}_i$. Les termes 3 et 4 correspondent respectivement aux répulsions entre noyaux de charge eZ_I et entre électrons de charge $-e$. Le terme 5 représente quant à lui l'attraction entre les électrons et les noyaux. Ψ est la fonction d'onde à N particules du système d'énergie E .

Excepté dans le cas d'un atome d'hydrogène ($N = 2$), la résolution d'une telle équation est analytiquement impossible à cause des différentes interactions entre un trop grand nombre de particules. Des approximations sont alors nécessaires afin de donner un résultat approché de la fonction d'onde Ψ et de son énergie E .

L'ensemble des méthodes et approximations permettant de résoudre l'équation de Schrödinger est appelé méthode « *ab initio* » (ou premiers principes), car elles ne nécessitent pas d'introduire de paramètres ajustables (empiriques). Les méthodes *ab initio* les plus connues sont les méthodes Hartree-Fock, ou les méthodes basées sur les fonctions de Green de type GW ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La figure 2.1 donne une représentation de l'ensemble de ces méthodes et approximations dans la résolution de l'équation Schrödinger.

La popularité de ces méthodes a considérablement augmenté au fil du temps, avec un nombre de publications utilisant ces méthodes par an passant de 200 en 1990 à 23000 en 2016 [Mavropoulos 2017]. Cette évolution est corrélée avec l'augmentation des capacités des centres de calculs hautes performances (HPC) qui a permis d'utiliser ces méthodes pour traiter des systèmes de plus en plus grands et complexes. La popularité de ces méthodes est principalement due à leur capacité à prédire convenablement, pour différents types de matériaux, un certain nombre de propriétés qui furent par la suite vérifiées expérimentalement [Dederichs 2014, Hanssen 1990]. Nous pouvons citer comme exemple la prédiction en 1983 de la semi-métallicité dans l'Heusler NiMnSb [de Groot 1983], de la TMR géante (Tunnel Magnetoresistance) à l'interface Fe/MgO/Fe en 2001 [Butler 2001, Yuasa 2004], ou encore de l'effet Rashba géant dans le ferroélectrique GeTe [Di Sante 2013, Rinaldi 2018]. Beaucoup de calculs *ab initio* sont effectués pour déterminer la stabilité des différentes phases cristallographiques, la présence ou non de défauts dans les matériaux ou de la stabilité des interfaces et des surfaces [Dederichs 2014]. Nous pouvons aussi citer l'utilisation de calculs *ab initio* pour la recherche de nouveaux matériaux possédant des propriétés liées à la structure électronique, c'est notamment le cas des isolants topologiques qui nécessitent une connaissance assez complète de leur structure

de bandes [Weng 2014].

Les calculs que nous avons effectués au cours de cette thèse sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous allons décrire dans la section 2.3. Au préalable, nous introduirons l'approximation de Born-Oppenheimer, commune à toutes ces méthodes *ab initio*.

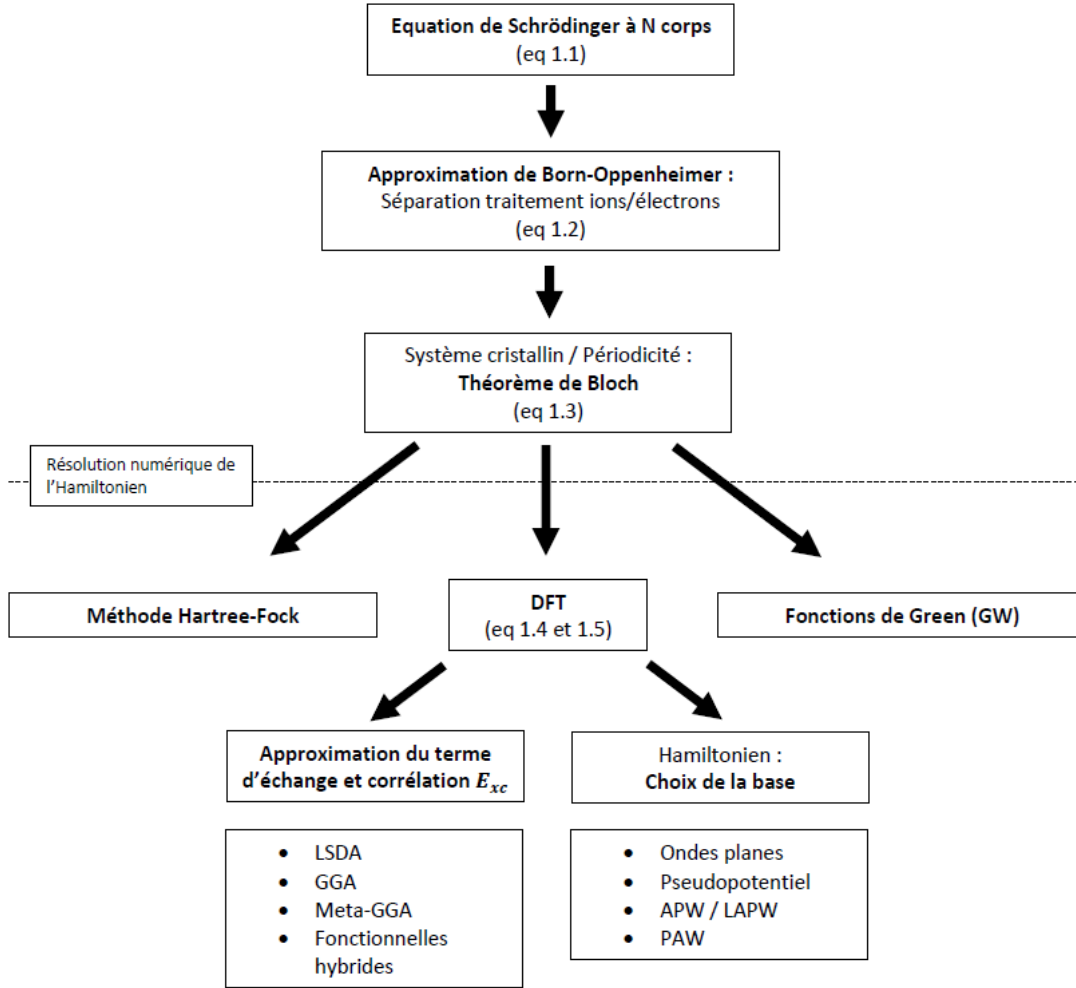


FIGURE 2.1 – Schéma d'un ensemble d'approximations et de méthodes utilisées dans les calculs dit *ab initio*, afin de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps.

2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [Born 1927] permet de simplifier l'équation 2.1 : elle consiste à traiter séparément la contribution des noyaux et celle des électrons. En effet, comme les électrons ont une masse bien inférieure à celle des noyaux (environ d'un facteur 1000), on peut supposer que les électrons ont une influence négligeable sur les forces agissant sur les noyaux. Autrement dit, pendant la durée caractéristique nécessaire à chaque déplacement ionique, le nuage électronique a le temps de relaxer vers son état d'équilibre. La configuration des noyaux peut donc être considérée comme indépendante de la configuration électronique, tandis que celle des électrons s'adapte en fonction du potentiel créé par la configuration des noyaux. Cela se traduit par une fonction d'onde décrite comme un produit entre une fonction agissant sur les noyaux et une fonction d'onde multiélectronique dépendante de la position des noyaux. L'équation peut ainsi être séparée en deux parties :

$$\left\{ \underbrace{-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2}}_1 + E(\mathbf{R}) \right\} \phi(\mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2a)$$

$$\left\{ \underbrace{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2}}_2 + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{I,J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_3 + \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_4 - \underbrace{\frac{e^2}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_5 \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.2b)$$

Avec ϕ la fonction d'onde multi-ionique du système et φ la fonction d'onde multi-électronique. L'information sur la structure électronique, pour une structure atomique donnée, est contenue dans l'équation 2.2b. La résolution de cette dernière est donc essentielle si on souhaite calculer des grandeurs physiques relatives à la structure électronique, telles que les largeurs de bande interdite ou les moments magnétiques de spin par exemple. Cependant la résolution de cette équation reste analytiquement impossible à cause de l'interaction entre électrons contenue dans le terme 4 de l'équation 2.2b. De nouvelles théories, méthodes et approximations doivent donc être utilisées afin de résoudre cette équation, elles seront discutées dans la suite de ce chapitre.

2.2 Théorème de Bloch

Dans cette thèse, nous avons uniquement étudié des systèmes cristallins, il est alors utile d'introduire le théorème de Bloch avant de parler des différentes approximations que nous avons utilisées. Ce théorème permet d'avoir une représentation des fonctions d'onde adaptée à la périodicité des cristaux. Un cristal est défini comme étant une maille élémentaire qui se répète périodiquement suivant N vecteurs (où N est la dimension du cristal), formant ainsi un réseau de Bravais. L'hamiltonien H doit avoir la même périodicité que le système : pour n'importe quel vecteur $\mathbf{R}$ appartenant au réseau de Bravais du système, nous avons $H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})$. Ainsi, les états propres $\varphi_{n,\mathbf{k}}$ de H peuvent alors être choisis sous forme d'ondes planes multipliées par les états de Bloch $u_{n,\mathbf{k}}$ du système qui ont eux même la périodicité du réseau :

$$\varphi_{n,\mathbf{k}} = e^{(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} u_{n,\mathbf{k}} \quad (2.3)$$

avec n et $\mathbf{k}$, le numéro et le vecteur d'onde de l'état électronique. On peut montrer que ces fonctions d'onde sont aussi périodiques en $\mathbf{k}$, formant ainsi un réseau appelé réseau réciproque avec une périodicité $\mathbf{K}$ ($u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}} = u_{n,\mathbf{k}}$). Pour obtenir toutes les propriétés du système, il est nécessaire de parcourir tous les vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ contenus dans la maille élémentaire du réseau réciproque que l'on nomme « première zone de Brillouin ».

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou *Density Functionnal Theory* (DFT) [Kohn 1999] se base sur les deux théorèmes introduits par Hohenberg et Kohn [Hohenberg 1964], qui mettent en relation l'état fondamental d'un cristal avec sa densité électronique et le potentiel créé par les noyaux :

- Premier théorème : Le potentiel externe V_{ext} , correspondant au potentiel créé par les ions dans le cristal, détermine de manière unique la densité électronique de l'état fondamental.
- Second théorème : L'énergie de l'état fondamental E_0 peut être obtenue en utilisant le principe variationnel appliqué sur l'énergie $E[n(\mathbf{r})]$, où la densité qui minimise l'énergie est la densité électronique de l'état fondamentale $n_0(\mathbf{r})$.

L'énergie de l'état fondamental peut donc être écrite de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_0[n_0(\mathbf{r})] &= F[n_0(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \min_{n(\mathbf{r})} E[n(\mathbf{r})] = \min_{n(\mathbf{r})} \left[F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

où $F[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, valide pour n'importe quel nombre d'électrons N et pour n'importe quel potentiel externe V_{ext} . Cette fonctionnelle n'est en principe pas connue et la recherche d'une expression analytique valide pour tous types de système est toujours d'actualité. Les travaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [Hohenberg 1964], puis de ceux de Kohn et Sham en 1965 [Kohn 1965], ont permis de simplifier

l'expression de cette fonctionnelle en faisant intervenir des termes simples déjà utilisés pour d'autres méthodes de calcul :

$$F[n(\mathbf{r})] = E_H[n(\mathbf{r})] + T_0[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

Le premier terme, E_H , correspond au terme de Hartree représentant l'énergie de répulsion entre électrons, alors que T_0 est l'énergie cinétique qu'aurait le gaz d'électrons s'il était sans interaction. Le dernier terme, E_{xc} , dit d'échange et corrélation, est une fonctionnelle regroupant des termes correctifs à celui de Hartree (*self-interaction*) et à T_0 , mais aussi tous les termes qui restent inconnus tels que le terme d'échange et celui permettant de prendre en compte les corrélations électroniques. C'est en pratique sur ce terme que les approximations principales de la DFT sont faites.

Afin de minimiser l'énergie E , Kohn et Sham [Kohn 1965] proposèrent de résoudre l'équation de Schrödinger pour chacun des électrons du système pris séparément, chacun évoluant dans un potentiel fictif V_{KS} dépendant de la densité électronique, ce qui revient au système d'équations suivant :

$$H_{KS}[n(\mathbf{r})]\varphi_n = (T_0[n(\mathbf{r})] + V_{KS}[n(\mathbf{r})])\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n \quad (2.6)$$

avec $V_{KS}[n(\mathbf{r})]$ le potentiel de Kohn et Sham agissant sur la fonction d'onde mono-électronique φ_n de l'électron n ayant une énergie ε_n . Ce potentiel fait intervenir le potentiel des noyaux $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$, le potentiel de Coulomb et le potentiel d'échange et corrélation défini à partir de sa fonctionnelle $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}$:

$$V_{KS}[n(\mathbf{r})] = V_{ext}[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

La densité électronique est alors définie par la somme des densités mono-électroniques $|\varphi_n(\mathbf{r})|^2$ convoluées par la distribution de Fermi $f_n = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_n - E_F}{k_B T}} - 1}$, avec E_F le niveau de Fermi, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n f_n |\varphi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

A partir de la réitération d'un processus dit "auto-cohérent", Kohn et Sham ont montré qu'il est possible de trouver l'état fondamental de densité électronique n_0 , le processus est le suivant : la densité électronique n_j d'une itération j est introduite dans l'Hamiltonien $H_{KS}(n)$, la résolution de l'Hamiltonien permet d'obtenir les fonctions d'onde mono-électroniques $\varphi_{i,j+1}$, définissant une nouvelle densité n_{j+1} qui sera de nouveau introduite dans $H_{KS}(n)$ à l'itération suivante. L'état fondamental est atteint lorsque l'énergie entre deux itérations est inférieure à une valeur seuil E_{diff} . Ce processus itératif est représenté sur le schéma 2.2.

En pratique la densité de la première itération $j = 1$ correspond généralement à la densité électronique calculée pour des atomes isolés.

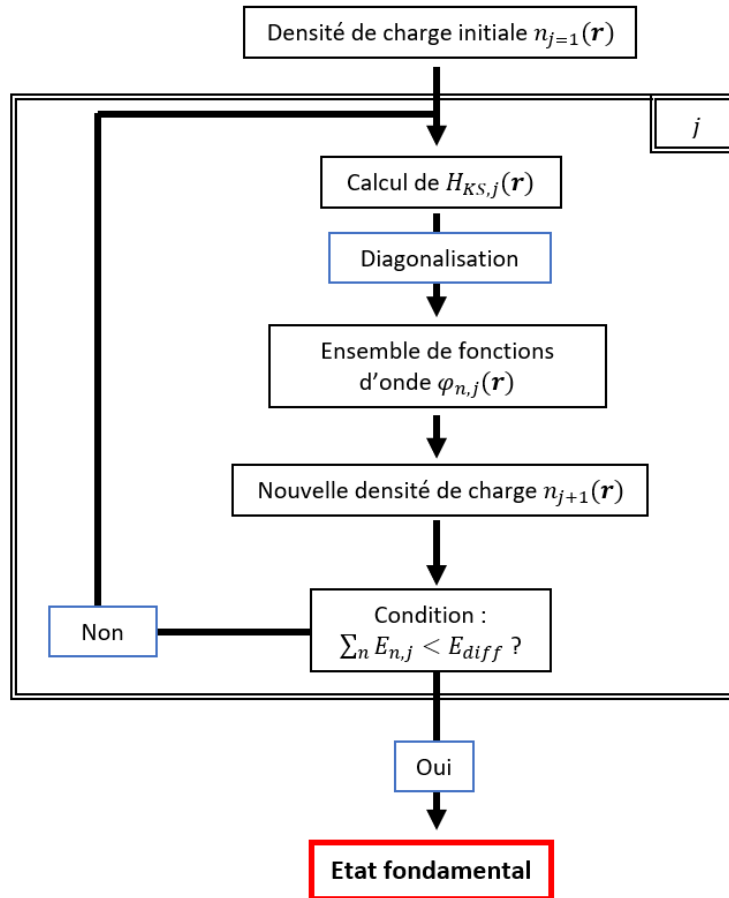


FIGURE 2.2 – Schéma d'un algorithme auto-cohérent utilisé pour un calcul type DFT

Pour effectuer un calcul DFT, il est nécessaire de choisir judicieusement l'expression des divers paramètres apparaissant dans l'équation 2.6, que ce soit l'expression du terme d'échange et de corrélation ou de la base utilisée pour exprimer les fonctions d'onde. Les différents choix possible de ces termes sont donnés dans la figure 2.3.

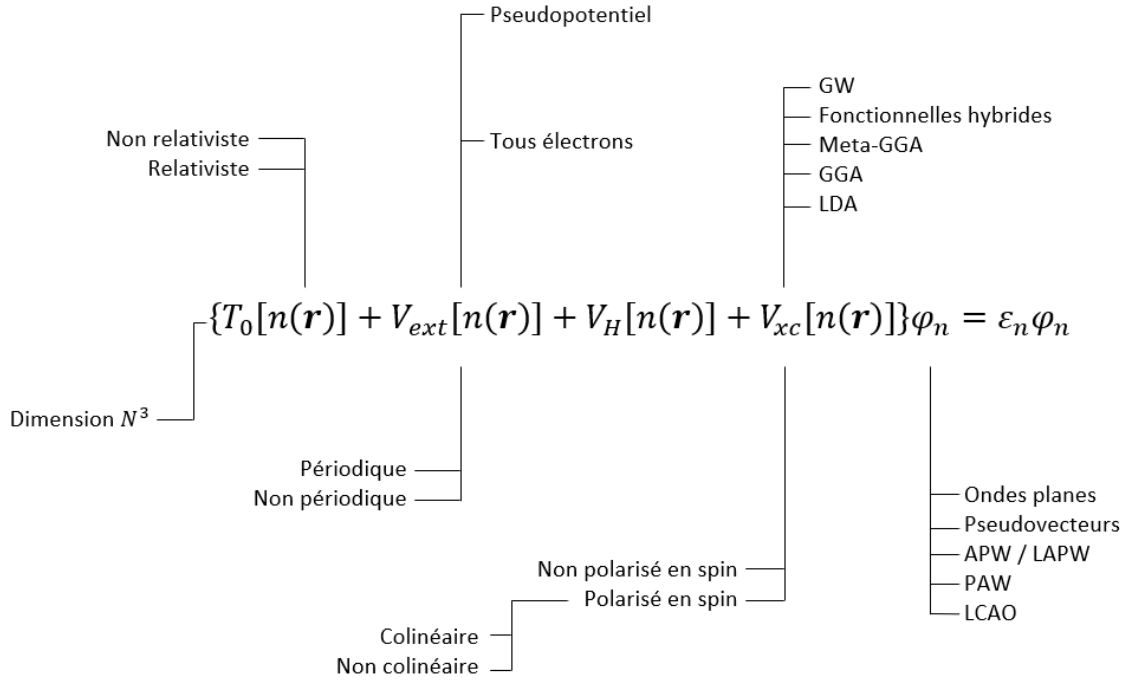


FIGURE 2.3 – Système d'équations de Kohn et Sham avec les différentes approximations possibles sur chacun des termes de l'équation de Kohn et Sham. (Inspiré de la présentation de T. Deutsch du 20 juin 2012 [Deutsch 2012], page 47)

Nous détaillerons en particulier, les différentes approximations possibles sur le terme d'échange et de corrélation ainsi que les diverses bases utilisables dans les calculs DFT dans les sections suivantes.

2.3.1 Approximations du terme d'échange et corrélation

Nous avons vu que les propriétés d'un solide ou d'une molécule peuvent se ramener à la résolution d'un système d'équations, dit de Kohn et Sham, faisant intervenir des fonctions d'onde monoélectroniques et la densité électronique. Le terme d'échange et corrélation de cette équation ne peut pas être exprimé de façon exacte et doit faire l'objet d'approximations. Ces approximations sont en générales dépendantes du système étudié et leur choix est un critère important pour la validité des calculs *ab initio* DFT. Nous allons présenter ici quelques fonctionnelles adaptées aux systèmes que nous avons étudiés.

Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA pour *Local Density Approximation*) est l'approximation la plus simple qui puisse être faite sur le terme d'échange et corrélation. Elle consiste à supposer que le potentiel d'échange et corrélation est une fonctionnelle uniquement de la densité électronique. Le système est considéré localement comme un gaz homogène d'électrons de densité n . On peut alors exprimer l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} par l'énergie d'échange et corrélation par électron ε_{xc} :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.9)$$

ε_{xc} est ensuite décomposée en deux termes correspondant à l'énergie d'échange ε_x et à l'énergie de corrélation ε_c par électron :

$$\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

Une expression analytique a été proposée pour ε_x par Dirac [Dirac 1930] :

$$\varepsilon_x(r_S) = -\frac{3}{4\pi r_S} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (2.11)$$

Avec $r_S = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \frac{1}{a_0}$; où a_0 est le rayon de Bohr. Pour l'énergie de corrélation ε_c , différentes formulations ont été proposées [Perdew 1981, Vosko 1980] d'après des calculs numériques Monte Carlo [Ceperley 1980] réalisés en

considérant un modèle de gaz homogène d'électrons. L'une des formulations les plus couramment utilisées est celle proposée par Perdew et Wang [Perdew 1992]. Ici l'expression de $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ ne considère pas les spins des électrons, ce qui rend l'étude des matériaux magnétiques impossible. Pour pallier à ce problème, l'utilisation de la LSDA pour *Local Spin Density Approximation* est nécessaire ; elle diffère de la méthode LDA en considérant ε_{xc} comme une fonctionnelle de deux densités électroniques correspondant aux deux états de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Le terme d'échange devient :

$$\varepsilon_x(r_S, \xi) = -\frac{3}{4\pi r_S} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \left[\frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}}{2} \right] \text{ (en Hartree)} \quad (2.12)$$

Avec $\xi = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow}$, où $n_\sigma = \sum_n f_n^\sigma \varphi_n^\sigma$ est la densité électronique pour l'état de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Les travaux de Perdew et Wang [Perdew 1992] définissent une équation analytique pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(r_S, \xi)$ pour les systèmes magnétiques.

Si l'approximation L(S)DA a montré son efficacité pour calculer les propriétés électroniques de divers matériaux, comme les métaux par exemple, elle aboutit à des résultats avec un moins bon accord avec les mesures expérimentales pour des matériaux qui présentent des variations plus abruptes de la densité électronique (comme c'est le cas des oxydes en général). Dans ce cas, cette approximation atteint ses limites dans la détermination de l'énergie totale ou de la largeur de bande interdite par exemple. Pour pallier à ces problèmes, une autre approximation a été développée : l'approximation dite du gradient généralisé (GGA pour *Generalized Gradient Approximation*).

Approximation du gradient généralisé

L'approximation GGA propose que le potentiel d'échange et corrélation E_{xc} soit une fonctionnelle qui dépend à la fois de la densité électronique des deux spins : $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$, mais aussi de leur variation locale via leur gradient $\nabla n_\uparrow$ et $\nabla n_\downarrow$:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}), \nabla n_\uparrow(\mathbf{r}), \nabla n_\downarrow(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.13)$$

avec $n = n_\uparrow + n_\downarrow$. Perdew, Burke et Ernzerhof [Perdew 1996a] proposèrent de simplifier cette equation en exprimant l'énergie d'échange et corrélation comme étant l'énergie d'échange LDA multiplié par un facteur F_{XC} contenant les variations locales de la densité :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_x^{(LDA)}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) F_{XC}(r_S, \xi, s) d^3\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Cette équation est connue comme étant la formulation PBE. Avec s , une variable dépendante du gradient de la densité électronique : $s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$. Plusieurs fonctions peuvent être utilisées pour le facteur F_{XC} .

Dans ce manuscrit, la plupart des résultats présentés ont été obtenus avec la version "PBE" révisée pour les solides (PBEsol) par Csonka *et al.* [Csonka 2009], dont le facteur s diffère de celui du PBE classique ($s = \frac{n}{2(3\pi^2 n)^{1/3}}$ pour la version PBEsol). Cette version a l'avantage de présenter un meilleur accord entre le paramètre de maille calculé et expérimental pour une largeur de bande interdite calculée similaire aux autres version GGA.

Autres approximations

La précision des méthodes de calcul DFT peut être représentée sous la forme d'une échelle de Jacob (figure 2.4) [Perdew 2005] : plus le numéro de l'échelon est grand, plus la méthode de calcul sera précise, mais en contrepartie le coût en temps et en ressources de calcul sera grand.¹

Les deux premiers échelons sont donnés par les deux approximations que nous venons de décrire : la LDA et la GGA respectivement pour les échelons 1 et 2, il s'agit des approximations les plus simples pour le terme d'échange et corrélation. On trouve à l'échelon 3 toutes les méthodes dites méta-GGA qui par rapport à l'approximation GGA prennent en compte la dérivé seconde de la densité électronique ou considérant les opérateurs énergie cinétique τ dans l'expression du terme d'échange et corrélation [Wang 2014] ; nous pouvons citer comme exemple de fonctionnelles méta-GGA, la fonctionnelle GGA-SCAN [Sun 2015] et la fonctionnelle de Becke-Johnson modifié (mBJ) [Becke 2006, Tran 2009].

Au 4ème échelon, on trouve toutes les méthodes dites de fonctionnelles hybrides telles que celle introduite par A.D. Becke en 1993 [Becke 1993]. Ces fonctionnelles consistent à considérer le système en deux parties : la première partie correspond au système sans interaction soit à un gaz d'électrons libres dont l'énergie d'échange peut être

1. Il est cependant important de noter que la précision dépend du système considéré et que certaines propriétés peuvent mieux être décrites avec des fonctionnelles simples (échelon bas) que des fonctionnelles plus élaborées (échelon élevé).

calculée de façon exacte grâce aux équations de Hartree-Fock (adaptées à la formulation de Kohn et Sham), la seconde partie correspond au système en interaction dit "réel" qui est traité avec les approximations standards de la DFT : LDA / GGA / meta-GGA avec l'énergie d'échange et de corrélation correspondante. L'énergie d'échange et corrélation de la fonctionnelle hybride est alors une moyenne de ces deux parties, dont la proportion est établie de manière empirique en fonction du système considéré. Les méthodes de fonctionnelles hybrides donnent de bons résultats sur la description des liaisons chimiques [Becke 1993], mais aussi sur celle des structures électroniques des isolants et des semi-conducteurs, en particulier sur la valeur de leur largeur de bande interdite [Becke 1993]. Cependant le coût en temps et en ressources de calculs est relativement grand en comparaison avec les méthodes plus classiques que sont la LDA et la GGA. Parmi les fonctionnelles hybrides les plus connues, nous pouvons citer : la PBE0 [Perdew 1996b], la HSE06 [Krukau 2006] et la B3LYP [Stephens 1994].

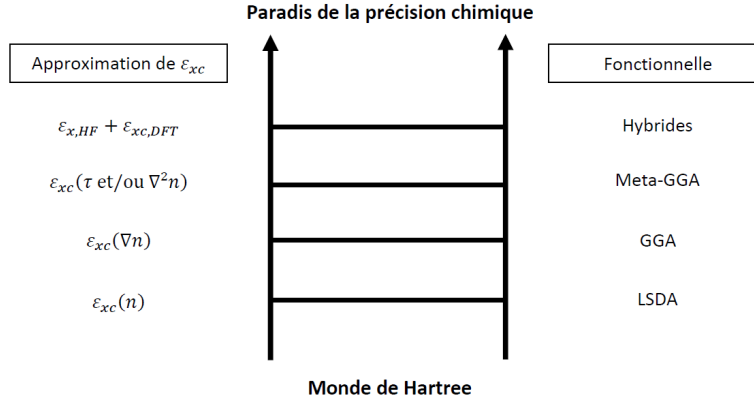


FIGURE 2.4 – Échelle de Jacob de la DFT 2.4. Le « paradis de la précision chimique » correspond à des fonctions d'onde calculées de façon exacte alors que le « monde de Hartree » représente l'approximation la plus basse qui puisse être faite (pas d'interaction entre les électrons). La colonne de droite donne le type de la fonctionnelle tandis que la colonne de gauche correspond à la dépendance du terme d'échange et corrélation ε_{xc} .

Bien qu'elles fonctionnent de manière différente que les méthodes DFT, il est important de discuter également des fonctions de Green type GW pour résoudre l'Hamiltonien du système [Hedin 1965, Strinati 1980]. Ces fonctions sont connues pour être généralement beaucoup plus précises que les méthodes DFT que nous venons de décrire (en particulier pour le calcul des largeurs de bande interdite). La résolution de l'Hamiltonien par fonctions de Green GW se base sur le calcul de l'énergie de quasiparticules, représentant l'excitation liée à l'ajout ou au retrait d'un électron d'un système multi-électronique. L'énergie des quasi-particules sont approximées en considérant leurs interactions avec le milieu comme une perturbation, ces énergies peuvent alors être définies comme le produit d'une fonction de Green G avec l'interaction de Coulomb écrantée W (= énergie d'échange Hartree-Fock). Bien qu'elles soient connues pour être bien plus précises que les méthodes DFT, le coût en temps et en ressources de calculs se trouve être beaucoup plus important pour les fonctions de Green, limitant ainsi leur utilisation à des systèmes simples, avec peu d'atomes. On peut aussi noter que les méthodes GW nécessitent d'avoir comme paramètre initiale un jeu de fonctions d'onde calculé au préalable par d'autres méthodes (DFT, Hartree-Fock).

2.3.2 Base de l'hamiltonien

Le choix de la base sur laquelle seront développées les fonctions d'onde est un paramètre crucial pour la diagonalisation numérique de l'hamiltonien, que ce soit en terme de précision ou de temps de calculs [Cottenier 2013]. La base la plus triviale est la base cartésienne $\mathcal{B}_C = x, y, z$, cependant comme nous l'avons décrit en début de ce chapitre, les fonctions d'onde d'un système cristallin sont périodiques, contrairement aux fonctions x, y et z qui sont linéaires. Ainsi diagonaliser les fonctions d'onde dans cette base sera complexe, peu précis et long en temps de calcul, en d'autres termes, la base cartésienne n'est pas adaptée aux fonctions d'onde d'un système cristallin. Il est alors nécessaire de développer ces fonctions d'onde sur une autre base avec des fonctions simples à traiter numériquement tout en gardant une forme proche des fonctions d'onde du système, nous cherchons aussi à avoir une base avec le moins d'éléments possible afin de réduire le temps de calcul.

Dans une base $\mathcal{B}$ quelconque de dimension P , définie par les fonctions $\varphi_p^{\mathcal{B}}$, les fonctions d'onde monoélectroniques de Kohn et Sham φ_n s'écrivent de la manière suivante :

$$\varphi_n = \sum_p^P c_p^n \varphi_p^{\mathcal{B}} \quad (2.15)$$

avec les coefficients $c_p^n = \langle \varphi_n | \varphi_p^{\mathcal{B}} \rangle$. Trouver les fonctions propres de l'Hamiltonien de Kohn et Sham (Eq.) revient à diagonaliser la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_p^{\mathcal{B}} | H_{KS} | \varphi_q^{\mathcal{B}} \rangle - \epsilon_i \langle \varphi_p^{\mathcal{B}} | \varphi_q^{\mathcal{B}} \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^n \\ \vdots \\ c_P^n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Les $\langle \varphi_p^{\mathcal{B}} | \varphi_q^{\mathcal{B}} \rangle$ sont les éléments de la matrice de recouvrement S . Si la base $\mathcal{B}$ est orthogonale, alors les éléments de la matrice de recouvrement sont tels que $S_{pq} = \delta_{pq}$, autrement dit, la matrice de recouvrement S correspond à la matrice identité. Avoir une base orthogonale est ainsi bénéfique pour simplifier la résolution numérique de l'Hamiltonien.

Pour des systèmes périodiques, la base la plus simple est une base orthogonale d'ondes planes telle que :

$$\varphi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_p^K c_{\mathbf{K}}^n e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.17)$$

Pour avoir une solution exacte, le nombre d'ondes planes doit être infini. Cependant, pour une résolution numérique, nous devons faire l'approximation d'un nombre fini d'ondes planes. En pratique nous fixons une énergie de coupure E_{cut} telle que :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (2.18)$$

Avec m_e la masse de l'électron. Les ondes planes considérées pour le calcul sont celles dont la norme est inférieure à K_{max} : $K < K_{max}$.

Le choix de l'énergie de coupure est un paramètre crucial pour la validité d'un calcul type DFT. Une étude préalable de la convergence de la propriété étudiée en fonction de l'énergie de coupure est nécessaire pour choisir judicieusement E_{cut} .

Loin des noyaux atomiques, les électrons se comportent comme des électrons libres, ce qui permet aux ondes planes de décrire convenablement les états de Bloch dans ces régions, la projection nécessite alors un faible nombre d'ondes planes. Cependant, à cause des fluctuations rapides des état de Bloch près des noyaux atomiques, le nombre d'ondes planes nécessaire pour une bonne description du système devient trop important pour une résolution numérique (pouvant aller jusqu'à 10^8 ondes planes par électron). Les ondes planes ne sont donc pas adaptées à la description des fonctions près des noyaux atomiques, d'autres bases ont été développées afin de décrire correctement les fonctions d'onde dans tout le système.

Pseudopotentiel

Une de ces bases utilise la méthode des pseudopotentiels [Ashcroft 2002, Hamann 1979], elle consiste à traiter les électrons de cœur et de valence séparément. Elle se base sur le constat que les électrons de cœur sont principalement situés proches des noyaux atomiques et n'interagissent que faiblement avec les autres électrons du système, leurs fonctions d'onde φ_c peuvent donc être facilement calculées si on considère le système atome et électrons de cœur comme étant isolés (*frozen core approximation*). Les électrons de valence φ_v sont projetés sur une base de fonctions d'onde plane orthogonales aux états de cœurs :

$$\varphi_v(\mathbf{r}) = \phi_v + \sum_c b_c \varphi_c(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Avec $\phi_v(\mathbf{r})$ la partie en ondes planes de $\varphi_v(\mathbf{r})$: $\phi_v(\mathbf{r}) = \sum_K c_K e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$ et $b_c = \int \varphi_c^*(\mathbf{r}') \phi_v(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'$. En utilisant une telle base, on peut montrer que la résolution de l'Hamiltonien du système peut se ramener à la résolution d'un pseudohamiltonien agissant sur des pseudofonctions d'onde $\tilde{\phi}_v$, d'énergie ϵ_v , correspondant à l'énergie de l'électron de valence v :

$$\tilde{H} \tilde{\phi}_v = \epsilon_v \tilde{\phi}_v \quad (2.20)$$

$\tilde{H}$ contient un terme d'énergie cinétique $-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e}$ et un pseudopotentiel $\tilde{V}$, ce dernier représente le potentiel périodique du système V et d'un potentiel fictif V^R correspondant à l'interaction entre les électrons de valence et ceux de cœur : $\tilde{V} = V + V^R$. Les fonctions propres $\tilde{\phi}_v$ de $\tilde{H}$ correspondent à la partie en ondes planes ϕ_v des électrons de valence, on retrouve alors l'expression de φ_v de l'équation 2.19.

L'utilisation des pseudopotentiels présente deux avantages : 1) les états propres des électrons de cœur sont calculés simplement pour des atomes isolés et l'équation de Schrödinger est résolue uniquement pour les électrons

de valence, ce qui réduit considérablement le temps de calcul pour des systèmes composés d'éléments lourds, 2) la base utilisée pour décrire les électrons de valence est orthogonale, simplifiant ainsi la résolution numérique de l'Hamiltonien. Cependant, comme pour la projection sur les fonctions d'onde plane, la méthode des pseudopotentiels a du mal à correctement décrire la variation des fonctions d'onde monoélectroniques près des noyaux atomiques, présentant ainsi des difficultés à traiter correctement des systèmes comportant des métaux de transition. Les travaux de Vanderbilt [Vanderbilt 1990] ont montré qu'il était possible d'avoir une meilleure description de ces fonctions d'onde en considérant un déficit d'électrons dans les sphères atomiques centrées sur les noyaux, écrantant ainsi le pseudopotentiel $\tilde{V}$, cette méthode donna lieu aux potentiels doux ("ultrasoft").

Ondes planes augmentées et Ondes planes augmentées linéaires

La méthode des ondes planes augmentées ou APW (*Augmented Plane Wave*) permet de diviser l'espace en deux zones correspondant à 1) l'intérieur des sphères d'augmentation S_α centrées sur les noyaux atomiques α et de rayon r_c et 2) l'extérieur de ces sphères constituant la zone interstitielle I . À l'intérieur des sphères, les fonctions d'onde sont développées sur une base d'harmoniques sphériques, tandis qu'à l'extérieur, elles sont développées sur une base de fonctions d'onde plane. Un élément de cette base est alors exprimé par l'équation suivante :

$$\varphi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_l^m(\hat{r}') & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.21)$$

$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$ désigne la position par rapport au noyau α , $\hat{r}'$ est l'angle en coordonnées sphériques de $\mathbf{r}'$. $u_l^\alpha(r', E)$ et $Y_l^m(\hat{r})$ sont respectivement la partie radiale et l'harmonique sphérique du noyau α , l et m sont les nombres quantiques orbitales et magnétiques. $A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ est un coefficient à déterminer.

La méthode APW nécessite une base $\mathcal{B}$ de dimension moins grande qu'une base d'ondes planes pour correctement décrire les états monoélectroniques. Cependant elle présente deux grands désavantages : 1) la base n'est pas orthogonale rendant ainsi la diagonalisation plus complexe de l'Hamiltonien par rapport à une projection sur des ondes planes ou en utilisant la méthode des pseudopotentiels, 2) on observe que la partie radiale du développement $u_l^\alpha(r', E)$ dépend directement de l'énergie de l'état électronique que l'on cherche à déterminer. Ainsi pour pouvoir correctement utiliser cette méthode, il est nécessaire de procéder par itération pour déterminer à la fois l'énergie de l'état électronique et le jeu de paramètres $A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$, ce qui peut augmenter considérablement le temps de calcul pour la diagonalisation de l'Hamiltonien. On peut cependant pallier à ce problème en faisant un développement linéaire de la partie radiale en fonction de l'énergie donnant ainsi la méthode LAPW (*Linear Augmented Plane Wave*), dont la base est définie par des fonctions de la forme :

$$\varphi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right] Y_l^m(\hat{r}) & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.22)$$

où $\dot{u}_l^\alpha$ est la dérivée première par rapport à l'énergie de u_l^α et $B_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ est un coefficient à déterminer. Bien que plus précise que les projections sur ondes planes ou en utilisant des pseudopotentiels, la méthode LAPW reste cependant plus longue en terme de temps de calcul (en particulier car il s'agit d'un calcul dit « tous électrons »), ce qui peut être problématique pour la résolution numérique de systèmes à grand nombre d'atomes.

Ondes augmentées par projecteur

La méthode dite de *Projector Wave Method* (PAW) a été développée par Blöchl [Blöchl 1994] afin de faire coïncider les méthodes LAPW et celle des pseudopotentiels. Comme pour les méthodes APW et LAPW, elle divise l'espace en deux zones correspondant à l'intérieur des sphères d'augmentation et la zone interstitielle. La fonction d'onde tout électrons φ_n est définie par rapport à la pseudo fonction d'onde $\tilde{\varphi}_n$, les fonctions d'onde de l'atome isolé ϕ_i (où les indices i font référence aux sites atomiques R , et aux nombres quantiques N, l et m) et des pseudos fonctions d'onde $\tilde{\phi}_i$ identiques aux fonctions ϕ_i dans les zones interstitielles, elles correspondent à des fonctions lisses et plus pratiques à manipuler numériquement à l'intérieur des sphères d'augmentation :

$$\begin{cases} r < r_c : & |\varphi_n\rangle = |\tilde{\varphi}_n\rangle + \sum_i c_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \\ r > r_c : & |\varphi_n\rangle = |\tilde{\varphi}_n\rangle \end{cases} \quad (2.23)$$

avec $c_i = \langle \tilde{p}_i | \varphi_n \rangle$, où $\tilde{p}_i$ est un projecteur vérifiant $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$.

Les pseudos fonctions d'onde peuvent être calculées de plusieurs manières, les principales étant la méthode LAPW ou celle des pseudopotentiels (ou *ultrasoft*).

Fonctions de Wannier

Nous avons vu précédemment que les états propres d'un système cristallin sont exprimés en fonction des états de Bloch périodiques, les états propres sont donc des états délocalisés dans tout le cristal. Cette représentation est problématique si on souhaite étudier des propriétés qui dépendent de la localisation spatiale des électrons, telles que la polarisation électrique ou certaines propriétés de transport. Contrairement aux états de Bloch, les fonctions de Wannier $w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ [Wannier 1937, Des Cloizeaux 1963] sont localisées dans l'espace réel et sont donc adaptées à la détermination de ce genre de propriété. Bien que la formulation de ces fonctions n'est pas adaptée aux calculs type DFT, la diagonalisation d'un hamiltonien dans cette base permet de déterminer diverses propriétés qui peuvent compléter les résultats DFT.

Les fonctions de Wannier correspondent à la transformé de Fourier des états de Bloch :

$$w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \iiint e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (2.24)$$

Bien qu'elles ne soient pas périodiques, les fonctions de Wannier sont nommées suivant un vecteur du réseau de bravais $\mathbf{R}$, afin que deux fonctions de Wannier à différent $\mathbf{R}$ soient en réalité une translation de l'une par rapport à l'autre, cette propriété est exprimée par la relation suivante :

$$w_{n,\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_{n,0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.25)$$

Les fonctions de Bloch sont définies à un facteur de phase près, il en résulte que plusieurs jeux de fonctions de Wannier différentes existent pour un même système et dépendent ainsi d'une jauge. La position moyenne et la dispersion de ces fonctions ne sont donc pas uniques et diffèrent en fonction du choix de jauge. Marzari et Vanderbilt [Marzari 1997] ont proposé de choisir le jeu de fonctions de Wannier qui minimise la dispersion de chaque fonction de Wannier, donnant lieu aux « *maximally localized Wannier functions* » (MLWF). Ces MLWF permettent d'assimiler le centre de chacune des fonctions de Wannier $\bar{\mathbf{r}}_n$ à la position moyenne d'un électron, permettant ainsi de déterminer certaines propriétés de transport, comme la conductivité électrique, thermoélectricité [Pizzi 2014], l'effet Hall de spin [Qiao 2018], la conductivité anormale de Hall [Wang 2006] et aussi les courbures de Berry [King-Smith 1993].

Méthode des liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes ou "*Linear Combination of Atomic Orbitals*" (LCAO), introduite par Bloch en 1929 [Bloch 1929], est une méthode permettant d'exprimer les fonctions d'onde du système au travers de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Par rapport aux méthodes de calcul type DFT, la méthode LCAO permet de visualiser plus facilement l'influence des différentes interactions possibles entre les atomes et/ou les orbitales sur les différentes propriétés du système [Ashcroft 2002].

Pour un cristal composé d'un atome par cellule unité, nous avons l'hamiltonien suivant :

$$H = H_{at} + \Delta U \quad (2.26)$$

Avec H_{at} l'hamiltonien d'un atome isolé et ΔU la différence de potentiel entre l'atome isolé et le potentiel cristallin (potentiel provoqué par l'ensemble des atomes du cristal). Les fonctions de Bloch $\varphi_{n,\mathbf{k}}$ d'énergie $E_{n,\mathbf{k}}$ respectent l'équation suivante :

$$H\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n,\mathbf{k}}\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, il est possible d'exprimer les fonctions de Bloch du système au travers d'un jeu de fonctions d'onde localisées appelées fonctions de Wannier (equation 2.24). Comme décrit précédemment, ce jeu de fonctions n'est pas unique, il est alors possible de choisir des orbitales monoatomiques centrées sur chacun des atomes du système comme étant notre jeu de fonctions d'onde localisées. Les fonctions d'onde monoatomiques $\phi_i(\mathbf{r})$ vérifient :

$$H_{at}\phi_i(\mathbf{r}) = E_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

avec E_i l'énergie de l'orbitale atomique. Ces fonctions d'onde décroissent rapidement pour des valeurs de $\mathbf{r} \neq \mathbf{0}$, ainsi le recouvrement d'orbitales $\int \phi_i(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R})d\mathbf{r}$ entre deux fonctions situées sur deux sites atomiques différents tendent vers 0 [Slater 1954]. On a alors :

$$\int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r} + \mathbf{R})d\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \text{ et } \mathbf{R} = 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.29)$$

Les fonctions de Bloch du système $\varphi_{n,\mathbf{k}}$ peuvent être assimilées à la transformée de Fourier des fonctions d'onde monoatomiques de chaque site atomique :

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.30)$$

Les états propres $\varphi_{n,\mathbf{k}}$ du système sont alors une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

Il est possible de généraliser l'équation précédente pour prendre le cas de plusieurs orbitales atomiques et pour une maille élémentaire contenant plusieurs atomes, on obtient ainsi l'équation suivante :

$$\varphi_{n,\mathbf{k}} = \sum_i^N c_{n,i,\mathbf{k}} \phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

où N est le nombre d'atomes et d'orbitales atomiques considéré. La détermination des paramètres $c_{n,i,\mathbf{k}}$ se fait en résolvant l'équation séculaire de l'Hamiltonien :

$$\begin{pmatrix} H_{1,1} & \cdots & H_{1,j} & \cdots & H_{1,N} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ H_{i,1} & \cdots & H_{i,j} & \cdots & H_{i,N} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ H_{N,1} & \cdots & H_{N,j} & \cdots & H_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{n,1,\mathbf{k}} \\ \vdots \\ c_{n,i,\mathbf{k}} \\ \vdots \\ c_{n,N,\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E_n(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} c_{n,1,\mathbf{k}} \\ \vdots \\ c_{n,i,\mathbf{k}} \\ \vdots \\ c_{n,N,\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

avec $H_{i,j} = \langle \phi_{i,\mathbf{k}} | H | \phi_{j,\mathbf{k}} \rangle$ les intégrales de saut d'une orbitale i vers une orbitale j .

La valeur des intégrales est nécessaire pour diagonaliser l'Hamiltonien et ainsi déterminer les propriétés du système. Ces intégrales peuvent être déterminées de deux manières différentes : soit de manière auto-cohérente à partir de méthodes de calcul *ab initio* type Hartree-Fock ([Roothaan 1951]) ou DFT ([Soler 2002]) avec des fonctions d'onde projetées suivant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, soit de manière empirique en établissant un modèle de Slater-Koster [Slater 1954], qui permet de déterminer les intégrales qui s'annulent et de donner une expression analytique approchée des intégrales en fonction de la géométrie du système et de la forme des orbitales atomiques à partir des tables de Slater et Koster [Slater 1954]. Les paramètres de ces expressions sont ensuite ajustés en quelques points $\mathbf{k}$ de la zone de Brillouin (correspondant généralement aux points de haute symétrie) par rapport à des résultats soit expérimentaux, soit provenant d'autres méthodes de calcul (DFT, GW,...) [Roy 2015].

2.4 Méthodes des invariants

Les cristaux peuvent être classés dans 230 groupes d'espace en fonction de leurs symétries et de leurs translations. Chaque groupe d'espace correspond à un des 32 groupes ponctuels de symétrie auquel on associe un réseau de Bravais donnant les translations du système [Bradley 2010]. Le théorème de Noether [Noether 1918] donne une corrélation entre les grandeurs physiques conservées (niveaux d'énergie dégénérés ou de l'orientation de la polarisation électrique par exemple) et les symétries du système, autrement dit, il est possible de connaître qualitativement certaines propriétés du système seulement à partir de la structure atomique d'un matériau sans avoir à effectuer de calcul complexe. De plus, lors de calculs types DFT, les opérations de symétrie du système peuvent être utilisées afin de simplifier la résolution de l'équation de Kohn et Sham. On s'attend donc à ce que la forme analytique de l'Hamiltonien reflète aussi les symétries du groupe d'espace auquel appartient le système. Introduit en 1956 par Luttinger [Luttinger 1956] et approfondi par la suite par Bir et Pikus [Bir 1974], la théorie des invariants permet de déterminer une forme analytique de l'Hamiltonien en connaissant uniquement le groupe d'espace et donc les symétries du système grâce à la théorie des groupes².

Supposons que l'hamiltonien H d'un groupe G dépend d'un ensemble de variables $\mathcal{K}$ ³ et d'un ensemble d'opérateurs $\mathcal{X}$ ⁴. La théorie des invariants indique que $H(\mathcal{K})$ doit rester invariant pour n'importe quelle opération de symétrie g de G , ce qui est décrit par la relation suivante [Bir 1974] :

$$H(\mathcal{K}) = D(g)H(g^{-1}\mathcal{K})D^{-1}(g) \quad (2.33)$$

Où $D(g)$ est la représentation matricielle de l'opération de symétrie g de G (exemple : $D(g = C_4) = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

pour une symétrie de rotation d'ordre 4, $g = C_4$ dans la notation de Schoenflies [Schoenflies 1891], exprimée dans la base cartésienne où z correspond à l'axe de rotation).

2. Une description plus détaillée de la théorie des groupes en physique du solide peut être trouvée dans les livres de Bir et Pikus [Bir 1974], Yu et Cardona [YU 2010], Dresselhaus et A. Jorio [Dresselhaus 2007] et Winkler [Winkler 2003].

3. $\mathcal{K}$ peut être le vecteur d'onde $\mathbf{k}$, un champ électrique ou magnétique externe, ou encore un tenseur de contrainte.

4. $\mathcal{X}$ peut être la position, le moment cinétique, le moment magnétique orbitale ou de spin par exemple.

L'Hamiltonien H correspond à la représentation unité qui reste invariante pour n'importe quelle opération de symétrie de G . En physique du solide, elle est généralement notée Γ_1 dans la notation Koster, Dimmock, Wheeler et Satz [Koster 1963].⁵ L'Hamiltonien peut être décrit comme une somme de termes I_j :

$$H(\mathcal{K}) = \sum_j a_j I_j(\mathcal{K}) \quad (2.34)$$

où les a_j sont des paramètres spécifiques au matériau étudié, qui doivent être ajustés en fonction de résultats expérimentaux ou à partir de calculs *ab initio*. Les $I_j(\mathcal{K})$ sont des combinaisons linéaires entre les variables $\mathcal{K}$ et d'opérateurs $\mathcal{X}$. Les termes I_j doivent rester invariants pour n'importe quelle opération de symétrie g de G (Les I_j correspondent aussi à une représentation unité), elles respectent donc la même relation que H :

$$I_j(\mathcal{K}) = D(g)I_j(g^{-1}\mathcal{K})D^{-1}(g) \quad (2.35)$$

Le principe de la méthode des invariants consiste alors à déterminer toutes les combinaisons I_j de $\mathcal{K}$ et $\mathcal{X}$ qui restent invariantes aux opérations de symétrie de G . La théorie des groupes permet de simplifier la recherche de ces combinaisons en décomposant la représentation de $\mathcal{K}$ et $\mathcal{X}$ en un ensemble de représentations irréductibles du système $\mathcal{K}^{(i)}$ (correspondant à la représentation irréductible Γ_i) et $\mathcal{X}^{(j)}$ (Γ_j). En effet, la théorie des groupes indique que seules les combinaisons de $\mathcal{K}^{(i)}$ et $\mathcal{X}^{(i)}$ de même représentation Γ_i contiennent la représentation unité Γ_1 et donc peuvent être invariants à l'application de tous les éléments de G [Bir 1974].

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la théorie des invariants pour établir un Hamiltonien modèle à deux bandes pour des bandes dégénérées près des points de haute symétrie, dans le but de décrire la texture de spin et les levées de dégénérescence provoquées par les couplages spin-orbite aux voisinages de ces points. Dans certains groupes d'espace, ces couplages peuvent donner lieu à des effets type Rashba ou Dresselhaus, comme nous les avons décrits dans le chapitre 1.

Nous allons maintenant donner un exemple de la détermination de l'Hamiltonien modèle à deux bandes pour un groupe ponctuel C_{4v} , muni de la symétrie d'inversion dans le temps $\mathcal{T}$.

L'effet des opérations de symétrie sur le vecteur d'onde $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ et sur les matrices de Pauli $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ est donné dans le tableau 2.1.

	C_4	σ_v	$\mathcal{T}$
k_x	$-k_y$	k_x	$-k_x$
k_y	k_x	$-k_y$	$-k_y$
k_z	k_z	k_z	$-k_z$
σ_x	$-\sigma_y$	$-\sigma_x$	$-\sigma_x$
σ_y	σ_x	σ_y	$-\sigma_y$
σ_z	σ_z	$-\sigma_z$	$-\sigma_z$

TABLE 2.1 – Tableau des transformations que subissent le vecteur axial $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ et le vecteur polaire $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ par l'application des symétries du groupe ponctuel C_{4v} muni de la symétrie d'inversion dans le temps $\mathcal{T}$. C_4 et σ_v sont les générateurs du groupe ponctuel C_{4v} et correspondent respectivement à une rotation d'ordre 4 et à une symétrie miroir contenant l'axe d'ordre 4 dans la notation de Schoenflies [Schoenflies 1891]. A partir des générateurs, il est possible d'obtenir par combinaison toutes les opérations de symétrie du système.

La table des caractères du groupe C_{4v} est donnée dans le tableau suivant :

5. La notation dépend du point de haute symétrie étudié, on peut alors avoir des notations de type X_1 et M_1 , si on utilise les représentations irréductibles aux points X et M .

Représentation irréductible		Fonctions de la base		E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Mulliken	KDWS	ordre 1	ordre 2					
A_1	Γ_1	z	$x^2 + y^2, z^2$	1	1	1	1	1
A_2	Γ_2	R_z		1	1	1	-1	-1
B_1	Γ_3		$x^2 - y^2$	1	1	-1	1	-1
B_2	Γ_4		xy	1	1	-1	-1	1
E	Γ_5	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)	2	-2	0	0	0

TABLE 2.2 – Table des caractères $\chi(g)$ des classes de symétrie E, C_2, C_4, σ_v et σ_d du groupe ponctuel C_{4v} (le nombre devant la symétrie g est le nombre d'éléments dans la classe de g). Les représentations irréductibles sont données dans la notation de Mulliken [Mulliken 1933] (utilisée en chimie moléculaire) et la notation de Koster, Dimmock, Wheeler et Satz (KDWS) [Koster 1963] (utilisée en physique du solide [Bradley 2010]). La colonne « Fonctions de la base » donne des exemples de fonctions d'ordre 1 ou 2 de la représentation irréductible Γ_i , les variables x, y et z correspondent aux composantes d'un vecteur polaire (tel que le vecteur position $\mathbf{r}$ ou les vecteurs d'onde $\mathbf{k}$), tandis que les variables R_j correspondent à celles d'un vecteur axial (tel que les moments cinétiques $\mathbf{L}$ ou de spin $\boldsymbol{\sigma}$)

Les termes autorisés dans H sont les termes qui sont : 1) de représentation irréductible Γ_1 , c'est à dire invariants aux opérations de symétrie spatiales et 2) d'ordre pair afin de rester invariants à la symétrie d'inversion dans le temps. A partir du tableau 2.2, on peut directement trouver trois termes respectant ces conditions : $k_z^2, k_x^2 + k_y^2$ et les valeurs constantes (ordre 0) que nous regrouperons dans le terme E_0 .

Les autres termes invariants sont des combinaisons de variables $\mathcal{K} = \mathbf{k}$ avec les opérateurs $\mathcal{X} = \boldsymbol{\sigma}$ dont le résultat est de représentation Γ_1 . Le tableau 2.2 nous indique que le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ (vecteur polaire) peut être décomposé suivant les représentations irréductibles Γ_1 (pour k_z) et Γ_5 (pour k_x et k_y), tandis que les matrices de Pauli (vecteur axial) $\boldsymbol{\sigma}$ se décomposent en Γ_2 (pour σ_z) et Γ_5 (pour σ_x et σ_y).

Ici, le seul produit autorisé d'après le tableau 2.2 est celui entre deux représentations $\Gamma_5 : (k_x, k_y) \otimes (\sigma_x, \sigma_y)$. Le produit direct $\Gamma_5 \otimes \Gamma_5$ se décompose en $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$, autrement dit $(k_x, k_y) \otimes (\sigma_x, \sigma_y)$ donne 4 combinaisons différentes, chacune correspondant à des représentations irréductibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ ou Γ_4 . Les différentes combinaisons sont :

- $\sigma_x k_x + \sigma_y k_y$
- $\sigma_x k_y + \sigma_y k_x$
- $\sigma_x k_x - \sigma_y k_y$
- $\sigma_x k_y - \sigma_y k_x$

Le tableau 2.1 permet de déterminer les transformations subies par ces combinaisons par les opérations de symétrie de G , ce qui permet par la suite de déterminer leur représentation irréductible à partir du tableau 2.2. On trouve que :

- $\sigma_x k_x + \sigma_y k_y$ correspond à Γ_2
- $\sigma_x k_y + \sigma_y k_x$ correspond à Γ_3
- $\sigma_x k_x - \sigma_y k_y$ correspond à Γ_4
- $\sigma_x k_y - \sigma_y k_x$ correspond à Γ_1

Le terme qui appartient à Γ_1 est $\sigma_x k_y - \sigma_y k_x$. Tous les termes invariants et allant jusqu'à l'ordre 2 en $\mathbf{k}$ et donc autorisés à apparaître dans l'Hamiltonien H sont : $E_0, k_z^2, k_x^2 + k_y^2$ et $\sigma_x k_y - \sigma_y k_x$. En utilisant l'équation 2.34, on trouve l'Hamiltonien modèle suivant :

$$H_{C_{4v}}(\mathbf{k}) = E_0 + \alpha_1 k_z^2 + \alpha_2 (k_x + k_y)^2 + \alpha_3 (\sigma_y k_x - \sigma_x k_y) + \mathcal{O}(\mathbf{k}^3) \quad (2.36)$$

2.5 Logiciels et supercalculateur utilisés

2.5.1 VASP

Plusieurs logiciels existent pour calculer la densité électronique d'un système cristallin à travers les méthodes DFT. Durant cette thèse, nous avons choisi d'utiliser le logiciel VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [Kresse 1993, Kresse 1996b, Kresse 1996a] pour différentes raisons :

1. Il s'agit d'un code très répandu dans la communauté scientifique grâce à son optimisation performante des calculs en parallèle, réduisant ainsi significativement la durée des calculs pour des systèmes imposants, notamment pour l'optimisation de structure atomique.
2. Il met à disposition plusieurs types de fonctionnelles différentes allant du simple LDA et GGA jusqu'aux fonctionnelles hybrides en passant par diverses fonctionnelles Méta-GGA. Il permet aussi d'effectuer des calculs en GW.

3. Il présente plusieurs fonctions permettant de prendre en compte les couplages spin-orbite, calculer la polarisation électrique ainsi que les charges effectives de Born, de simuler un champ électrique et d'appliquer une correction dipolaire lors des calculs de certaines surfaces.

Les bases utilisées par VASP sont des fonctions d'onde plane décrites aux choix par des pseudopotentiels, des potentiels doux [Kresse 1994] ou en utilisant la méthode PAW [Kresse 1999]. Durant cette thèse, nous avons uniquement utilisé la méthode PAW. Dans VASP, l'interaction spin-orbite est implémentée en utilisant le formalisme du magnétisme non-colinéaire [Hobbs 2000, Steiner 2016].

Le tableau A.1 de l'appendice A présente les différents paramètres que nous avons utilisés pour les calculs réalisés au cours de cette thèse.

2.5.2 Wannier90

Afin de calculer les fonctions de Wannier MLWF, nous avons utilisé la version 2 du logiciel Wannier90 [Mostofi 2014]. Il présente l'avantage d'être interfacé avec la plupart des logiciels de calcul DFT, en particulier VASP (version 5). Il dispose aussi de plusieurs fonctionnalités permettant, par exemple, à partir des fonctions de Wannier d'extraire les intégrales d'échange entre atomes et orbitales. Cette fonctionnalité a été particulièrement utile pour établir nos modèles de liaisons fortes.

2.5.3 Supercalculateur du centre CALMIP et Parallélisation

VASP et Wannier90 ont été exécutés sur le supercalculateur OLYMPE du centre de calculs régional en Midi-Pyrénées CALMIP (<https://www.calmip.univ-toulouse.fr/>), qui dispose des caractéristiques suivantes :

- Date de mise en service : 2018
- Architecture des processeurs : Intel® Skylake 6140 à 2.3 Ghz 18 cœurs
- Nombre de nœud : 374
- Nombre de cœur par nœud : 36
- Nombre total de cœur : 13464
- Mémoire par nœud : 192 Go
- Architecture des cartes graphiques : GP-GPU Nvidia Volta (V100 - 7,8 Tflops DP)
- Nombre de carte GPU : 48, réparties sur 12 nœuds

Quelques ordres de grandeur : Pour des structures de cristal massif à 5 atomes (avec une grande densité de points pour échantillonner la zone de Brillouin) nous avons utilisé 36 cœurs et 180 Go de mémoire, les temps de calculs pour ce genre de systèmes étaient de 2 heures (temps humain) pour un calcul de relaxation atomique, 4 heures pour un calcul avec interaction spin-orbite à structure fixe et de manière auto-cohérente. Pour des systèmes de plus grande taille (surfaces / interfaces), nous avons utilisé entre 72 et 288 cœurs en fonction de la taille du système, avec un temps de calcul de l'ordre de 48 heures pour les calculs de relaxation atomique et 24 heures pour les calculs en considérant les interactions spin-orbite.

2.5.4 Post-traitement

Afin d'exploiter les fichiers de sortie des différents logiciels utilisés, des programmes *Python* (version 3) ont été développés au cours de cette thèse. Ils ont permis d'afficher à partir des fichiers OUTCAR, DOSCAR, PROCAR, EIGENVAL, LOCPOT de VASP les structures de bandes, les densités d'états, les variations du potentiel local, les textures de spin et les variations de la polarisation électrique. Ils ont permis de modéliser les hamiltoniens modèles établis à partir de la méthode des invariants et d'ajuster leurs paramètres en fonction de la structure de bandes du matériau, mais aussi de modéliser et manipuler des modèles de liaisons fortes en utilisant les intégrales d'échanges calculées par Wannier90.

Pour développer ces programmes, nous avons utilisé les bibliothèques *Numpy* et *Pandas* pour récupérer les données dans les fichiers de sorties de VASP et Wannier90, les bibliothèques *Numpy* et *Scipy* pour le traitement des données, la bibliothèque *Matplotlib* pour l'affichage des graphiques et la bibliothèque *Sympy* pour les modèles.

Chapitre 3

Effets spin-orbite dans le gaz bidimensionnel d'électrons à l'interface tout-oxyde $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$

L'objectif de ce chapitre est de présenter la variation des propriétés du gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG) apparaissant à l'interface (001) entre les deux oxydes LaAlO_3 et SrTiO_3 (LAO/STO), en fonction d'une tension de grille ou d'une contrainte biaxiale.

Nous commencerons par proposer un état de l'art autour de ce système, avant de nous intéresser à nos résultats, provenant de l'étude de LAO/STO. Nous montrerons comment la structure ainsi que le gaz 2D d'électrons et les effets spin-orbite associés peuvent être contrôlés par l'application d'un champ électrique (section 3.3), ou par les modifications de la structure atomique en appliquant une contrainte épitaxiale (section 3.4).

3.1 État de l'art

Depuis la découverte en 2004 par Ohtomo et Hwang d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG) à l'interface des deux oxydes $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ (LAO/STO) [Ohtomo 2004], cette hétérostructure a été fortement étudiée pour ses nombreuses propriétés, telles que l'apparition d'un comportement magnétique [Brinkman 2007] ou supraconducteur [Reyren 2009]¹, voire même une coexistence des deux [Bert 2011, Dikin 2011, Li 2011]. L'interface LAO/STO est réactive à différents stimuli (champ électrique, lumière...), ce qui permet d'envisager l'utilisation de cette interface dans différents dispositifs, qu'ils soient électroniques [Cen 2009] [Bogorin 2010] [Förg 2012], des cellules solaires [Liang 2013] ou spinorbitroniques [Reyren 2012, Lesne 2016, Ohshima 2017].

Nous présenterons dans cette section 3.1, une revue bibliographique sur l'origine du gaz 2D d'électron, les caractéristiques de la structure électronique de l'interface LAO/STO et leurs variations en fonction de la contrainte épitaxiale ou d'une tension de grille perpendiculaire à l'interface. Nous décrirons par la suite les couplages spin-orbite rendant ce système attrayant pour les applications spinorbitroniques.

L'interface LAO/STO est constituée de deux oxydes de structure pérovskite LaAlO_3 (LAO) et SrTiO_3 (STO), respectivement de paramètre de maille 3.789 Å et 3.905 Å [Ohtomo 2004]. Pris séparément, les deux oxydes sont deux isolants de bandes, avec un gap de 5.6 eV pour LAO et 3.2 eV pour STO [Cardona 1965, Ohtomo 2004]. Le faible désaccord paramétrique entre ces deux matériaux (environ 3%) permet une croissance par épitaxie selon les directions (001), (110) et (111) [Annadi 2013]. Les propriétés intéressantes dans LAO/STO proviennent essentiellement du remplissage des bandes t_{2g} de SrTiO_3 qui forment le gaz d'électrons bidimensionnel à l'interface [Bristowe 2014]. D'autres études ont montré que ce gaz 2D d'électrons pouvait aussi se former à la surface de SrTiO_3 ou encore à l'interface avec un métal [Vaz 2019], nous parlerons des divers mécanismes de formation du gaz 2D plus en détails dans les sections suivantes. Afin de comprendre au mieux les propriétés physiques de l'interface, il peut être intéressant de commencer par présenter les différentes caractéristiques de l'oxyde SrTiO_3 .

3.1.1 Propriétés du cristal massif SrTiO_3

SrTiO_3 (STO) est un oxyde de structure pérovskite connu pour ses propriétés diélectriques, qui lui permettent de servir de couche tampon entre du silicium et d'autres oxydes, permettant ainsi une intégration de ces matériaux dans des dispositifs électroniques [McKee 1998].

1. L'origine de la supraconductivité semble être fortement corrélée aux couplages spin-orbite [Caviglia 2010, Ben Shalom 2010])

Structure atomique

STO est de structure cubique à haute température, tandis qu'à basse température, il est de structure tétragonale suivant le groupe d'espace $I4/mcm$, caractérisé par une rotation inverse des octaèdres formés par les atomes d'oxygène d'un angle de 1 à 2° entre deux plans de STO le long de l'axe c (rotation notée $a^0a^0c^-$ d'après la notation de Glazer [Glazer 1972], voir figure 3.1) [Rimai 1962, Unoki 1967].

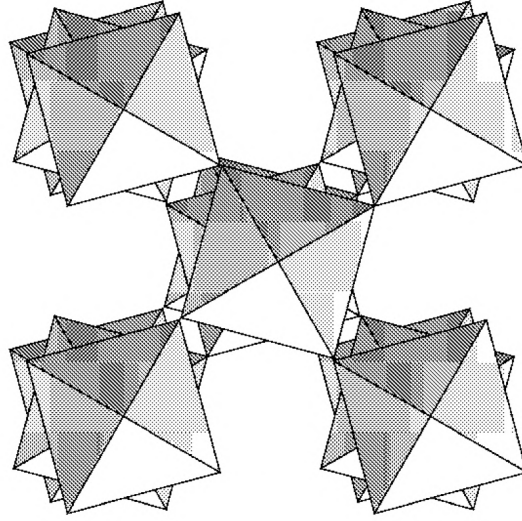


FIGURE 3.1 – Schéma des rotations $a^0a^0c^-$ des octaèdres. La vue est suivant l'axe c . [Wolfram 2006]

Bien qu'il soit tétragonal à basse température, STO est un oxyde paraélectrique dont l'absence de polarisation électrique est expliquée par des phénomènes quantiques [Müller 1979, Hemberger 1995]. Des phases ferroélectriques peuvent cependant être stabilisées via l'application d'un fort champ électrique [Hemberger 1995, Noël 2020] ou via des effets de contrainte mécanique [Haeni 2004, Antons 2005] (figure 3.2).

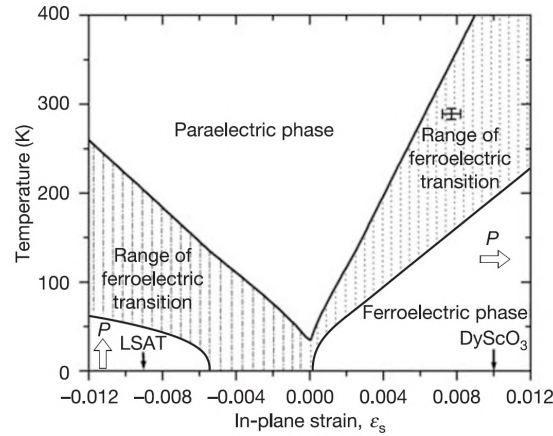


FIGURE 3.2 – Températures critiques T_c des transitions de phase ferroélectriques de SrTiO₃ (001) en fonction d'une contrainte biaxiale. Ces prédictions sont basées sur des calculs thermodynamiques. Les flèches indiquent l'orientation de la polarisation électrique pour STO contraint : dans le plan (i.e. (001)) pour une contrainte en tension et hors-plan (i.e. [001]) pour une contrainte en compression. [Haeni 2004]

Structure électronique

Dans sa phase cubique, SrTiO₃ est isolant avec une largeur de bande interdite indirecte de 3.2 eV entre les points R (maximum de la bande de valence, VBM) et Γ (minimum de la bande de conduction, CBM). Comme pour la plupart des oxydes de structure pérovskite (voir section 1.4), les bandes de valence correspondent aux orbitales p des atomes d'oxygène, tandis que les bandes de conduction correspondent aux orbitales t_{2g} du cation B (titane dans le cas présent), les orbitales e_g étant plus hautes en énergie.

Bien qu'il soit isolant, des gaz 2D d'électrons peuvent apparaître dans STO, comme c'est le cas à l'interface conductrice avec $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{AlO}_2/\text{SrTiO}_3$ ou encore au niveau de sa surface. L'origine de ces gaz 2D est communément associée au scénario de la catastrophe polaire (LAO/STO, [Ohtomo 2004]) et/ou à la présence de lacunes d'oxygène [Rodel 2016, Santander-Syro 2014], comme nous le développerons plus en détail dans la section 3.1.2.

Lorsque des surfaces de SrTiO_3 sont créées, le composé peut être considéré comme un matériau polaire ou non-polaire en fonction de l'orientation de la surface. En considérant un modèle ionique, les oxygènes sont chargés $2-$, les titanes $4+$ et les strontium $2+$. Suivant une direction de type $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$, nous avons une alternance de plans de $(\text{SrO})^0$ et de $(\text{TiO}_2)^0$, électriquement neutres ; le matériau est alors non polaire suivant ces directions. Suivant la direction $[111]$, nous avons une alternance de plans $(\text{Sr})^{2+}$ et $(\text{TiO}_3)^{2-}$, le matériau est alors polaire.

Couplages spin-orbite dans SrTiO_3

Pour une structure cubique, l'interaction spin-orbite provoque une levée de dégénérescence au point Γ des bandes t_{2g} des atomes de titane en 2 doublets dégénérés en spin (notés Γ_7^+) et un doublet plus haut en énergie de $\Delta_O = 29 \text{ meV}$ (noté Γ_8^+), comme représenté sur la figure 3.3 [van der Marel 2011, Zhong 2013].

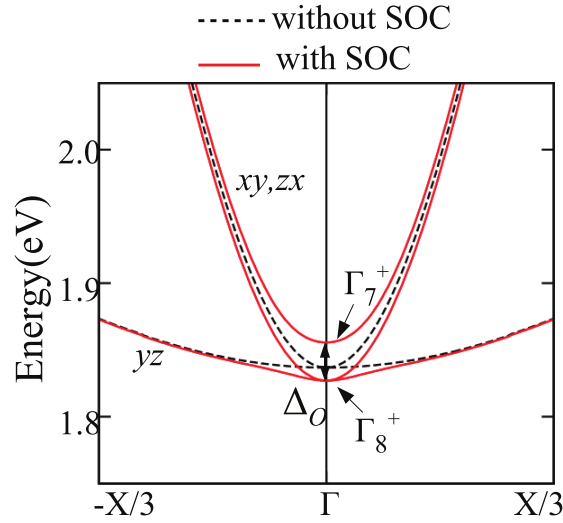


FIGURE 3.3 – Structure de bandes de SrTiO_3 avec (traits en pointillés noirs) ou sans considérer l'interaction spin-orbite (traits pleins rouges) [Zhong 2013].

3.1.2 Origines du gaz bidimensionnel d'électrons

Scénario de la catastrophe polaire

La croissance de LAO sur STO selon la direction (001) permet l'apparition d'un gaz 2D d'électrons (2DEG) à l'interface de terminaison LaO/TiO_2 (interface de type n) et à partir d'une épaisseur critique de 4 couches de LAO [Thiel 2006].

Le scénario le plus connu sur l'origine du gaz 2D d'électrons dans LAO/STO est celui de la catastrophe polaire. Comme nous l'avons signalé dans la section précédente, SrTiO_3 est non polaire suivant la direction (001), ce qui n'est pas le cas de l'oxyde LaAlO_3 . En effet, suivant la direction $[001]$, LAO est constitué d'une alternance de plans chargés $(\text{LaO})^+$ et $(\text{AlO}_2)^-$ dans LAO, qui peuvent alors être assimilés à des condensateurs plans. En raison de la discontinuité de charge à l'interface de type n ($(\text{LaO})^+ / (\text{TiO}_2)^0$) ou de type p ($(\text{AlO}_2)^- / (\text{SrO})^0$), le modèle de la catastrophe polaire prédit la présence d'un champ électrique interne accompagné d'une accumulation de potentiel électrostatique qui diverge en fonction de l'épaisseur de la couche de LAO (Figure 3.4(a) et (c)). Dans le cas d'une interface de type n, le transfert d'une charge de $-0.5 e$ de la surface de LAO vers l'interface (équivalant à une densité de charge de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) permettrait en théorie d'éviter cette divergence (Figure 3.4 (c)) [Nakagawa 2006]. Pour une interface de type n, cette reconstruction électronique n'a lieu que lorsque le nombre de couche de LAO atteint une épaisseur critique t_c , correspondant au moment où le potentiel électrostatique dans LAO permet à la bande de valence en surface de croiser le niveau de Fermi. Il y a alors un transfert d'électrons similaire à un effet Zener de claquage, des orbitales 2p des atomes d'oxygène en surface de LAO vers les orbitales 3d des atomes de titane situés à l'interface (Figure 3.5(b)), produisant ainsi un gaz bidimensionnel d'électrons localisé près de l'interface. En tenant compte de la création de dipôles électriques dus à un décalage des cations et des atomes d'oxygène dans

la direction [001] et de la largeur de la bande interdite dans LAO, ce modèle prédit une épaisseur critique de 4 plans de LAO [Stengel 2011, Cancellieri 2011], cohérent avec l'expérience.

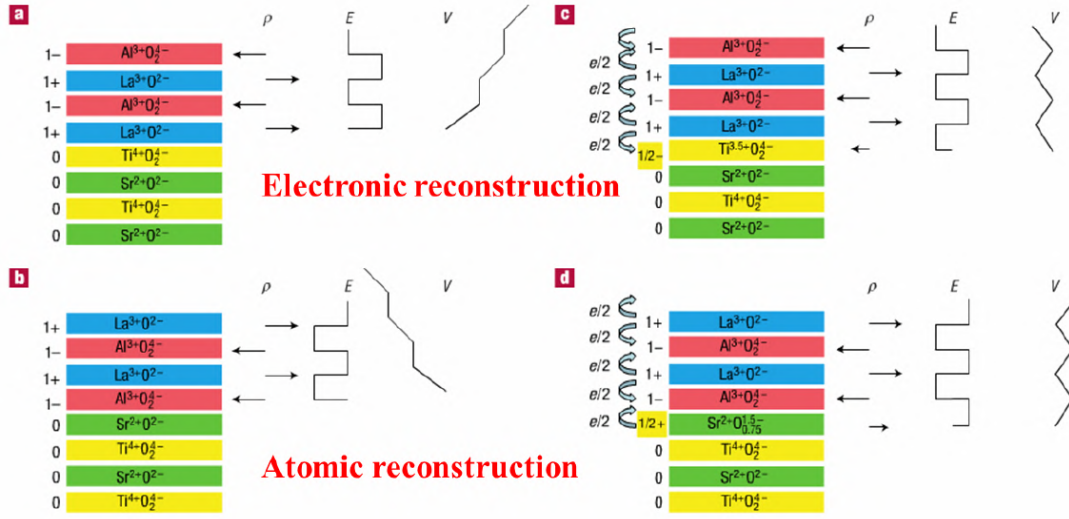


FIGURE 3.4 – Schéma représentant le scénario de la catastrophe polaire pour LAO/STO (001). Chaque figure (a-d) représente les différents plans (001) dans l'hétérostructure avec leurs densités de charge ρ , le champ électrique interne E et le potentiel créé V . Les figures (a) et (c) correspondent le cas d'une interface de type n de terminaison LaO/TiO₂, respectivement sans et avec reconstruction électronique. Les figures (b) et (d) montrent l'interface de type p de terminaison AlO₂/SrO, respectivement sans et avec reconstruction électronique. [Nakagawa 2006]

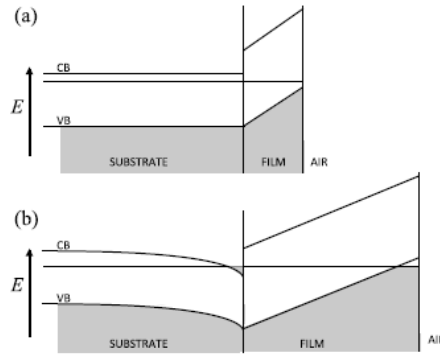


FIGURE 3.5 – Schéma de la structure de bandes d'une interface entre un substrat non polaire (STO) et une couche mince polaire (LAO). Figure (a) : état du système avant que l'épaisseur critique de la couche mince ne soit atteinte. Figure (b) : reconstruction électronique après que l'épaisseur critique de la couche mince a été atteinte. [Bristowe 2014]

Le modèle de la catastrophe polaire, bien que quelque peu simpliste, permet d'expliquer la présence d'un gaz 2D à l'interface entre SrTiO₃ et de LaAlO₃ ou avec d'autres matériaux polaires [Bristowe 2014]. Cependant, il ne permet pas d'expliquer toutes les observations expérimentales recensées sur ce système, que ce soit la présence de magnétisme à l'interface, ou l'absence d'états conducteurs à l'interface de type p ou en surface de LAO [Yu 2014].

Afin d'expliquer ces différences avec l'expérience, d'autres hypothèses ont été avancées afin de décrire l'origine du gaz 2D. Elles consistent à supposer que les transferts de charge proviennent de reconstructions atomiques dues à la présence de défauts de structure [Pauli 2008, Yu 2014], que ce soit des lacunes d'oxygène situées en surface de STO ou de LAO [Zhong 2010, Yu 2014], ou des échanges de cations à l'interface [Qiao 2010, Pauli 2008, Yu 2014].

Reconstructions atomiques

La présence de lacunes d'oxygène en surface ou à l'interface permet d'expliquer certains effets observés à l'interface LAO/STO [Yu 2014, Bristowe 2014]. Une des réactions de réduction possible est représenté par la relation

suivante [Bristowe 2014] :²



En considérant un modèle ionique, dans STO, un atome d'oxygène O « reçoit » deux électrons provenant des atomes de titanes avoisinants lors de la formation de la liaison chimique ; il devient alors $O^{(2-)}$. Lors de la formation d'une lacune d'oxygène, l'atome d'oxygène quitte le système et libère deux électrons e^- . Si la lacune apparaît en surface de LAO, les électrons libérés ressentent le potentiel créé par les plans polaires de LAO et d'une manière similaire au transfert de charge de la catastrophe polaire, ce potentiel transfère les électrons libérés en surface vers l'interface qui les confine.

Dans le cadre où la lacune se situe dans le plan de la surface de STO, les charges effectives des lacunes provoquent une modification du potentiel local, qui confine les électrons près de la surface [Santander-Syro 2014]. Les électrons peuplent alors les orbitales t_{2g} des atomes de titane proches de la surface, formant ainsi le gaz bidimensionnel d'électrons [Santander-Syro 2014, Altmeyer 2016]. La formation de ces lacunes d'oxygène peut aussi être provoquée par le contact d'une couche métallique adjacente, comme avec de l'aluminium, par exemple [Rodel 2016]. Au contact de la surface, l'aluminium s'oxyde en créant une couche isolante de AlO_x , formant ainsi des lacunes d'oxygène dans les plans de TiO_2 adjacents, ce qui donne lieu à un gaz 2D d'électrons à l'interface [Rodel 2016].

Le magnétisme qui peut être observé sur des surfaces de $SrTiO_3$ [Santander-Syro 2014] est associé à la présence de lacunes d'oxygène qui provoquent une reconstruction complexe des orbitales, menant à l'apparition de moments magnétiques sur les orbitales e_g des atomes de titane avoisinant la lacune d'oxygène et sur les orbitales d_{xy} des atomes de titane de la surface [Pavlenko 2012, Altmeyer 2016]. Plusieurs scénarii permettent d'expliquer le magnétisme observé à l'interface de LAO/STO [Brinkman 2007] :

- Un mécanisme similaire à l'origine du magnétisme en surface de STO, où la présence de lacune à l'interface engendrerait des moments magnétiques sur les titanes avoisinant la lacune.
- Un mécanisme qui se repose sur la présence d'échanges de cations des titanes et des aluminiums de l'interface [Chambers 2010]. Dans une telle configuration, les titanes obtiennent une charge effective 3+ qui entraîne l'apparition de moments magnétiques sur leurs orbitales d [Yu 2014].

3.1.3 Caractéristiques de la structure électronique associée au gaz 2D d'électrons

La nature du gaz 2D d'électrons (2DEG) correspond à une occupation des orbitales 3d (t_{2g}) des atomes de titane proches de l'interface pour LAO/STO ou proches de la surface pour $SrTiO_3$. Du fait de l'asymétrie du potentiel électrique en raison de la présence de l'interface/surface, une première levée de dégénérescence existe entre les énergies des bandes associées aux orbitales t_{2g} dans le plan (d_{xy}) et des orbitales ayant une composante hors-plan ($d_{xz/yz}$) ; les premières, plus stables en énergie, sont liées à des porteurs de charge de plus grande mobilité, localisés dans chaque plan de TiO_2 ; tandis que les secondes ($d_{xz/yz}$) correspondent à des porteurs de charge de plus basse mobilité et délocalisés sur plusieurs plans de TiO_2 [Popović 2008]. Plus une bande est localisée proche de l'interface, plus cette dernière sera stabilisée par la courbure de bande qui apparaît à l'interface suite au transfert de charge (figure 3.5(b)). Ainsi, la bande la plus stable est une bande d_{xy} des atomes de titane de l'interface (xy^0), suivi d'une seconde bande d_{xy} appartenant aux atomes de titane du plan suivant (xy^1) et ainsi de suite [Popović 2008, Delugas 2011] (figure 3.6(a)). La courbure de bande est donc associée à un potentiel qui confine les charges au voisinage de l'interface, tandis que l'occupation relative des bandes permet d'expliquer les différentes extensions du gaz 2D qui ont pu être mesurées par différentes méthodes : HAXPES (spectroscopie photoélectronique à rayons X durs) [Sing 2009], transport [Reyren 2009] ou avec une pointe AFM conductrice en section [Copie 2009], donnant lieu à des extensions variant de 1 à 10 nm.

2. Plusieurs autres formules peuvent être envisagées faisant intervenir des réactions avec l'atmosphère ou avec un métal adjacent.

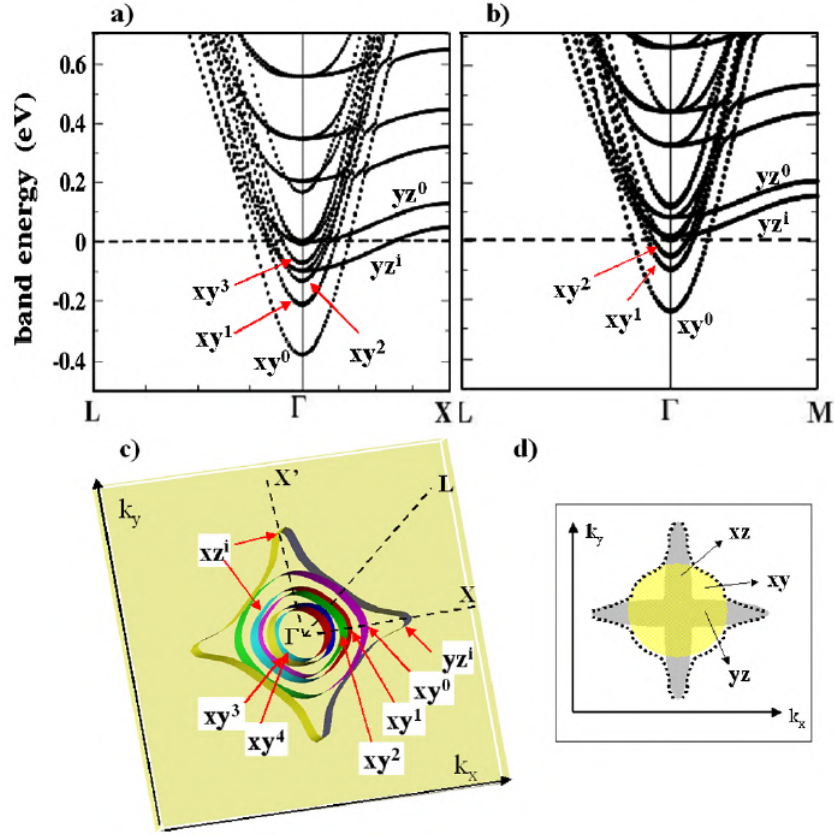


FIGURE 3.6 – Structure de bandes de LAO/STO pour un dopage en électrons de 0.5 (a) et 0.15 électrons/Å. (c) Surface de Fermi du plan perpendiculaire à l'interface pour un dopage en électrons de 0.5 électrons/Å. (d) Schéma des contributions des orbitales xy^i (cercle), yz^i et xz^i (ovales) sur la surface de Fermi. Ti^0 correspond au titane de l'interface et Ti^i à celui du i ème plan de TiO₂ après l'interface. [Delugas 2011]

En 2011, Delugas *et al.* [Delugas 2011] ont effectué des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de mettre en évidence l'origine des porteurs de charge en considérant une supercellule symétrique composée de 2.5 monocouches de LAO entourées de 10.5 monocouches de STO. Ils ont utilisé les fonctionnelles corrigées pSIC [Filippetti 2003] et B1-WC [Bilc 2008], très précises pour calculer des valeurs de gap des matériaux fortement corrélés. Ils ont ainsi obtenu deux interfaces de type n isolantes. Ils ont ensuite étudié la transition isolant vers conducteur en augmentant progressivement le nombre total d'électrons dans le système, ce qui a pour effet de remplir les orbitales 3d du titane, permettant ainsi de simuler un transfert de charge aux interfaces. Ils ont pu déduire de leurs calculs l'existence d'une densité critique $n_c = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (correspondant à un ajout de 0.15 électrons/surface). Pour des valeurs inférieures à cette densité, le gaz d'électrons est strictement confiné à l'interface et son origine provient de l'occupation des orbitales d_{xy} des atomes de titane de l'interface. Au-dessus de cette valeur, le gaz d'électrons se diffuse à l'intérieur du substrat de STO et son origine provient à la fois de l'occupation des orbitales d_{xy} et des orbitales d_{yz} et d_{zx} (figures 3.6(a)-(b) et 3.7).

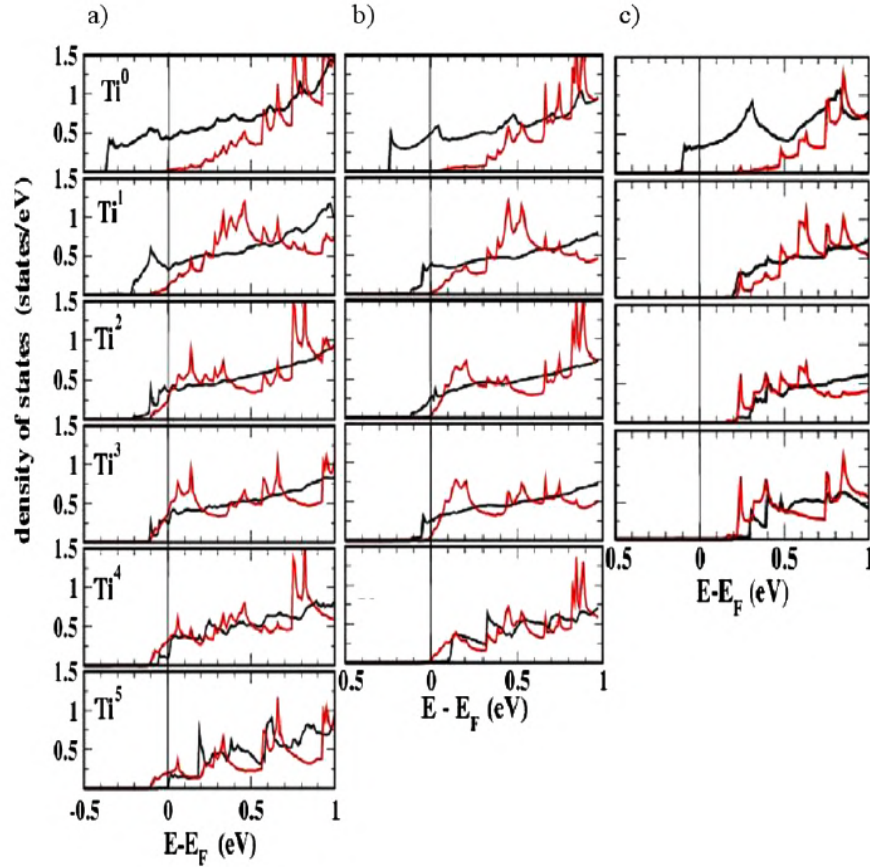


FIGURE 3.7 – Densité d'états d'une supercellule symétrique LAO/STO projetée sur les différentes couches atomiques et sur les orbitales d_{xy} (courbes noires), d_{yz} et d_{zx} (courbes rouges) des atomes de Ti. Les panneaux (a), (b) et (c) correspondent respectivement à un dopage en électron de 0.5, 0.15 et 0.03 électrons/Å. Ti^0 correspond à l'atome de titane de l'interface et Ti^i à celui du i ème plan de TiO_2 après l'interface. [Delugas 2011]

Jusque là, nous avons considéré que les bandes d_{xy} sont plus basses en énergie que les bandes $d_{xz/yz}$, ce qui est le cas de la majorité des systèmes étudiés à base de $SrTiO_3$ qui présentent un gaz 2D d'électron. Cependant certains travaux montrent que les bandes $d_{xz/yz}$ peuvent être stabilisées avec des énergies inférieures à celles des bandes d_{xy} que ce soit pour une surface de $SrTiO_3$ [Nakamura 2012] ou pour une interface LAO/STO [Lin 2019], contrainte sur un substrat de LAO, dont nous rappelons que le paramètre de maille est inférieur à celui de STO.

3.1.4 Effets d'une tension de grille

Beaucoup d'études montrent que la densité de porteurs à l'interface peut être modulée par une tension de grille [Thiel 2006, Caviglia 2010, Joshua 2012, Maniv 2015]. En effet, si on considère que la tension de grille décale le niveau de Fermi sans changer l'énergie relative des bandes (i.e. mouvement rigide des bandes), on s'attend à avoir une dépendance du transfert de charge de la surface vers l'interface en fonction de la tension. Appliquer une tension de grille positive entraîne une augmentation de l'occupation des bandes proches de l'interface, augmentant ainsi le nombre de porteurs de charge mais aussi l'extension du gaz 2D. A contrario, appliquer une tension négative produit l'effet inverse et entraîne une diminution de la densité de charge. Enfin des études expérimentales [Thiel 2006] et théoriques [Yang 2011] ont montré que l'application d'une tension de grille suffisamment élevée provoque le transfert de charge de la surface de LAO à l'interface, engendrant ainsi un gaz 2D, même si l'épaisseur critique n'est pas atteinte.

3.1.5 Effets d'une contrainte épitaxiale

La valeur de l'épaisseur critique de LAO permettant l'apparition du gaz 2D d'électrons à l'interface peut être altérée via des effets de contrainte épitaxiale. Des études expérimentales [Bark 2011] et théoriques [Bark 2011, Nazir 2014, Guo 2016] tendent à montrer que des contraintes biaxiales dans le plan de l'interface et en compression augmentent la valeur de l'épaisseur critique, comme le montre la figure 3.8 : ces contraintes en compression

engendrent un état ferroélectrique avec une polarisation électrique non retournable et qui pointe vers la couche de STO. Cette polarisation électrique écrante le champ électrique interne de LAO, qui selon le scénario de la catastrophe polaire, nécessite alors une épaisseur plus importante afin d'effectuer les transferts de charge de la surface vers l'interface [Bark 2011].

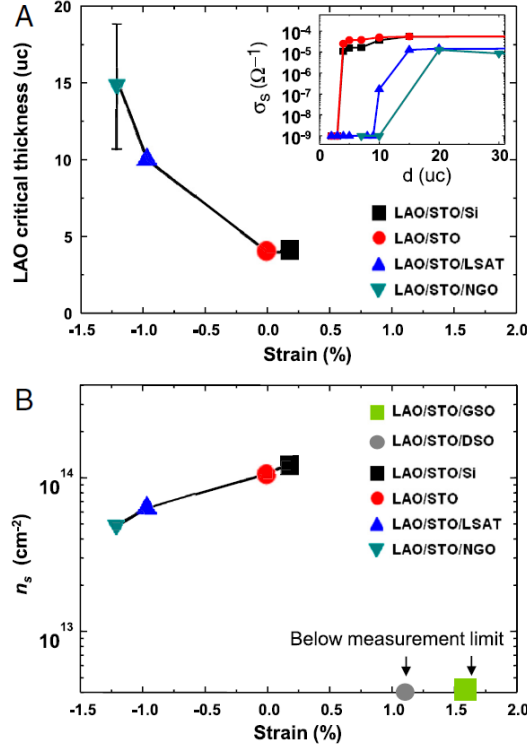


FIGURE 3.8 – Effet de la contrainte sur le 2DEG. (A) Epaisseur critique de LAO sous une contrainte biaxiale. L'encart donne la variation de la conductivité en fonction de l'épaisseur de LAO pour différent substrat. (B) Densité de charge à température ambiante à l'interface de LAO/STO pour différentes contraintes biaxiales. [Bark 2011]

3.1.6 Couplage spin-orbite à l'interface LaAlO₃/SrTiO₃(001)

Le fait d'avoir une interface entre deux matériaux distincts n'est pas sans conséquence sur les couplages spin-orbite. En effet, dans ce genre de système la symétrie d'inversion est absente, permettant l'existence d'effets spin-orbite de type Bychkov-Rashba ou Dresselhaus, tels que nous les avons vus dans la section 1.2.

De part la structure cubique de STO, on s'attend à avoir une symétrie C_{4v} à l'interface avec LAO, pouvant donner lieu à des couplages spin-orbite de la forme Bychkov-Rashba (équation 1.20).

En 2010, à partir de mesures de transport, Caviglia *et al.* ont mis en évidence la présence d'un couplage spin-orbite à l'interface de LAO/STO. Ils ont associé ce couplage à un effet Bychkov-Rashba avec une constante Rashba de 18 meV.Å. Ils ont montré qu'il était possible de moduler cet effet via une tension de grille (figure 3.9) et d'obtenir une forte augmentation du couplage Rashba allant jusqu'à 50 meV.Å pour des tensions de grille supérieures à -100 V.

Quelques années plus tard, les études de Zhong *et al.* [Zhong 2013] et Khalsa *et al.* [Khalsa 2013] ont montré que la levée de dégénérescence en spin des bandes d_{xy} est d'une forme plus complexe que celle décrite par un effet Bychkov-Rashba linéaire en k . A partir d'un modèle de liaisons fortes, ils ont montré que l'asymétrie d'inversion spatiale provoquée par l'interface et l'interaction spin-orbite engendrent une forte interaction entre les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} lorsqu'elles sont proches en énergie. Ainsi, la levée de dégénérescence en spin de la bande de conduction de nature d_{xy} est de forme Bychkov-Rashba linéaire, avec un couplage Rashba relativement faible (8 meV.Å) lorsque cette dernière est éloignée des bandes $d_{yz/zx}$. Les bandes $d_{yz/zx}$ présentent quant à elles un effet Bychkov-Rashba cubique [Nakamura 2012, Zhong 2013, Lin 2019]. Le couplage spin-orbite devient plus complexe lorsque les bandes t_{2g} s'hybrident au niveau de l'anticroisement de bandes. Cette hybridation exacerbe la levée de dégénérescence en spin comme on peut le voir dans la figure 3.10.

L'évolution en fonction de la tension de grille de la levée de dégénérescence en spin observée par Caviglia *et al.* peut alors être expliquée par la position du niveau de Fermi, modulée par la tension de grille. Lorsque le niveau de Fermi est éloigné de l'anticroisement de bandes (tension de grille *back gate* < -100 V), on s'attend à une levée de dégénérescence en spin qui évolue de façon linéaire comme on peut l'observer dans la figure 3.9(c)

(correspondant à un plateau de l'évolution de la constante Rashba). Cependant, lorsque le niveau de Fermi se rapproche de l'anticroisement, on observe une augmentation non-linéaire de la levée de dégénérescence en spin telle que nous l'observons dans la figure 3.9(c) pour des tensions de grille supérieures à -100 V.³

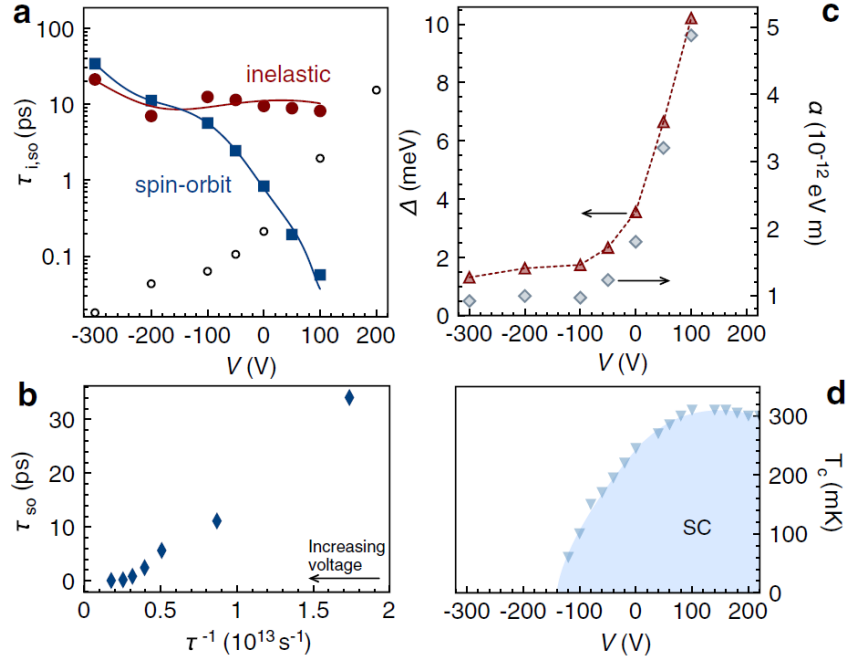


FIGURE 3.9 – Contrôle de l'effet Rashba à l'interface de LAO/STO. (a) Temps de relaxation inélastique τ_i (cercles rouges) et de relaxation du spin τ_{SO} (carrés bleus) en fonction de la tension de grille V . Les lignes sont un guide pour les yeux. Les cercles vides correspondent aux temps de relaxation de spin calculés en considérant uniquement le phénomène de Elliott-Yafet. (b) Temps de relaxation du spin en fonction du taux de diffusion élastique. (c) Axes gauche, triangles rouges : modulation de la levée de dégénérescence en spin Δ au niveau de Fermi en fonction de la tension de grille. Axes droit, carrés bleus : modulation de la constante Rashba α en fonction de la tension de grille. (d) Température critique du domaine de supraconductivité en fonction de la tension de grille [Caviglia 2010].

Bien que la constante Rashba à l'interface de LAO/STO est relativement faible comparée à celle d'autres matériaux (Tableau 1.1), la complexité du couplage spin-orbite au niveau de l'anti croisement de bandes rend ce système très intéressant pour les conversions spin-charge. En effet, Lesne *et al.* ont mesuré un taux de conversion par effet inverse Rashba-Edelstein λ_{IREE} allant jusqu'à 6 nm à une température de 7 K [Lesne 2016]. D'autres études sur le même système donnent un λ_{IREE} variant de 1 nm à 75 K à 0.25 nm à température ambiante, rendant les conversions spin-charge dans LAO/STO non-négligeables même à température ambiante [Chauleau 2016].

Les travaux de Lesne *et al.* et Chauleau *et al.* ont mené à d'autres études sur diverses hétérostructure à base de SrTiO_3 et présentant un gaz 2D. Nous pouvons citer les travaux de Vaz *et al.* [Vaz 2019] sur l'interface entre SrTiO_3 et AlO_2 (Al/STO), qui ont permis d'obtenir des taux de conversion λ_{IREE} allant jusqu'à 28 nm en fonction de la tension grille appliquée. A partir d'un modèle de liaisons fortes associé à un modèle de transport semi-classique de Boltzmann [Johansson 2021], Johansson *et al.* ont montré que les variations de λ_{IREE} en fonction de la tension de grille (figure 3.10) sont dues au peuplement progressif des bandes t_{2g} de chiralité en spin différente et aux anticroisements entre les bandes d_{xy} et $d_{yz/zz}$ [Vaz 2019].

Dans Al/STO, SrTiO_3 peut présenter des phases ferroélectriques à basse température si on applique un fort champ électrique [Noël 2020]. Ces phases peuvent ainsi être utilisées afin d'avoir un contrôle non-volatile des conversions spin-charge par effet Rashba-Edelstein inverse [Noël 2020].

3. On peut d'ailleurs noter que dans ce cas précis, la constante Rashba n'a plus de sens, puisque la levée de dégénérescence en spin n'est plus linéaire.

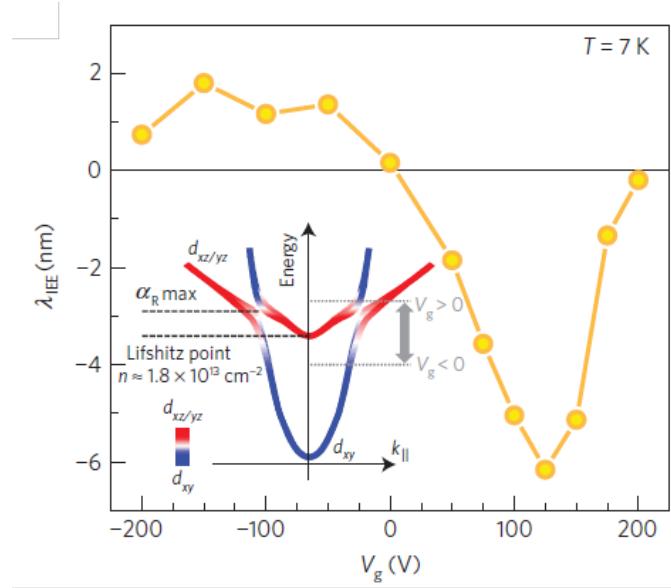


FIGURE 3.10 – Variation de la constante λ_{REE} de l'effet Rashba-Edelstein inverse dans le gaz 2D d'électrons dans LAO/STO via la tension de grille. L'encart est une représentation de la structure de bandes du gaz 2D. [Lesne 2016]

Comme nous l'avons vu précédemment, il est aussi possible de stabiliser des phases ferroélectriques dans STO en utilisant une contrainte biaxiale. On peut alors se demander quels sont les effets de la contrainte et de la polarisation électrique sur les couplages spin-orbite dans LAO/STO. Une première réponse est donnée dans les travaux de Yamaguchi et Ishii [Yamaguchi 2017]. Ces derniers ont étudié via des calculs DFT, la variation du couplage spin-orbite de la bande de conduction de nature d_{xy} de LAO/STO en fonction d'une contrainte en tension, stabilisant ainsi une phase ferroélectrique avec une polarisation dans le plan de l'interface. Ils ont pu déduire de leurs calculs, une augmentation de la valeur de la constante Rashba α_R allant jusqu'à 35 meV/Å pour un taux de contrainte de 7%, peu réaliste. A cette valeur, ils ont observé l'apparition d'une texture de spin persistant, dont ils associent l'origine à la polarisation électrique dans le plan de la contrainte. Cependant, cette étude ne concerne que les bandes de nature d_{xy} de l'interface, hors nous avons vu précédemment que le fort couplage spin-orbite dans LAO/STO est issu de l'anticroisement de bandes entre les bandes de caractère d_{xy} et $d_{yz/zx}$. Une étude de la variation du couplage spin-orbite au voisinage du croisement de bandes en fonction d'une contrainte en tension ou en compression paraît donc judicieuse.

3.1.7 Propriétés de transport de l'interface LaAlO₃/SrTiO₃

Une partie des travaux réalisés au cours de cette thèse repose sur une collaboration avec le Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse (LNCMI), l'université nationale de Singapour (NUS) et le CEMES, dont l'objectif a été de sonder et d'expliquer les propriétés fines de transport du gaz 2D d'électrons à l'interface de LAO/STO à travers plusieurs modèles.

Travaux initiateurs de Yang [Yang 2018]

Des mesures de transport du gaz 2D à l'interface de LAO/STO ont été effectuées à basse température durant la thèse de Yang au LNCMI [Yang 2016, Yang 2018]. Ces mesures ont consisté à appliquer un champ magnétique bref, intense et variant au cours du temps, perpendiculairement à l'interface, puis de mesurer les variations de la résistivité longitudinale R_{xx} et de Hall R_{xy} en fonction du champ magnétique (voir figure 3.11). Il est ensuite possible de déterminer la densité des différents porteurs à partir des fréquences des oscillations quantiques de ces résistivités, dites oscillations de Shubnikov-de Haas (SdH).

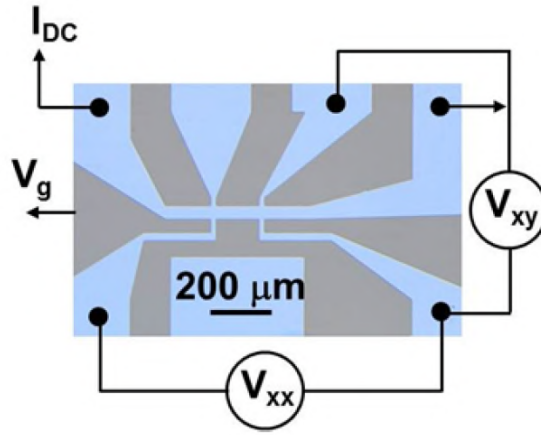


FIGURE 3.11 – Image obtenue par microscopie optique du dispositif à base de LAO/STO dans la géométrie d'une barre de Hall. La résistance longitudinal R_{xx} est calculée en faisant le ratio $\frac{V_{xx}}{I_{DC}}$, où V_{xx} est la tension longitudinale et I_{DC} le courant appliqué. La résistance transverse (ou de Hall) R_{xy} est calculée en faisant le ratio $\frac{V_{xy}}{I_{DC}}$, où V_{xy} est la tension transverse. V_g est la tension de grille. [Rubi 2020]

Yang *et al.* ont étudié un échantillon de LAO/STO préparé par les membres du groupe du professeur Ariando de la NUS, ces derniers ont fait la croissance de 8 cellules de LAO sur un substrat de STO, avec une surface de terminaison TiO_2 et une épaisseur de 500 μm , en contrôlant précisément la stoechiométrie du système [Yang 2018]. Pour cela, ils ont utilisé des méthodes de dépôt par ablation par laser pulsé (PLD) en contrôlant précisément la température et la pression partielle en oxygène. Après la croissance, des méthodes de recuit ont été utilisées afin de faire disparaître les lacunes d'oxygène à la surface de LAO [Ariando 2011].

Les mesures de transport effectuées durant la thèse de Yang [Yang 2016, Yang 2018] tendent à montrer que plusieurs porteurs de charge de densités et de mobilités différentes sont à l'origine du gaz 2D. Il a aussi été montré que lorsqu'une tension de grille est appliquée sur LAO/STO (tension perpendiculaire à l'interface), une évolution non monotone des densités de porteurs est mesurée, comme le montre la Figure 3.12 qui représente la densité de porteurs (dite densité de Hall n_{Hall} , déterminée par effet Hall classique et qui correspond à une densité moyennée sur tous les types de porteurs) en fonction de la tension de grille.

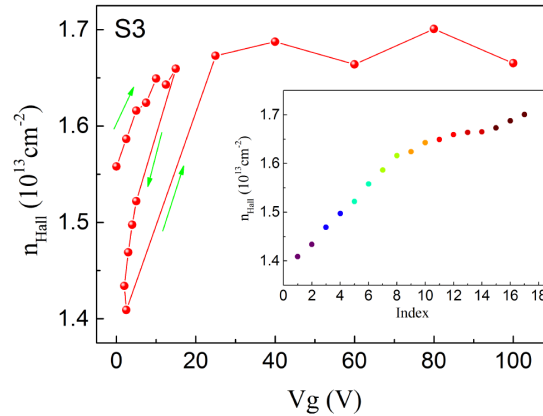


FIGURE 3.12 – Densité de porteurs de Hall n_{Hall} en fonction de la tension grille V_g . [Yang 2018]

Les figures 3.13(a) et (b) représentent respectivement les oscillations de Shubnikov-de Haas (SdH) pour différentes valeurs de densité de Hall (soit pour différentes valeurs de tension de grille) et la transformée de Fourier de ces oscillations, où chaque fréquence est liée à la densité d'un type de porteur. Les bandes correspondantes à chaque pic ont été déduites des fréquences de la figure 5b : ainsi, les pics A correspondent aux bandes lourdes $d_{yz/zx}$ de plus basses énergies, les pics B correspondent aux premières bandes d_{xy} , tandis que les pics C sont assimilés aux bandes légères $d_{yz/zx}$, et enfin, les pics D coïncident avec les secondes bandes d_{xy} . Yang *et al.* ont ensuite émis l'hypothèse que le dédoublement de chacun des pics A, B, C et D (que l'on note 1 et 2) pourrait être dû à la présence d'un

fort couplage spin-orbite situé à l'interface, qui provoquent une levée de dégénérescence des niveaux de Landau lorsqu'un champ magnétique est appliqué [Nitta 1997, Yang 2018].

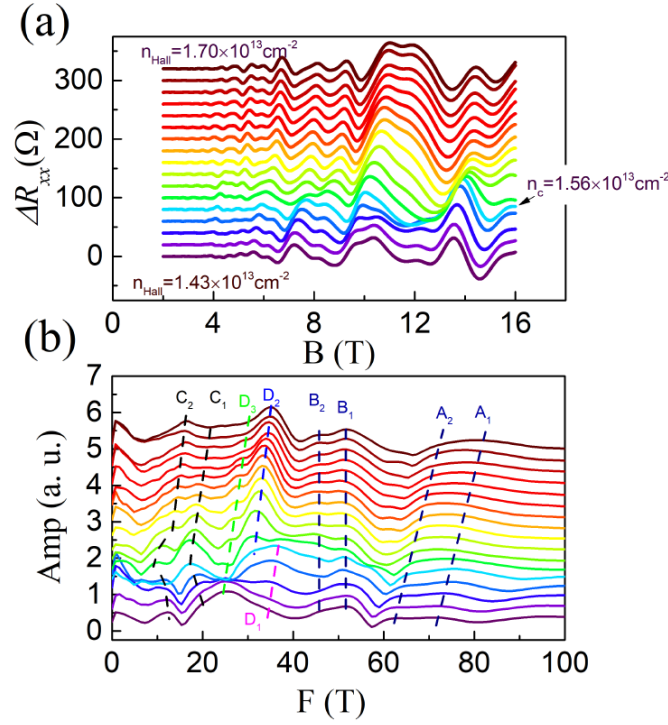


FIGURE 3.13 – (a) Variation de la résistivité longitudinale ΔR_{xx} en fonction du champ magnétique pour différentes densités de Hall. (b) Transformé de fourier de ΔR_{xx} en fonction de $1/B$. Les lignes en pointillés indiquent les pics de fréquence des oscillations. [Yang 2018]

A la suite de ces travaux, le projet ELICO (*Gaz d'électrons à l'interface entre deux oxydes complexes*), bénéficiant du financement du labex NEXT, fut démarré, l'objectif étant de terminer l'étude commencée par M. Yang durant sa thèse, avec une analyse plus détaillée des propriétés de transport du gaz 2D à l'interface de LaAlO₃ / SrTiO₃, notamment en corrélant les mesures de transport effectuées au LNCMI à des microscopie électronique en transmission à balayage à haute résolution et à des calculs *ab initio*, effectués dans deux équipes du CEMES.

Oscillations quantiques aperiodiques

L'équipe d'Ariando de la NUS a fourni des échantillons fabriqués avec les mêmes procédés que ceux fournis durant la thèse de Yang, afin de continuer l'étude de ce système.

Les mesures HAADF-STEM (Microscopie électronique en transmission à balayage à haute résolution)⁴ révèlent la présence d'une structure monocristalline de LAO avec une surface sans rugosité, mais avec des échanges de cations au niveau de l'interface qui s'étendent sur 2 à 3 couches atomiques dans STO et LAO. Ces mesures montrent de plus une elongation d'environ 5.5% du paramètre de maille suivant l'axe de croissance, comme présentée sur la figure 3.14.

4. les mesures HAADF-STEM ont été effectuées par R. Serra et B. Warrot-Fonrose du groupe I3EM du CEMES.

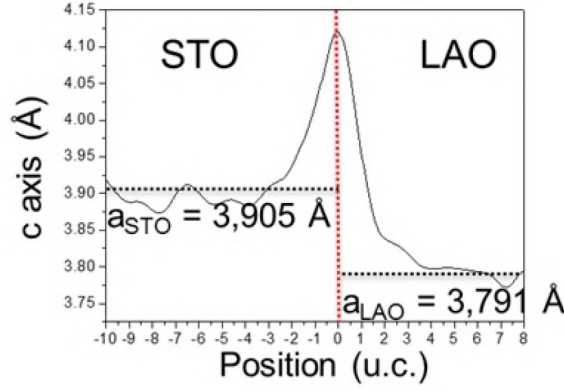


FIGURE 3.14 – Variation du paramètre de maille c dans $\text{LAO}_{(8)}/\text{STO}$ obtenue par mesures HRSTEM. Les lignes noires correspondent aux paramètres de maille des cristaux massifs de STO ($a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$) ou de LAO ($a_{\text{LAO}} = 3.791 \text{ \AA}$). La ligne rouge en pointillés indique l'interface de LAO/STO. [Rubi 2020]

Les densités des porteurs de charge ont été obtenues par des mesures de magnéto-transport par effet Hall et grâce aux oscillations quantiques, dont les résultats sont représentés respectivement sur les figures 3.15(a) et (b).⁵ En particulier, nous observons sur la figure 3.15(b) un phénomène peu commun des mesures par oscillations de Shubnikov-de Haas (SdH), à savoir une apériodicité des oscillations en fonction de $1/B$. En effet, la première période (champ magnétique fort) correspond à une valeur de 0.0097 T^{-1} , tandis que nous observons le triple de cette valeur pour la dernière période (champ magnétique faible). Cette apériodicité pose des problèmes pour la détermination des densités de charge qui sont justement reliées aux fréquences de ces oscillations.

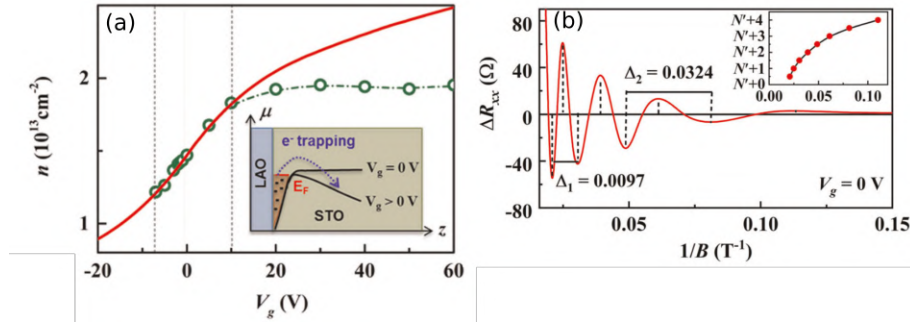


FIGURE 3.15 – (a) Densité de charge estimée par les mesures de résistance Hall (points verts) et par un modèle de condensateur plan (ligne rouge). L'encadrement décrit une illustration de l'interface LAO/STO contenant un potentiel qui piège les électrons. (b) Variation de la résistance longitudinale R_{xx} en fonction de $1/B$ pour une tension de grille nulle ($V_g = 0$). L'encart décrit la variation des niveaux de Landau où chaque maximum et minimum correspond à un niveau de Landau entier ou demi-entier. Δ_1 et Δ_2 représentent respectivement la période de la première et dernière oscillation quantique. [Rubi 2020]

D'après les travaux de Gao et Nyu [Gao 2017], qui ont développé une relation d'Onsager généralisée afin de traiter les oscillations en $1/B$ observées dans des systèmes avec un ordre topologique complexe, il a été proposé de faire un développement de la relation d'Onsager en faisant intervenir la réponse magnétique du système :

$$N = F_{(\mu,0)} \times \frac{1}{B} - \gamma_{(\mu,0)} + C_{(\mu,0)} \times B \quad (3.2)$$

avec N le niveau de Landau, $F_{(\mu,0)}$ la fréquence à champ magnétique faible, $\gamma_{(\mu,0)}$ la phase de l'oscillation (dépendante de l'aimantation moyenne du système à champ nul) et $C_{(\mu,0)}$ un coefficient dépendant de la susceptibilité magnétique à champ nul.

A partir de ce modèle, les oscillations quantiques apériodiques ont pu être correctement ajustées, ce qui a permis d'extraire la densité de charge du système pour diverses tensions de grille, les valeurs des ajustements des paramètres du modèle 3.2, ainsi que les densités de charge par effet Hall (n_{Hall}) ou SdH (n_{SdH}) sont données dans le tableau 3.1.

5. Les mesures de magnéto-transport ont été effectuées par l'équipe du LNCMI : Km, Escoffier et Goiran.

Tension de grille (V)	$F_{(\mu,0)}$	$-\gamma_{(\mu,0)}$	$C_{(\mu,0)}$	$n_{Hall} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$n_{SdH} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$
0	16.56	3.87	-0.057	1.47×10^{13}	8.02×10^{11}
-10	15.74.56	3.76	-0.058	1.12×10^{13}	7.62×10^{11}
-15.5	11.68	3.61	-0.062	0.98×10^{13}	5.66×10^{11}

TABLE 3.1 – Paramètres déterminés par l'ajustement des niveaux de Landau par l'équation 3.2, valeurs des densités de Hall (n_{Hall}) et densités extraites du modèle 3.2 (n_{SdH}) pour diverses tensions de grille. [Rubi 2020]

D'après ce tableau 3.1, une conclusion évidente est que nous voyons l'apparition d'un facteur variant de 13 à 17 entre la mesure de la densité de charge par effet Hall et celle par les oscillations quantiques.

Plusieurs questions restent en suspens :

- Quelle est l'origine du mouvement non rigide des pics d'oscillation quantique en fonction du champ électrique, tel qu'il est représenté sur la figure 3.13 ?
- Est-ce que les effet spin-orbite sont à l'origine des dédoublements des pics d'oscillation quantique observés sur la figure 3.13, tel que le suppose M. Yang ?
- Quelle est l'origine de l'apériodicité des oscillations de SbH et pourquoi cette apériodicité peut-elle être modélisée par le modèle de Gao-Nyu ?
- Pourquoi les mesures des densités par effet Hall et par les oscillations de SbH sont elles différentes ?

Afin de répondre à certaines de ces questions et d'obtenir une description la plus générale possible de la structure électronique et des effets spin-orbite à l'interface LAO/STO, nous avons mené des calculs *ab initio* DFT sur cette interface, en considérant deux géométries, que nous avons représentées dans la figure 3.16.

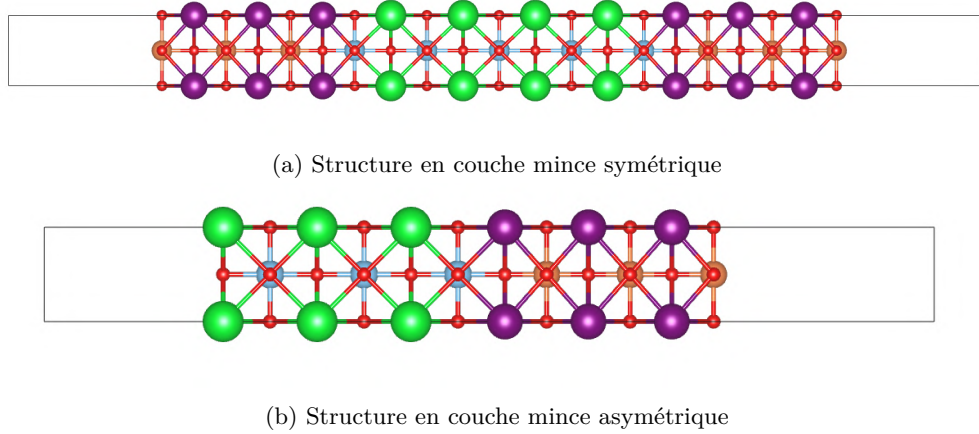


FIGURE 3.16 – Géométries utilisées pour simuler l'interface LAO/STO. (a) Cellule symétrique en couche mince vide/LAO/STO/LAO/vide présentant deux interfaces identiques de type n et deux surfaces de LAO de terminaison AlO₂. (b) Cellule asymétrique en couche mince vide/LAO/STO/vide, présentant deux surfaces de terminaison SrO et AlO₂ et une interface de type n, géométrie utilisée dans [Stengel 2011, Yang 2011, Guo 2016]. Les différentes couleurs représentent les atomes de strontium Sr (verte), de titane Ti (bleu), de lanthane La (violet), d'aluminium Al (orange) et d'oxygène O (rouge).

Dans un premier temps, nous discuterons de l'effet de la variation des propriétés du système en fonction de l'épaisseur des couches de STO et de LAO dans la section 3.2 et en fonction d'une tension de grille perpendiculaire à l'interface dans la section 3.3 dans la géométrie symétrique vide/LAO/STO/LAO/vide représentée par la figure 3.16(a). Dans la section 3.4, nous parlerons de l'effet d'une contrainte épitaxiale sur les propriétés du système, au travers de la géométrie asymétrique vide/LAO/STO/vide, correspondant à la figure 3.16(b). Une troisième géométrie a été considérée et présentée dans l'annexe B, elle correspond à une supercellule asymétrique avec deux interfaces de terminaison n et p.

3.2 Effets de la dimension sur la densité de charge

Nous allons présenter ici quelques résultats concernant la géométrie vide/LAO/STO/LAO/vide de la figure 3.16(c). Cette structure est composée de n monocouches de STO, m monocouches de LAO, deux interfaces de type n équivalentes LaO/TiO₂ (que nous nommerons IF_A et IF_B, ainsi que deux surfaces AlO₂ identiques (S_{A/B}). Pour garder la structure symétrique, il est nécessaire de prendre un nombre demi-entier de monocouches de STO, avec

un plan atomique de TiO_2 au centre de la couche de STO, c'est à dire que si nous notons $m = 6.5$, nous avons 6 plans atomiques de SrO et 7 plans atomiques de TiO_2 . Le paramètre de maille dans le plan a été fixé à la valeur du paramètre de maille mesuré expérimentalement pour STO, soit $a_{[100]} = a_{[010]} = 3.905 \text{ \AA}$, tandis que les positions atomiques dans la direction $[001]$ ont été obtenues par minimisation des forces atomiques. Nous avons utilisé la fonctionnelle PBE pour approximer le terme d'échange et corrélation. Plus de détails de calculs sont donnés dans le tableau A.1 de l'annexe A.

Pour cette géométrie, nous avons calculé une épaisseur critique de 4 monocouches de LAO pour l'apparition d'un gaz d'électron, avec une densité de charge de $0.20 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour 6.5 monocouches de STO, $0.20 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour $n = 12.5$ et $1.94 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour $n = 20.5$ monocouches de STO.

Dans la Figure 3.17, nous présentons les densités de charge par monocouche atomique et pour différentes épaisseurs m de STO, la densité de charge par plan atomique est déterminée en calculant l'intégrale de la densité d'états entre le bas de la bande de conduction (/ haut de la bande de valence) pour les plans de STO (/ LAO) et le niveau de Fermi. Pour toutes les épaisseurs envisagées, on observe que les surfaces de LAO sont toutes conductrices (comme le prévoit le scénario de la catastrophe polaire) et que les interfaces sont aussi conductrices grâce à l'occupation des orbitales d_{xy} du titane. Dans le cas de 6.5 couches de STO (Figure 3.17(a)), on observe que le maximum de la densité de charge est situé au centre de la couche de STO, contrairement au cas de $n = 12.5$ (Figure 3.17(b)) et $n = 20.5$ (Figure 3.17(c)) monocouches de STO où le maximum se situe sur le plan de TiO_2 de l'interface et où les électrons se localisent donc à l'interface. Pour 12.5 monocouches de STO, on remarque que le centre de la couche de STO est toujours conducteur, avec une occupation non-nulle des orbitales d_{zx} et d_{yz} des atomes de titane. Cette conduction disparaît lorsqu'on augmente le nombre de couches de STO à 20.5. Dans ce dernier cas, les interfaces semblent donc bien décorrélées. Les différences entre ces figures peuvent s'expliquer en partie par l'extension spatiale dans la direction $[001]$ des orbitales d_{xz} et d_{yz} des atomes de titane dans les couches de STO. Lorsqu'on prend le cas d'interfaces bien séparées (20.5 STO), on trouve une extension spatiale pour les d_{xy} de 3 couches ($\simeq 1.2 \text{ nm}$) et de 7 à 9 couches ($\simeq 4 \text{ nm}$) pour les d_{zx} et d_{yz} , l'extension spatiale du gaz quasi-2D est donc d'environ 4 nm, ce qui est cohérent avec la littérature qui présente une épaisseur entre 1 et 10 nm [Sing 2009] [Reyren 2009] [Copie 2009]. En réduisant l'épaisseur de la couche de STO, on provoque le chevauchement de ces orbitales, augmentant ainsi la densité de charge, rendant le centre de la couche de STO conducteur ($n = 12.5$), jusqu'à avoir une densité de charge maximale au centre de l'hétérostructure pour 6.5 monocouches de STO.

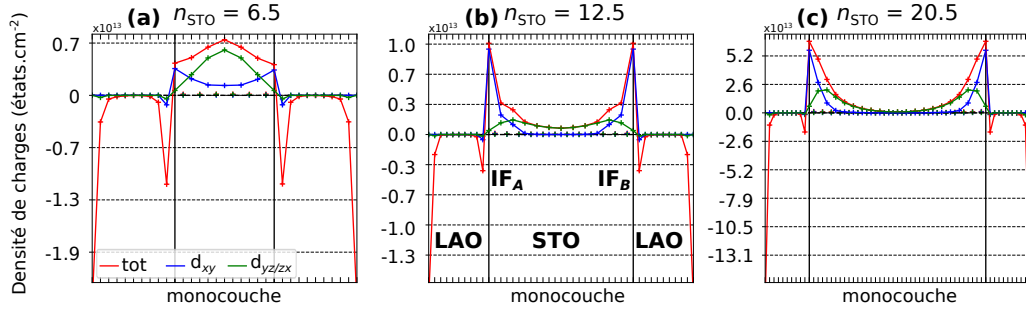


FIGURE 3.17 – Densité de charge 2D par monocouche atomique près du niveau de Fermi pour différentes épaisseurs de couches de STO. Les densités négatives correspondent aux densités de trous et les densités positives correspondent à celles des électrons. En rouge, la densité de charge totale, en bleu la densité de charge des orbitales d_{xy} et en vert la densité de charge des orbitales $d_{yz/zx}$. Ici, nous avons considéré 5 couches de LAO)

Structure de bandes

Nous avons représenté sur la figure 3.18 la structure de bandes du système vide/ $(\text{LAO})_5/(\text{STO})_{20.5}/(\text{LAO})_5/\text{vide}$ (a), ainsi que les profils de projection $p_n(i_{\text{STO}})$ par plan atomique i_{STO} des bandes de conduction situées sous le niveau de Fermi E_F . Les bandes de conduction du système sont issues des orbitales d des atomes de titane de la couche de STO, la bande de conduction de plus basse énergie (notée $1d_{xy}$) est de caractère d_{xy} , avec une masse effective de $0.50 m_0$ et est majoritairement localisée dans le plan de STO de l'interface. Plus haut en énergie, on trouve d'autres bandes de caractère d_{xy} (notées $2d_{xy}$ et $3d_{xy}$), avec des masses effectives respectives de 0.49 et $0.53 m_0$, similaires à la première bande d_{xy} ($1d_{xy}$). Elles sont majoritairement localisées dans les plans de STO $i_{\text{STO}} = 2$ et $i_{\text{STO}} = 3$. On trouve ensuite les bandes de caractère $d_{yz/zx}$ (1 et $2d_{yz/zx}$), de masses effectives de moyenne géométrique $1.24 m_0$, qui sont délocalisées sur quelques plans atomiques de STO proches de l'interface. Contrairement aux bandes d_{xy} qui sont dégénérées deux fois, les bandes $d_{yz/zx}$ présentent une faible levée de dégénérescence de 3 meV , laissant suggérer qu'il y a une faible interaction entre les deux interfaces, qui produit ainsi une répartition des bandes en deux jeux d'orbitales $d_{yz/zx}$ liantes et anti-liantes, et des jeux d'orbitales non-liantes pour les orbitales d_{xy} .

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus pour une supercellule asymétrique LAO/STO, composée

de deux interfaces de terminaison n (TiO₂/LaO) et p (SrO/AlO₂) [Popović 2008, Delugas 2011] (ou voir annexe B), où on trouve des bandes de caractère d_{xy} localisées à chacun des plans de STO et des bandes $d_{yz/zx}$ délocalisées sur quelques plans atomiques proches de l'interface de type n.

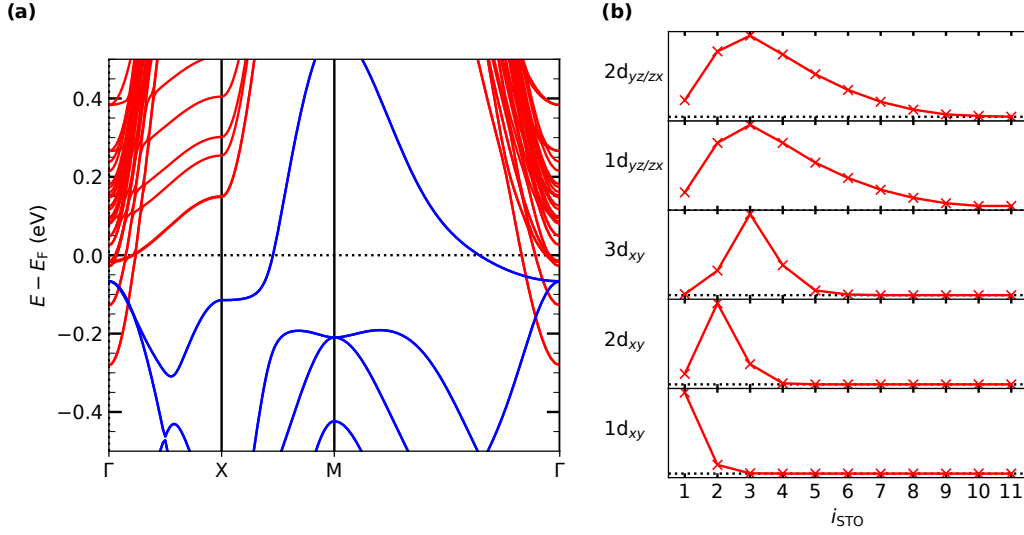


FIGURE 3.18 – (a) Structure de bandes du système vide/LAO₅/STO_{20.5}/LAO₅/vide, la couleur rouge représente les bandes de conduction issues des orbitales d des atomes de titane de la couche de STO, tandis que la couleur bleue correspond aux bandes de valence de caractère p des atomes d'oxygène en surface de LAO. (b) Profil des projections $p_n(i_{\text{STO}})$ (en unité arbitraire) des fonctions d'onde φ_n , correspondant aux bandes de conduction sous le niveau de Fermi E_F , sur chaque plan atomique i_{STO} . $p_n(i_{\text{STO}})$ est défini par $p_n(i_{\text{STO}}) = \sum_{\alpha \in i_{\text{STO}}} \sum_{l,m} p_{\alpha,l,m}^{n,k}$, avec $p_{\alpha,l,m}^{n,k} = \left| \langle Y_{l,m}^\alpha | \varphi_{n,k=0} \rangle \right|^2$, où $Y_{l,m}^\alpha$ est l'harmonique sphérique centrée sur l'atome α et de moment orbital l et magnétique m . Les labels i représentent les plans atomiques IF- i .

Couplage spin-orbite

Nous avons calculé les effets du couplage spin-orbite pour un nombre de 20.5 monocouches de STO. La structure de bandes avec spin-orbite est donnée dans la figure 3.19. Comme nous l'avons expliqué dans la section 3.1, l'interaction spin-orbite provoque une levée de dégénérescence entre les bandes d_{yz} et d_{zx} au point Γ et nous avons calculé une différence Δ_O de 19 meV entre les premières bandes d_{yz} et d_{zx} , ce qui est cohérent avec la littérature [Zhong 2013].

Lorsqu'on projette la structure de bandes en fonction de l'orientation des spins, nous observons des bandes dégénérées en spin. Cependant, nous observons que l'interaction spin-orbite produit une levée de dégénérescence des bandes suivant $\mathbf{k}$, qui peut être associée à des effets issues des couplages spin-orbite provenant d'un manque local de la symétrie d'inversion (donc, potentiellement de type Bychkov-Rashba) dits « cachés » [Zhang 2014] [Yuan 2019]. En effet, à cause de la symétrie globale du système $P4/mmm$, les bandes des deux interfaces sont dégénérées entre elles. Chacune de ces interfaces va produire une levée de dégénérescence en spin de chiralité différente, comme le montre les figures 3.19(b) et (c) où nous avons affiché uniquement les bandes ayant une contribution non-nulle de l'interface IF_A ou IF_B, et en projetant suivant l'orientation des moments de spin.

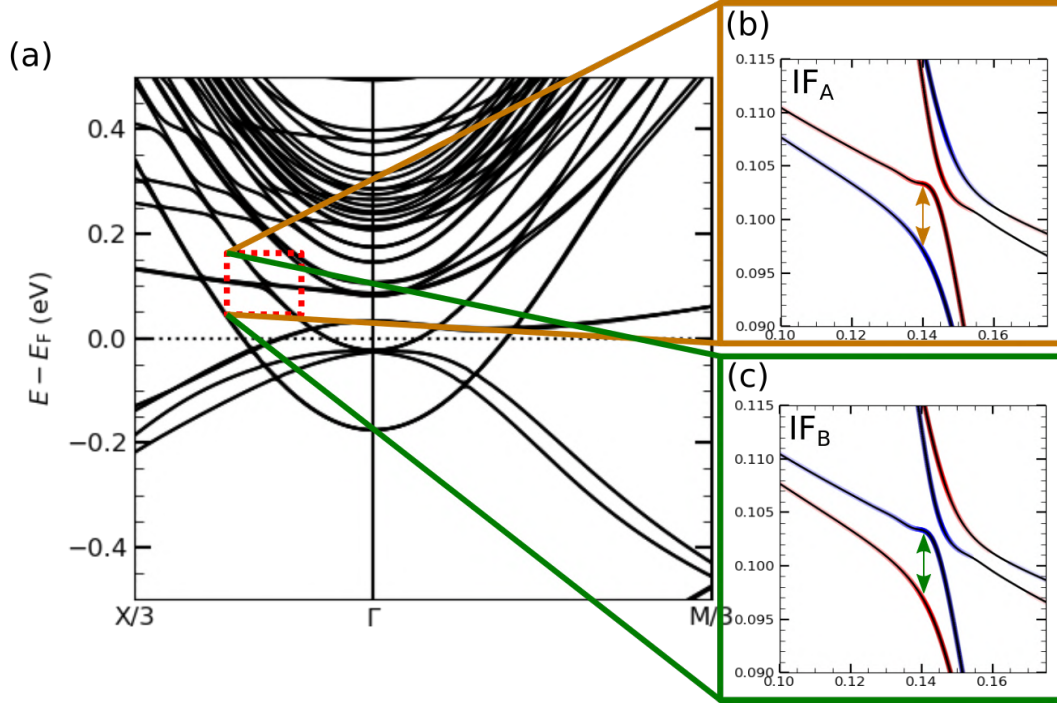


FIGURE 3.19 – (a) Structure de bandes avec interaction spin-orbite de LAO/STO/LAO. (b) et (c) zoom de la structure de bandes au croisement des bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz/zx}$ dans la direction $\Gamma - X$, les bandes affichées correspondent uniquement à celles de l'interface A (b) ou B (c). La couleur rouge correspond à une projection suivant le moment de spin $+m_y$, tandis que la couleur bleue correspond à $-m_y$, les moments de spin m_x et m_z sont nuls.

On peut observer un couplage de type Bychkov-Rashba sur les premières bandes d_{xy} d'une valeur de $7.5 \text{ meV.}\text{\AA}$ en Γ , en accord avec la littérature [Zhong 2013]. On observe un couplage spin-orbite légèrement différent dans le cadre de la seconde bande d_{xy} , qui nécessite un terme cubique supplémentaire pour décrire la levée de dégénérescence en spin, tel que $\Delta E_{\Gamma \rightarrow X}(k) = 2\alpha_R \cdot k + b \cdot k^3$, on trouve alors un coefficient Rashba $\alpha_R(2d_{xy}) = 4.3 \text{ meV.}\text{\AA}$ et un terme cubique $b = 0.42 \text{ eV.}\text{\AA}^3$.

La levée de dégénérescence la plus importante entre deux états de spin est de 7 meV (représentée par les doubles flèches des figures 3.19(b) et (c)) et se situe au niveau de l'anticroisement de bande entre les bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz}$, suivant la direction $\Gamma - X$ (ou entre les bandes $2d_{xy}$ et $1d_{zx}$ suivant $\Gamma - Y$). Au niveau de l'anticroisement de bandes entre les bandes $1d_{xy}$ et $1d_{yz}$, nous observons une levée de dégénérescence plus faible d'environ 2 meV . La levée de dégénérescence en spin plus faible à l'anticroisement entre les bandes $1d_{xy}$ et $1d_{yz}$ que celle des bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz}$ peut être expliquée par la position relative des bandes dans la structure. La bande $1d_{xy}$ est majoritairement localisée sur le plan de TiO_2 de l'interface, tandis que la bande $2d_{xy}$ est localisée sur le second plan de TiO_2 , la bande $1d_{yz}$ est délocalisée sur plusieurs plans de TiO_2 mais à une contribution majoritaire sur le deuxième et troisième plans de TiO_2 après l'interface et une contribution quasiment nulle sur le plan de TiO_2 de l'interface. Ainsi, on obtient une interaction plus forte entre les bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz}$, qui entraîne une levée de dégénérescence en spin plus importante.

3.3 Effets d'un champ électrique externe sur la structure électronique de l'interface conductrice de $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$

La méthode implémentée dans VASP pour simuler un champ électrique [Feibelman 2001] est basée sur les travaux de Neugebauer et Scheffler [Neugebauer 1992] : le calcul avec un champ électrique externe $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ se fait de manière auto-cohérente au travers de l'ajout d'un terme Δh à l'hamiltonien de Kohn et Sham :

$$\Delta h = \phi^{ext}(\mathbf{r}) - \phi_0 \quad (3.3)$$

Le potentiel externe électrostatique est défini par l'équation $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \phi^{ext}(\mathbf{r})$. La constante ϕ_0 décrit l'interaction entre le potentiel externe et celui des ions I de valence Z_I dans le système :

$$\phi_0 = \frac{(\sum_I Z_I \phi^{ext}(\mathbf{R}_I))}{\sum_I Z_I} \quad (3.4)$$

Pour modéliser notre système, nous avons choisi un nombre de 20.5 monocouches de SrTiO₃ afin d'avoir un comportement isolant au centre de la structure. Nous avons gardé la structure atomique fixe par rapport à celle calculée sans champ électrique. La direction du champ électrique appliqué est représentée par la flèche noire sur la Figure 3.20. L'utilisation d'une hétérostructure symétrique permet dans un même calcul d'avoir l'effet d'un champ électrique dans le sens (IF_A) ou dans le sens opposé (IF_B) à la normale de l'interface.

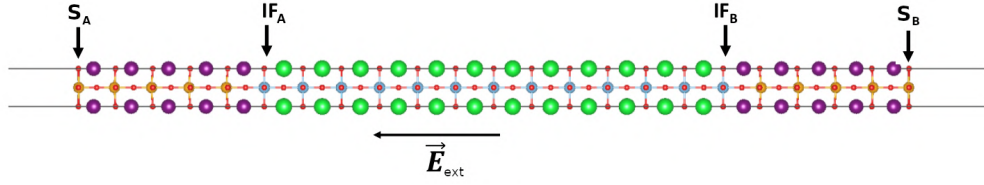


FIGURE 3.20 – Schéma représentant la géométrie symétrique utilisée dans les calculs DFT. les atomes Sr, La, Ti, Al et O sont respectivement représentés par les sphères de couleur verte, grise, bleue, orange et rouge. Les deux interfaces et les deux surfaces sont différenciées en IF_A, IF_B, S_A et S_B. La direction du champ électrique appliqué E_{ext} est indiquée.

Afin de comprendre comment le matériau se comporte sous l'effet d'une tension grille, nous avons simulé la présence d'un champ électrique perpendiculaire à l'interface et nous avons analysé les densités de charge et les structures de bandes. Nous avons fait varier ce champ de 1.10^{-3} mV/Å à 10 mV/Å.

3.3.1 Variation de la densité de charge

L'application d'un champ électrique perpendiculaire aux interfaces du *slab* symétrique de LAO/STO permet de faire varier la densité de charge aux interfaces et aux surfaces. Chacune des deux interfaces IF_{A/B} et des deux surfaces S_{A/B} va réagir différemment puisqu'elles perçoivent le champ électrique différemment. Aux premiers abords, on pourrait s'attendre à des transferts de charge de la surface vers l'interface correspondante. On aurait alors une diminution de la densité de charge (électrons et trous) du côté A et une augmentation du côté B. Cependant la Figure 3.21 montre que la densité de charge de S_A augmente au détriment de celle de la surface S_B. Ces transferts de charge semblent se faire d'une surface vers son interface mais aussi de IF_A vers IF_B et de la surface S_A vers IF_B. Ce phénomène est un artéfact de calcul lié à la géométrie « non réaliste » choisie. On peut remarquer que l'extension spatiale du 2DEG varie peu en fonction du champ électrique. Pour des valeurs inférieures à 10 mV/Å, elle reste toujours de 3 couches pour les charges associées aux orbitales d_{xy} et de 7 à 9 couches pour les bandes d_{yz} , d_{zx} .

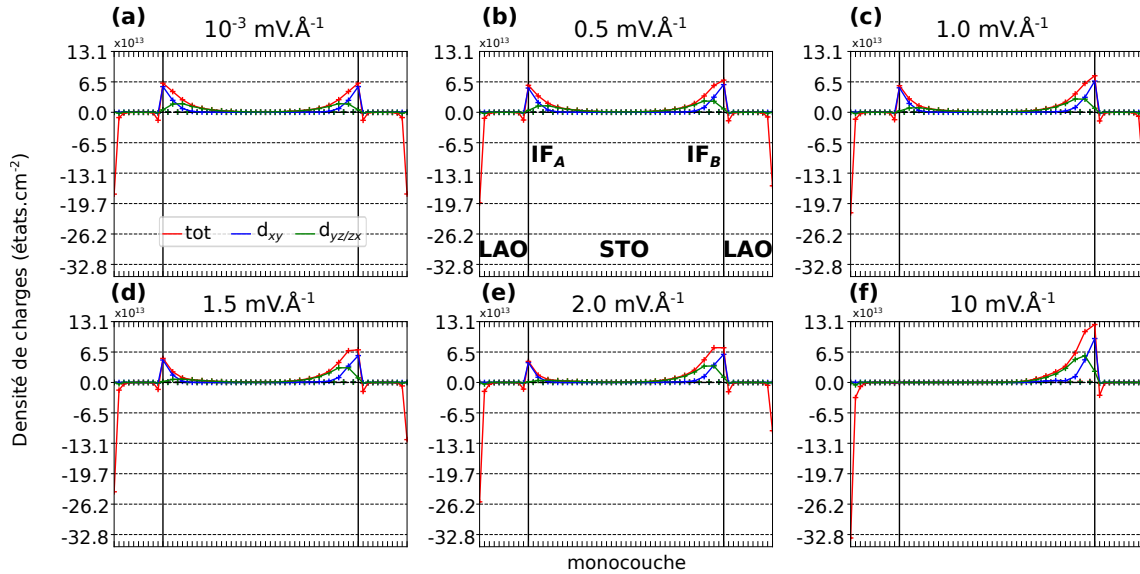


FIGURE 3.21 – Profil de densité de charge du 2DEG, intégrée sur la densité d'états, de LAO/STO dans les plans (001) pour différentes valeurs de champ électrique. En rouge, nous avons la densité de charge totale, en bleu la densité de charge des orbitales d_{xy} et en vert celle des $d_{yz/zx}$. La position des interfaces A et B est représentée par des traits verticaux rouge (IF_A et IF_B). L'axe des abscisses représente la position des plans de AlO₂ à gauche de IF_A et à droite de IF_B et de TiO₂ entre IF_A et IF_B.

La Figure 3.22 donne l'évolution des densités de charge pour les interfaces IF_A et IF_B . Il est intéressant de noter que pour l'interface IF_A (Figure 3.22(a)), la densité de charge des orbitales $d_{yz/zx}$ devient nulle à partir d'un champ de $3 \text{ mV}/\text{\AA}$. Dans le cas de l'interface IF_B (Figure 3.22(b)), on observe que la densité de charge des orbitales $d_{yz/zx}$ devient supérieure à celle des orbitales d_{xy} à partir d'une valeur seuil comprise entre 1 et $3 \text{ mV}/\text{\AA}$. Il est difficile de donner une valeur précise de ce champ critique puisqu'on peut observer de fortes variations de la densité de charge dans cette zone (Figure 3.22(b)-encart).

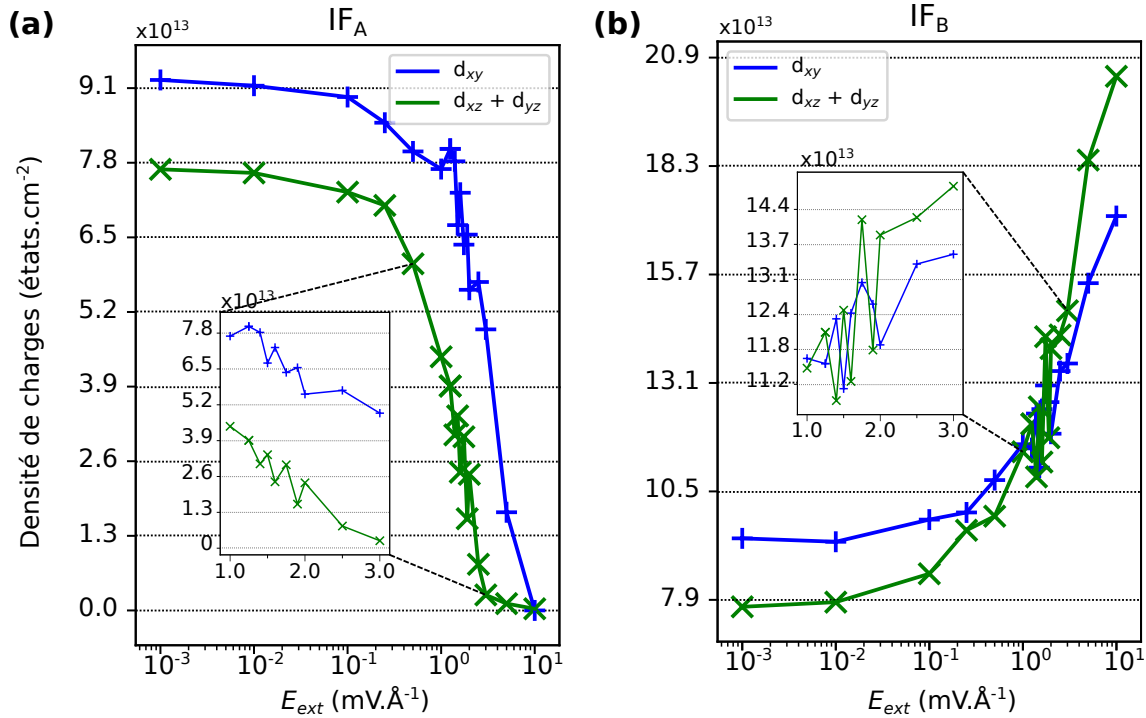


FIGURE 3.22 – Densité de charge du 2DEG intégrée de l'interface IF_A (a) / IF_B (b) au centre de STO en fonction du champ électrique E_{ext} appliqué. En bleu : densité de charge des orbitales d_{xy} et en vert celle des $d_{yz/zx}$.

A ce stade, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses afin d'expliquer ces variations (qui sont aussi présentes pour IF_A , bien qu'elles soient moins fortes (Figure 3.22(a)-encart)) :

1. Lorsqu'une nouvelle bande t_{2g} (qui était inoccupée) croise le niveau de Fermi, cette bande va se peupler, ce qui va augmenter par à coup la densité de charge pour l'interface B. Pour IF_A , le croisement d'une bande t_{2g} (initialement occupée) avec le niveau de Fermi va provoquer son dépeuplement et donc diminuer la densité de charge.
2. Un déplacement non monotone des bandes d_{xy} et $d_{yz/zx}$ peut aussi provoquer des fluctuations dans la densité de charge, comme prédit par Maniv et al. [Maniv 2015].
3. Un manque de précision de l'approximation choisie dans le calcul de la densité d'états et/ou dans l'intégration de la DOS est aussi envisageable.

Afin d'avoir une analyse plus fine de la variations des densités de charge, nous avons fait dans la section suivante une étude détaillée des variations de la structure de bandes en fonction du champ électrique externe.

3.3.2 Variation de la structure de bandes

La Figure 3.23 présente le décalage en énergie des 4 bandes de conduction de plus basse énergie au point Γ , en fonction du champ appliqué E_{ext} . Les bandes sont numérotées par énergie croissante ; nous rappelons que trois bandes d_{xy} et une bande $d_{yz/zx}$ croisent le niveau de Fermi. Dans le cas de l'interface A (courbe croissante), l'ordre des bandes est conservé pour des champs inférieurs à $2 \text{ mV}/\text{\AA}$. Au-delà de cette valeur, la bande $3d_{xy}$ de l'interface A passe au-dessus de la $1d_{yz/zx}$. A partir d'un champ de $2.5 \text{ mV}/\text{\AA}$, les bandes $3d_{xy}$ et $1d_{yz/zx}$ passent au-dessus du niveau de Fermi et ne sont donc plus occupées, ce qui est cohérent avec la Figure 3.22(a) qui montre une densité de charge associée aux bandes $d_{yz/zx}$, nulle à partir de cette valeur de champ. Pour l'interface B, l'ordre des bandes est conservé jusqu'à un champ de $2.5 \text{ mV}/\text{\AA}$ où les bandes $1d_{yz/zx}$ passent en dessous de la bande $3d_{xy}$. On observe une évolution similaire des bandes $1d_{yz/zx}$ et $3d_{xy}$ en fonction du champ à la fois dans le cas de l'interface A et

de l'interface B. On observe la présence d'une bande $2d_{yz/zx}$ commune aux deux interfaces, cette dernière oscille autour du niveau de Fermi en fonction de E_{ext} , ce qui a pour conséquence de la peupler ou la dépeupler.

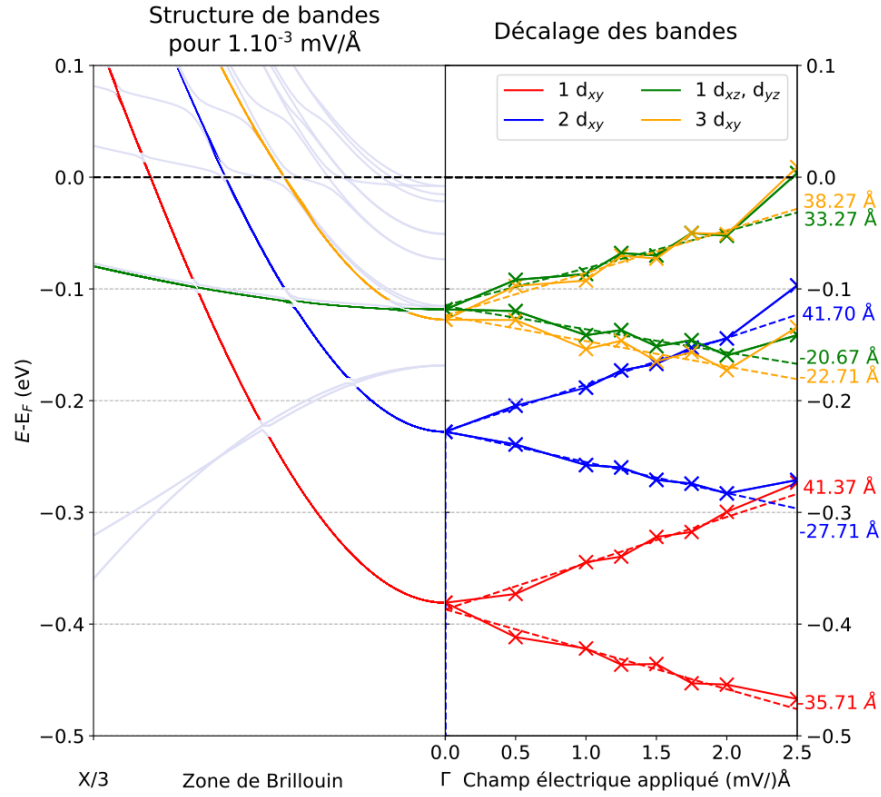


FIGURE 3.23 – Décalage en énergie des 4 premières bandes au point Γ en fonction du champ électrique E_{ext} des interfaces IF_A et IF_B. La structure de bandes à gauche est seulement un guide pour voir les bandes étudiées. Les lignes en pointillés correspondent à l'ajustement linéaire, la valeur des pentes est indiquée à droite et l'ajustement a été effectué sur une gamme de champ variant de 10^{-3} à 2 mV/Å. Les bandes associées à l'interface IF_A (IF_B) sont celles qui sont croissantes (décroissantes) avec le champ appliqué.

Des régressions linéaires ont été effectuées pour les courbes entre un champ de 10^{-3} à 2 mV/Å. Les valeurs des pentes ont été extraites et sont affichées sur la Figure 3.23 à droite, on observe la présence de dispersions autour des pentes, en particulier pour les orbitales $3d_{xy}$ et $1d_{yz/zx}$. Bien que faibles, ces dispersions ainsi que le peuplement/dépeuplement de la bande $2d_{yz/zx}$ peuvent expliquer en partie les fluctuations de la densité observées sur les Figure 3.22(a) et (b). Cette dispersion est la plus grande pour un champ de 2.5 mV/Å où l'évolution de chaque bande subit une assez forte variation allant jusqu'à faire passer les bandes $1d_{yz/zx}$ et $3d_{xy}$ au-dessus du niveau de Fermi pour l'interface A. Dans le cas de l'interface A (i.e. un champ appliqué dans le sens de la normale de la surface, voir figure 3.20), on observe aussi que les valeurs des pentes sont très similaires pour chaque bande d_{xy} , en particulier pour les 1 et 2 d_{xy} . Ce n'est pas le cas de l'interface B (champ opposé à la normale de l'interface, voir figure 3.20) pour laquelle chaque bande évolue différemment des autres comme le montre les valeurs des pentes.

Dans le cas de l'interface A, le passage au-dessus du niveau de Fermi des bandes $1d_{yz/zx}$ correspond à la transition de Lifshitz décrite par Joshua *et al.* [Joshua 2012], qui apparaît lorsqu'une densité critique de $1.68 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ est atteinte permettant aux premières bandes $d_{yz/zx}$ d'être peuplées. Dans notre cas, cette transition de Lifshitz est atteinte à l'interface A pour un champ de 2.5 mV/Å et pour une densité de $5.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (Figure 3.22(a)), trois fois supérieures à la densité critique expérimentale. La différence pourrait s'expliquer par le fait que notre valeur correspond à la densité de toutes les charges qu'elles soient mobiles ou non, tandis que celle donnée par Joshua *et al.* correspond à la densité des charges mobiles des mesures de transport.

L'évolution de la position des bandes en fonction de E_{ext} peut être corrélée avec celle du champ électrique interne aux interfaces A et B, comme montrée sur la Figure 3.24. En particulier, le champ électrique interne de IF_A varie peu, allant de 440 à 442 mV/Å pour une variation du champ appliqué de 2.5 mV/Å (avec une variation quasi-linéaire entre 0.5 et 2 mV/Å) ; pour IF_B le champ interne varie linéairement de 4.40 à 4.44 V/nm avec E_{ext} et subit une variation plus forte pour $E_{ext} = 2.5 \text{ mV/Å}$. On peut noter que ces valeurs sont du même ordre de

grandeur que le champ électrique mesuré par Copie *et al.*, qui trouvent un champ électrique allant jusqu'à 1 V/nm à l'interface [Copie 2009].

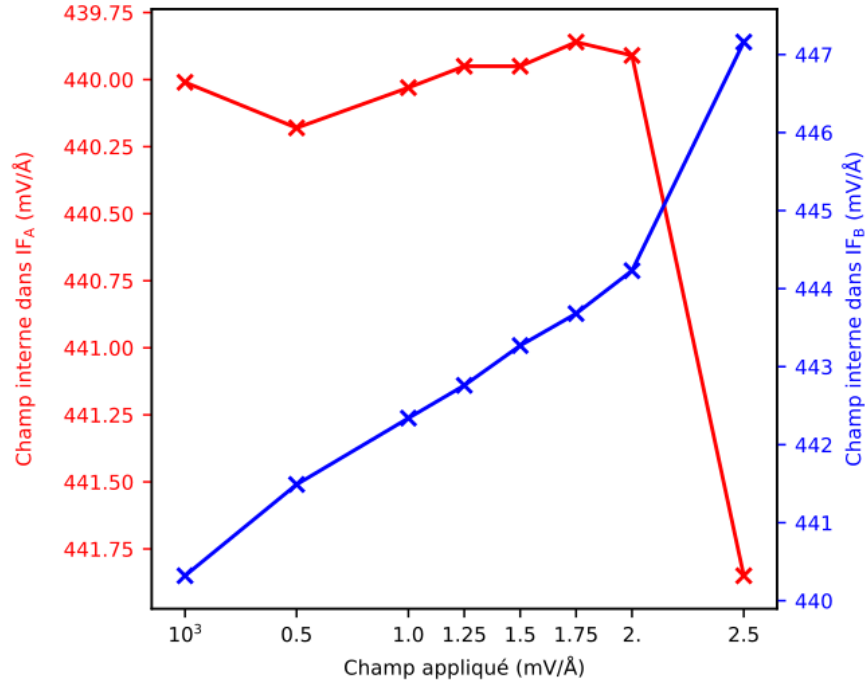


FIGURE 3.24 – Valeur du champ électrique interne à l'interface IF_A (rouge) et IF_B (bleu) en fonction du champ électrique appliqué. Le champ électrique interne a été calculé en moyennant la valeur du potentiel local près de l'interface.

L'évolution des bandes avec un champ électrique se fait donc bien de manière non-rigide (peu importe le sens du champ électrique appliqué), ce qui est cohérent avec l'hypothèse émise par Yang [Yang 2018], que nous avons présentée dans la section 3.1.7. De plus, l'occupation relative des bandes d_{xy} et des bandes $d_{yz/zx}$ permet d'exprimer les différences des densités de charge mesurées par effet Hall et pour les oscillations quantiques (voir tableau 3.1).

Les mesures par effet Hall permettent de mesurer la densité totale de porteurs de charge, mais ne permettent pas de connaître leur nature. La distinction des porteurs de charge peut être faite par des mesures de magnéto-transport par oscillations quantiques. En effet, chaque type de porteur correspond à une oscillation de fréquence différente dans le spectre des oscillations de Shubnikov-de Haas et qui peut être détectée seulement si le porteur dispose d'une mobilité suffisante.

Nous venons de voir que les bandes d_{xy} peuplées sont localisées aux niveaux de l'interface (1er et 2ème plan de TiO_2), or comme nous l'avons dit dans la section 3.1.7, des défauts de type échanges de cation sont présents jusqu'à la troisième couche de TiO_2 . Le déplacement des porteurs de charge de ces bandes est alors perturbé par ces défauts, réduisant ainsi drastiquement la mobilité des porteurs. Les porteurs des bandes d_{xy} peuvent alors être détectés par l'effet Hall mais ne peuvent être sondés par des mesures d'oscillations de Shubnikov de Haas.⁶ Le cas des bandes $d_{yz/zx}$ est différent, puisqu'elles ne sont pas localisées près de l'interface (délocalisées sur les plans 2 à 5 de TiO_2 avec un maximum sur le troisième plan de TiO_2 voir figure 3.21). Les porteurs issus de ces bandes ne ressentent donc pas les défauts de l'interface et possèdent alors une mobilité supérieure à ceux des bandes d_{xy} , malgré une masse effective supérieure. Ainsi les mesures par oscillations quantiques permettent de mesurer uniquement les porteurs de charge des bandes $d_{yz/zx}$ (soit $n_{SbH} = n_{yz/zx}$), contrairement aux mesures par effet Hall qui donnent les densités des bandes d_{xy} et $d_{yz/zx}$, sans distinction ($n_{Hall} = n_{xy} + n_{yz/zx}$). Nos calculs montrent en effet que lorsque les bandes $1d_{yz/zx}$ commencent à se peupler, le ratio $\frac{n_{xy} + n_{yz/zx}}{n_{yz/zx}} \simeq 13$, ce qui est typiquement l'ordre de grandeur du ratio entre les densités de charge mesurées par effet Hall et par les oscillations quantiques $\frac{n_{Hall}}{n_{SbH}}$ (voir tableau 3.1).

Afin de vérifier la deuxième hypothèse émise par M. Yang, à savoir que le dédoublement des pics d'oscillation quantique pourrait être dû au couplage spin-orbite à l'interface, nous avons effectué des calculs DFT en considérant

6. A moins qu'un champ magnétique suffisamment important soit appliqué, au moins supérieur à 55 T.

l'interaction spin-orbite et nous avons observé les variations des levées de dégénérescence en spin des bandes en fonction du champ électrique.

3.3.3 Variations des couplages spin-orbite

Avec ou sans champ électrique, nous obtenons la même différence d'énergie Δ_O entre les bandes $1d_{yz}$ et $1d_{zx}$ au point Γ , soit 19 meV (figure 3.3).

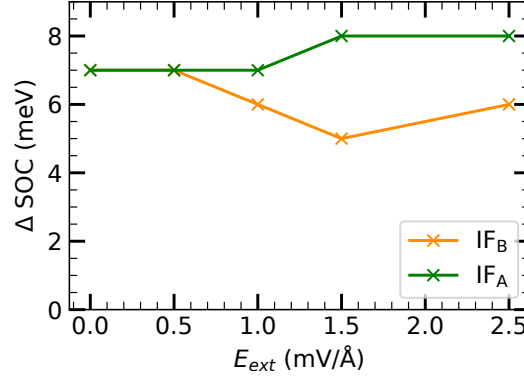


FIGURE 3.25 – Variation du maximum de la levée de dégénérescence (au niveau du croisement des bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz/zx}$) pour chacune des interfaces (cette différence est représentée par les doubles flèches de couleur dans les figures 3.19(b) et (c)). La courbe orange fait référence à l'interface A, tandis que la courbe verte correspond à l'interface B.

En appliquant un champ électrique, on obtient une levée de dégénérescence des bandes issues des deux interfaces, ce qui permet d'observer plus facilement les levées de dégénérescence en spin sur la structure de bandes du système. Nous avons tracé sur la figure 3.25 la variation de la plus grande différence d'énergie ΔSOC entre les deux spins près du croisement des bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz/zx}$ en fonction du champ électrique externe et pour les deux interfaces. Nous observons de très faibles variations dans la valeur de cette levée en fonction du champ électrique : des valeurs proches de 5-7 meV pour l'interface A et 7-8 meV pour l'interface B. Bien que ce graphe manque de résolution en valeur de E_{ext} , nous avons cependant l'impression que la différence d'énergie tend à diminuer lorsqu'on applique une tension de grille négative (interface A) et à augmenter pour une tension positive (interface B). De plus, nous n'observons pas de variation notable des coefficients Rashba α_R pour les premières et secondes bandes de conduction, ils restent aux alentours de 7.5-7.9 meV.Å pour la bande $1d_{xy}$ et de 4.1-4.6 meV.Å pour la bande $2d_{xy}$.

Ces faibles variations peuvent être mises en relation avec les faibles variations du champ électrique interne près des interfaces, que nous avons présentées dans la figure 3.24.

Le fait d'obtenir une faible variation de la levée de dégénérescence en spin en fonction du champ électrique appliqué est en adéquation avec les mesures des oscillations de Shubnikov-de Haas de la figure 3.13. En effet, sur cette figure, on observe que la différence des positions des pics 1 et 2 de même nature (A,B,C ou D) ne semble pas varier en fonction du champ appliqué.

3.4 Effets d'une contrainte biaxiale

Afin de sonder l'effet d'une contrainte épitaxiale sur les différentes propriétés de l'interface LAO/STO, nous avons choisi de modéliser une structure asymétrique en couche mince vide/LAO/STO/vide afin de minimiser les temps de calcul sur l'optimisation de la structure pour les différents états de contrainte. Cette structure est constituée d'une interface de type n LaO/TiO₂ et de deux surfaces de terminaison AlO₂ et SrO (voir figure C.1 de l'annexe C).

Dans les différents calculs que nous présenterons dans cette section, nous avons considéré une épaisseur de 8 monocouches de LAO et 7 monocouches de STO (dans l'annexe C, nous présentons une discussion sur les variations des propriétés de LAO/STO calculées avec la géométrie vide/LAO/STO/vide en fonction des épaisseurs de LAO et de STO). Excepté les deux premiers plans de la surface de STO, qui ont été fixés à la structure cubique de STO, afin de simuler l'effet d'un substrat, nous avons permis aux atomes de la structure de relaxer leur position suivant l'axe [001], dans le but de minimiser l'énergie totale du système. Nous avons considéré un vide initial de 15 Å et nous avons ajouté une correction dipolaire dans la direction [001] afin de supprimer les interactions entre les deux surfaces [Bengtsson 1999]. Plus de détails sur les paramètres de calculs sont données dans l'annexe A.

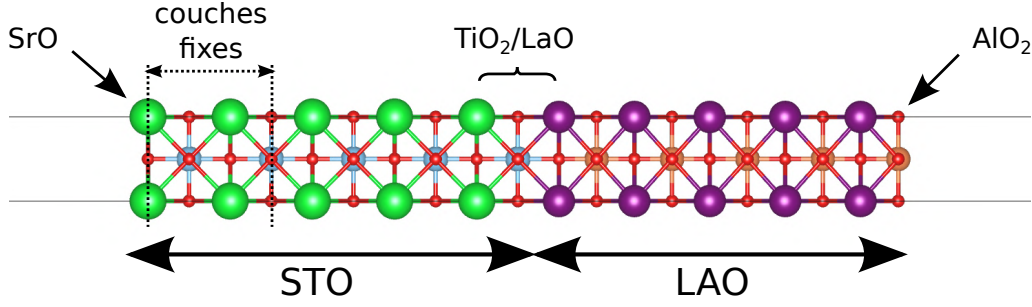


FIGURE 3.26

Nous avons appliqué une contrainte biaxiale $\eta = \frac{a_{sub} - a_0}{a_0}$ dans le plan (001) au système vide/LAO_{m=8}/STO_{n=7}/vide, où a_{sub} est le paramètre de maille contraint (i.e qui serait imposé par 1 substrat dans le cadre d'une croissance épitaxiale), correspondant à l'effet d'un substrat et $a_0 = 3.94 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille de STO à l'équilibre.

3.4.1 Variation de la densité de charge

Lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée sur le système, on trouve une densité de charge de $0.94 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, près de deux fois inférieure à la valeur obtenue avec la couche symétrique vide/LAO/STO/LAO/vide alors que nous avons utilisé une épaisseur de LAO plus grande. Nous supposons pour l'instant que cette différence provient de la correction dipolaire qui écran le champ électrique interne à LAO et STO, provoquant ainsi une diminution du nombre d'électrons transférés de la surface vers l'interface.

La contrainte biaxiale provoque un changement non-monotone de la densité de charge du système, comme le montre la figure 3.27(a), où lorsque η augmente, la densité de charge augmente de $\simeq 0.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour $\eta \in [-2\%; -1\%]$, $\eta \in [-0.5\%; 0.5\%]$ et $\eta \in [1\%; 2\%]$, avant de chuter brusquement d'environ $0.28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ entre -1 et -0.5 %, mais aussi entre 0.5 et 1 %. Ce comportement se retrouve sur les charges issues des bandes d_{xy} , tandis que nous trouvons un comportement différent sur les bandes $d_{yz/zx}$, dont la densité de charge associée décroît par palier de largeur de 1 %. En projetant sur le plan de STO de l'interface et sur l'ensemble des autres plans de la couche de STO (figure 3.27(b)), on observe qu'une contrainte en compression ($\eta < 0$) tend à délocaliser les charges dans toute la couche de STO, tandis qu'une contrainte en tension ($\eta > 0$) tend à localiser les charges à l'interface.

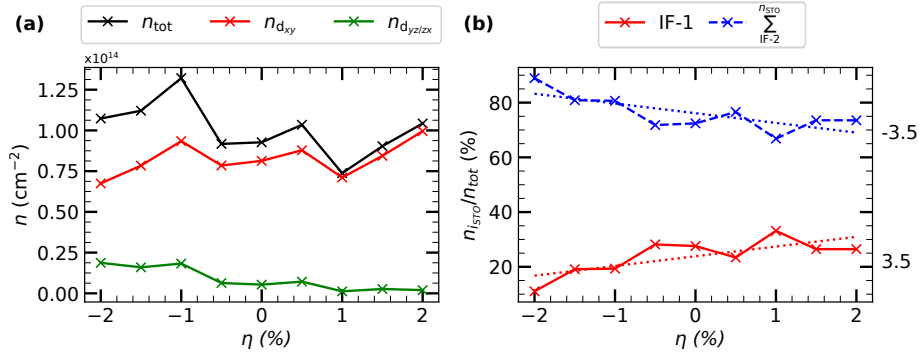


FIGURE 3.27 – Variation de la densité de charge n en fonction de la contrainte biaxiale η . (a) Densité de charge calculée en intégrant la densité d'états de toutes les couches de STO. Les couleurs noire, rouge et verte représentent respectivement la densité de charge totale, de nature d_{xy} et de nature $d_{yz,zx}$. (b) Densité de charge de la première couche de STO (IF-1) et de la somme des densités de toutes les monocouches autres que celle de l'interface.

3.4.2 Variation de la structure de bandes

La figure 3.28 présente la variation de la position en énergie des bandes de conduction en fonction de la contrainte η . On observe en particulier qu'une contrainte en tension tend à stabiliser les bandes d_{xy} , avec des variations de l'ordre de 14 meV par % pour les deux bandes d_{xy} de plus basse énergie et de -3,-4 meV par % pour les autres bandes d_{xy} , tandis que les bandes $d_{yz/zx}$ sont déstabilisées par la contrainte en tension, avec une variation de l'ordre de 14 meV par %. Comme pour la cellule symétrique vide/LAO/STO/LAO/vide, nos calculs ont montré que la bande d_{xy} de plus basse énergie est localisée, excepté pour $\eta = -2 \%$, sur le plan de STO de l'interface. Cependant, contrairement à la cellule symétrique, les autres bandes d_{xy} ainsi que la bande $d_{yz/zx}$ sont délocalisées sur toute la

couche de STO, d'une manière similaire aux fonctions d'onde d'une boîte quantique. Nous supposons que l'origine de ce phénomène est lié à la correction dipolaire qui écrante le champ électrique interne à LAO et STO (plus d'informations sont données dans l'annexe C).

Ainsi, la croissance de la proportion des charges sur le plan de STO de l'interface (figure 3.27(b)), est liée d'une part à la stabilisation de la première bande d_{xy} , localisée à l'interface, et d'autre part à la déstabilisation des bandes $d_{yz/zx}$ délocalisées, sur plusieurs plans atomiques. De plus, la déstabilisation des bandes d_{xy} avec une contrainte en compression $\eta < 0$ semble cohérent avec l'augmentation de l'épaisseur critique de LAO, observée dans différentes études des effets de la contrainte sur LAO/STO [Bark 2011, Nazir 2014, Guo 2016].

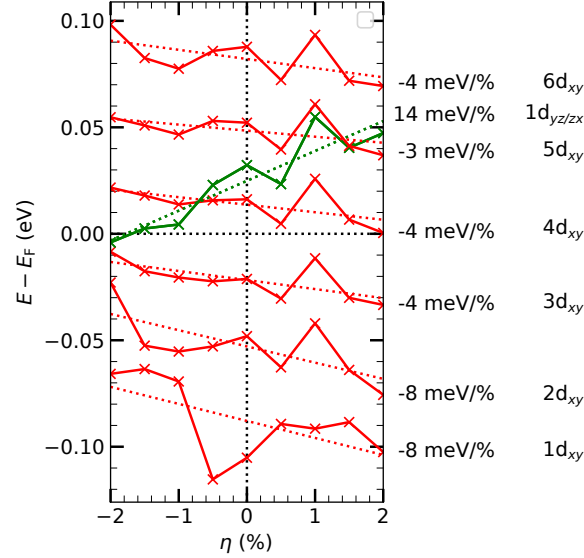


FIGURE 3.28 – Variation de la position en énergie par rapport au niveau de Fermi des bandes de conduction du système au point Γ en fonction de l'épaisseur de LAO, avec $n_{\text{STO}} = 5$ monocouches de STO. La couleur rouge correspond aux bandes de caractère d_{xy} , tandis que la couleur verte représente les bandes de caractère d_{yz} et d_{zx} .

3.4.3 Variations des couplages spin-orbite

Appliquer une contrainte épitaxiale altère les propriétés spin-orbite du système, comme le montre la figure 3.29. Dans la figure 3.29(a), on observe une évolution non monotone de la différence d'énergie maximale entre les deux états de spin ΔSOC_{Max} , avec cependant une tendance à augmenter avec η pour la bande $2d_{xy}$ (variant de 5 à 12 meV) et à diminuer pour la bande $1d_{xy}$ (passant de 11 à 3 meV). On observe aussi que le lieu de croisement des bandes d_{xy} et $d_{yz/zx}$, où ΔSOC_{Max} est atteint et représenté sur la figure 3.29(b), croît avec η pour les deux bandes.

Enfin, on observe une décroissance d'environ -0.3 et -0.7 meV.Å par %, respectivement pour les coefficients Rashba α_R des bandes $1d_{xy}$ et $2d_{xy}$. Cette évolution est contraire à celle observée par Yamaguchi et Ishii [Yamaguchi 2017], qui ont obtenus une augmentation de la valeur de la constante Rashba α_R allant jusqu'à 35 meV/Å pour un taux de contrainte de 7%. Il est cependant important de noter que, contrairement à nous, les auteurs ont choisi d'utiliser une supercellule LAO/STO pour laquelle le paramètre de maille hors-plan a été fixé de telle manière à conserver le volume de STO ($V_{\text{STO},eq}$) et LAO ($V_{\text{LAO},eq}$) à l'équilibre ($c = m \times \frac{V_{\text{LAO},eq}}{a_{\text{sub}}^2} + n \times \frac{V_{\text{STO},eq}}{a_{\text{sub}}^2}$); seules les coordonnées des atomes ont été optimisées.

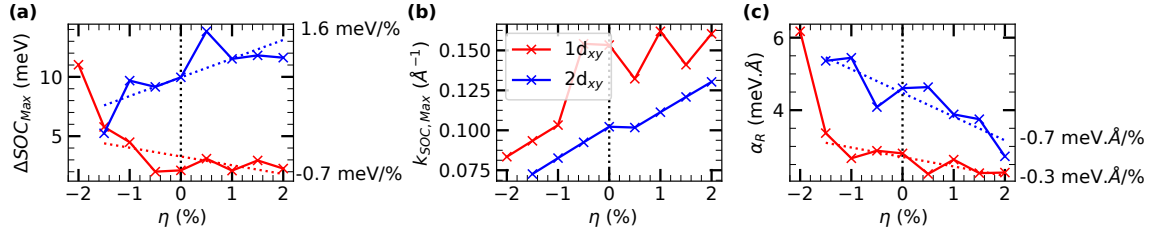


FIGURE 3.29 – Variation des propriétés spin-orbite des bandes 1d_{xy} (rouge) et 2d_{xy} (bleu) en fonction de la contrainte biaxiale η : (a) Variation de la différence d'énergie maximale entre les deux états de spin ΔSOC_{Max} (au niveau de l'anticroisement). (b) Variation du vecteur d'onde $k_{SOC,Max}$ pour lequel ΔSOC_{Max} est atteint. (c) Variation du coefficient Rashba linéaire α_R en Γ .

3.5 Conclusion et perspectives

3.5.1 Résumé

Nous avons réalisé des calculs *ab initio* basés sur la DFT pour étudier l'interface tout-oxyde LAO/STO. Nous avons déterminé une épaisseur critique de 5 monocouches de LAO au delà de laquelle l'interface devient conductrice, avec une densité de $1.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Nous avons montré que la densité de charge du matériau peut être modulée par la présence d'un champ électrique externe, permettant d'obtenir des densités de charge augmentant jusqu'à $3.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ en appliquant un champ électrique de 10 mV/Å. Ces variations sont associées à un mouvement non rigide des bandes en énergie, cohérent avec les mesures de magnéto-transport de Yang [Yang 2016, Yang 2018]. De plus, nous avons montré, en collaboration avec le LNCMI et le NUS, que la différence entre les densités de charge mesurée par effet Hall ou par oscillations quantiques était due à la présence de défauts de structure à l'interface qui altèrent la mobilité des charges provenant des bandes d_{xy} localisées à l'interface, les rendant indétectable avec des mesures par oscillations de Shubnikov-de Haas.

Enfin, nous avons montré la présence d'un couplage spin-orbite provoqué par l'effet Rashba sur les deux premières bandes de conduction de caractère d_{xy} du système avec un coefficient Rashba α_R de l'ordre de 7 meV.Å. Nous avons en particulier observé une forte levée de dégénérescence au niveau de l'anticroisement entre les bandes 2d_{xy} et 1d_{yz/zx}, avec une différence d'énergie entre les deux états de spin de 7 meV. Nous avons associé ce type de couplage à l'interaction entre les bandes 2d_{xy} et 1d_{yz/zx} qui sont localisées sur les mêmes plans atomiques.

Finalement, nous avons montré qu'un champ électrique externe ne modifie que faiblement la force des couplages spin-orbite du système, ce qui est en accord avec des mesures de transport par oscillations quantiques [Yang 2016, Yang 2018]. La force de ces couplages peut cependant être modifiée en contraignant le système sur un substrat, ces derniers résultats manquent encore de profondeur dans leur description.

3.5.2 Perspectives

1 - Géométrie semi-infinie

Afin de simuler l'interface LAO/STO, nous avons modélisé le système aux travers de l'utilisation de diverses géométries qui restent « peu réalistes » et font apparaître des artéfacts de calcul, comme nous l'avons vu avec le phénomène de boîte quantique sur les bandes d_{xy} et d_{yz/zx} pour la géométrie en couche mince asymétrique, et dont nous soupçonnons l'origine d'être la correction dipolaire que nous avons appliqué au système, qui peut écranter le champ électrique interne de LAO et STO. Une solution plus « réaliste » consisterait à modéliser le système avec une couche semi-infinie de STO en utilisant d'autres logiciels de calcul DFT (logiciel *Fleur* par exemple).

2 - Modèle de liaisons fortes

Beaucoup des résultats présentés dans ce chapitre restent très descriptifs, en particulier pour la discussion des propriétés spin-orbite. De nouvelles méthodes de calculs pourraient permettre de donner plus d'explications sur l'origine des couplages spin-orbite, mais aussi de leurs variations en fonction de la contrainte ou d'un champ électrique externe. Nous pouvons citer l'utilisation de modèles de liaisons fortes qui ont déjà été utilisés dans la littérature pour exprimer les couplages spin-orbite dans LAO/STO [Zhong 2013, Khalsa 2013, Shanavas 2016, Vaz 2019], néanmoins, ces modèles prennent en compte uniquement les orbitales d des atomes de titane localisées à l'interface, or nous venons de voir que le couplage spin-orbite le plus important correspond à l'interaction de la seconde bande d_{xy} (généralement située autour du deuxième plan de TiO₂) avec les bandes d_{yz/zx} provenant de l'interaction des orbitales d_{yz/zx} des atomes de titane de plusieurs plans de TiO₂. Afin d'avoir une compréhension plus fine des

couplages spin-orbite dans ce système, il serait nécessaire d'établir un modèle de liaisons fortes plus complexe, en prenant en compte les orbitales d des atomes de titane de plusieurs plans proches de l'interface.

3 - Conversion spin-charge

Des calculs de conversion spin-charge ont déjà été effectués sur LAO/STO en utilisant un modèle semi-classique de Boltzmann [Vaz 2019, Johansson 2021]. Afin de compléter notre étude sur les variations des couplages spin-orbite dans LAO/STO en fonction d'une contrainte épitaxiale ou d'une tension électrique, il serait intéressant d'effectuer ce genre de calcul pour connaître aussi la variation des taux de conversions spin-charge.

4 - Systèmes moins complexes

Un des problèmes à la compréhension des couplages spin-orbite dans LAO/STO est la complexité du système, provenant en partie du grand nombre d'atomes nécessaire et des différentes géométries possibles pour le modéliser. En effet plusieurs orbitales d des atomes de titane issues des divers plans de STO interagissent entre elles pour donner lieu aux couplages spin-orbite. La modification d'un paramètre dans le calcul (fonctionnelle, géométrie, dimension, contrainte, champ électrique) risque alors de modifier la position des atomes de titane, ce qui altérerait les interactions entre les différentes orbitales d, changeant à la fois la densité de charge à l'interface et la position des bandes de conduction entre elles, ce qui pourrait engendrer des variations paraissant chaotiques sur les propriétés spin-orbite du système. Il pourrait être intéressant d'étudier des systèmes de structure similaire, mais composés de moins d'atomes, afin de mieux comprendre l'origine des couplages spin-orbite qui apparaissent à l'interface de LAO/STO. C'est une des raisons qui nous a poussé à étudier le composé PbTiO₃ de structure perovskite et possédant une structure électronique proche, dont les bandes de conduction près du niveau de Fermi sont dues aux cations Ti⁴⁺.

Chapitre 4

Evolution des couplages spin-orbite dans l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 en fonction d'une contrainte épitaxiale

Ce chapitre est consacré à nos travaux sur l'étude des couplages spin-orbite dans le composé ferroélectrique PbTiO_3 (PTO) et de leurs variations en fonction d'une contrainte biaxiale appliquée. Nous commencerons par présenter dans la section 4.1 le contexte de notre étude qui porte sur les matériaux dit FERSC (*FerroElectric Rashba Semi-Conductor*) dont les propriétés spin-orbite sont reliées aux différents états de polarisation possible dans un composé ferroélectrique, ce qui peut engendrer des dispositifs spinorbitroniques particulièrement intéressants, et nous expliquerons les raisons qui nous ont poussé à étudier l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 dans ce contexte.

La section 4.2 est dédiée à l'étude de la structure d'équilibre de PTO, tandis que dans les sections suivante, nous donnerons l'évolution des propriétés électronique et spin-orbite en fonction d'une contrainte biaxiale en compression (section 4.3) ou en tension (section 4.4).

4.1 Contexte de l'étude

4.1.1 Lien entre polarisation électrique et couplages spin-orbite

En 2013, il a été proposé que des couplages spin-orbite importants puissent être présents dans des cristaux 3D ferroélectriques [Di Sante 2013]. En effet, par définition les composés ferroélectriques ne disposent pas de la symétrie d'inversion spatiale, ils sont donc susceptibles de présenter un couplage spin-orbite $\mathbf{k}$ dépendant, comme les effets Dresselhaus ou Rashba. Dans leur étude théorique, Di Sante *et al.* ont prédit un coefficient Rashba compris entre 2.5 et 4.9 eV.Å dans le composé GeTe, de groupe d'espace $R3m$ (n° 160). Ils ont prédit que la texture de spin du matériau pouvait être retournée en renversant la polarisation électrique du matériau, la texture de spin du matériau pour les deux états de polarisation est représentée sur la figure 4.1.

Des mesures ARPES (spectroscopie photoélectronique résolue en angle) effectuées en 2016 ont permis de confirmer la présence d'un effet spin-orbite de type Rashba à la surface (111) de terminaison Te de GeTe [Liebmann 2016]. Les auteurs ont alors déterminé une différence de vecteur d'onde de 0.14 Å^{-1} entre les deux surfaces de Fermi provoquée par l'effet Rashba pour un état de polarisation $P_{\uparrow}$ (de même orientation que la normale à la surface), plus stable que l'état $P_{\downarrow}$ qui n'a pas pu être stabilisé [Liebmann 2016]. L'état de polarisation électrique opposée a pu être obtenu plus tard en utilisant une surface de terminaison Ge [Rinaldi 2018]. A partir de deux échantillons de terminaison Te ou Ge et de polarisation électrique opposée, Rinaldi *et al.* ont montré, à partir de mesures ARPES, que les textures de spin de GeTe des deux états de polarisation électrique sont de chiralité opposée, mettant ainsi en lien direct la polarisation électrique et les couplages spin-orbite. Bien que la valeur du paramètre Rashba du composé GeTe soit importante, son utilisation dans des dispositifs spinorbitroniques non-volatiles est compromise par la présence de lacunes de germanium en surface et par sa faible largeur de bande interdite, qui transforment ce système en semi-conducteur de type p, et sont responsables de l'apparition de courants de fuite qui empêchent le retournement de la polarisation électrique [Picozzi 2014].

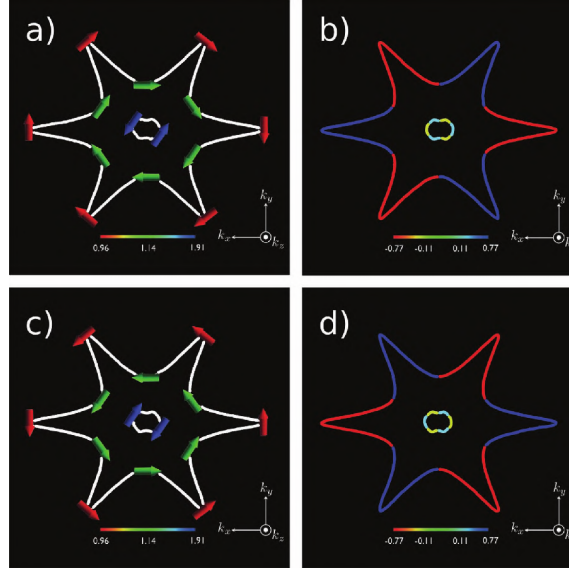


FIGURE 4.1 – (a) Surface de fermi résolue en spin à une énergie de -0.47 eV sous le niveau de Fermi de GeTe. Les flèches correspondent à l'orientation des moments de spin dans le plan, tandis que la couleur représente la norme du moment. (b) Composante hors-plan σ_z de la polarisation en spin de GeTe. (c) et (d) Distributions des composantes de spin dans le plan et hors-plan, après que la polarisation électrique de GeTe a été renversée. [Di Sante 2013]

Les études que nous venons de décrire ont ouvert la voie à la recherche de nouveaux matériaux ferroélectriques à fort couplage spin-orbite dit « FERSC » (*FerroElectric Rashba Semi-Conductors*) [Picozzi 2014], qui pourraient permettre de réaliser des dispositifs spinorbitroniques, où les couplages spin-orbite seraient contrôlés de manière non-volatile par les différents états de polarisation électrique. On recherche alors des matériaux ferroélectriques présentant un couplage spin-orbite important et si possible pouvant présenter des textures de spin persistant, des phases ferroélectriques stables, avec une largeur de bande interdite suffisamment importante pour éviter les courants de fuite et permettre ainsi de modifier l'état de la polarisation électrique [Picozzi 2014]. Le tableau 4.1 présente plusieurs valeurs de coefficient Rashba calculées pour différents matériaux ferroélectriques.

Il est en particulier intéressant de discuter du composé Bi_2WO_6 qui adopte une structure *aurivillius* de groupe d'espace $P2_1ab$, avec une largeur de bande interdite de 1.94 eV et une polarisation électrique de $65 \mu\text{C.cm}^{-2}$, perpendiculaire à l'axe (001) et stable face à un dopage en électron [Djani 2019]. Djani *et al.* ont prédit un couplage Rashba de l'ordre de 1.28 eV.Å associé aux orbitales d du tungstène. Bien que cette valeur soit inférieure à celle d'autres composés ferroélectriques, le couplage spin-orbite apparaissant sur ces bandes présente une texture de spin persistant particulièrement intéressante pour limiter les effets de décohérence du spin. D'autres composés cités dans le tableau 4.1 peuvent présenter une texture de spin persistant, tels que les matériaux BiInO_3 [Tao 2018], Ag_2BiO_3 [He 2018] et $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ [Autieri 2019].

Système	Groupe d'espace	Référence	α_R (eV.Å)	E_g (eV)	P ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)
GeTe	$R3m$ (n° 160)	[Di Sante 2013]	2.5 (CBM) / 4.9 (VBM)	$\simeq 0.5$	-
SnTe	$R3m$ (n° 160)	[Plekhanov 2014]	6.8 (CBM) / 4.4 (VBM)	0.26	40
NaZnSb	$P6_3mc$ (n°)	[Di Sante 2016]	0.32 (CBM) / 1.09 (VBM)	$\simeq 0.5$	-
CsBiNb ₂ O ₇	$P2_1am$ (n° 26)	[Autieri 2019]	0.01	2.7	31
LaWN ₃	$Pna2_1$ (n° 33); $R3c$ (n° 161)	[Bandyopadhyay 2020]	0.12-0.31	0.42-0.90	20-60
LiZnSb	$P6_3mc$ (n° 186)	[Narayan 2015]	1.82	$\simeq 0.5$	-
KMgSb	$P6_3mc$ (n° 186)	[Narayan 2015]	0.83	-	-
LiBeBi	$P6_3mc$ (n° 186)	[Narayan 2015]	1.84	-	-
NaZnSb	$P6_3mc$ (n° 186)	[Narayan 2015]	2.58	-	-
LiCaBi	$P6_3mc$ (n° 186)	[Narayan 2015]	1.82	-	-
BiAlO ₃	$P4mm$ (n° 99); $R3c$ (n°)	[da Silveira 2016b]	0.39; 0.74	1.39; 2.52	90; 79
KTaO ₃	$P4mm$ (n° 99)	[Tao 2016]	0.05	$\simeq 2.2$	$\simeq 40$
HfO ₂	$Pca2_1$ (n° 29)	[Tao 2017]	0.06 (VBM)	4.6	73
BiInO ₃	$Pna2_1$ (n° 33)	[Tao 2018]	1.91	2.3	34
Ag ₂ BiO ₃	$Pnn2$ (n° 34)	[He 2018]	< 0.2	$\simeq 0.5$	9
SrBiO ₃	$P2_1/n$ (n° 14)	[Varignon 2019]	0.9	0.7	13
WO ₃	$P4mm$ (n° 99); $Amm2$ (n° 38)	[Djani 2019]	0.7; -	0.54; 1.25	55; 66
Bi ₂ WO ₆	n° 29, 39, 41 et 42	[Djani 2019]	0.78 - 1.28	1.77-1.94	65-78

TABLE 4.1 – Exemples de composés FERSC étudiés à l'aide de calculs DFT et décrits dans la littérature. Les valeurs données dans le tableau correspondent au terme linéaire Rashba α_R , à la largeur de bande interdite E_g au niveau de Fermi et à la polarisation électrique. La majorité des coefficients linéaires Rashba α_R présentés dans ce tableau a été calculé en ajustant la valeur de la levée de dégénérescence en spin à un modèle établi à partir de la théorie des invariant ou par la théorie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Cependant, certains coefficients ont été calculés en utilisant la formule $\alpha_R = \frac{2E_r}{k_r}$ (voir section 1.2.4) sans considérer la symétrie du système ([Narayan 2015, Varignon 2019, Djani 2019]).

4.1.2 PbTiO₃, un oxyde ferroélectrique aux effets spin-orbite importants ?

Durant cette thèse, nous voulions étudier un système de structure similaire à SrTiO₃, afin de mieux comprendre les couplages spin-orbite complexes qui apparaissent à l'interface de LaAlO₃/SrTiO₃ et qui sont en partie associés au champ électrique présent à l'interface. Nous cherchions un système qui puisse être modélisé par un minimum d'atomes et présentant une géométrie simple, contrairement au système LAO/STO, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Avec un tel système, il serait beaucoup plus simple d'étudier et de comprendre les effets de contrainte, de dopage ou de stimuli sur les effets spin-orbite. L'étude du composé PbTiO₃ semble donc pertinente. En effet, ce matériau adopte une structure perovskite avec un cation de titane de degré d'oxydation Ti⁴⁺ dans le site B (comme pour SrTiO₃). De plus, la présence d'une polarisation électrique peut être assimilée, d'une certaine manière, au champ électrique présent à l'interface de LAO/STO. La présence de l'élément chimique lourd du plomb est un atout qui permet d'espérer l'obtention d'un couplage spin-orbite important. Enfin, il répond à certains critères que nous avons développés au début de ce chapitre, le rendant potentiellement intéressant comme matériau FERSC.

PbTiO₃ est un composé ferroélectrique, avec une structure d'équilibre tétragonale de groupe d'espace $P4mm$, avec des paramètres de maille expérimentaux $a_0 = b_0 = 3.89 - 3.90$ Å et $c_0 = 4.14 - 4.16$, soit un ratio $c/a \simeq 1.06 - 1.07$ important [Shirane 1952, Mabud 1979]. Il dispose d'une largeur de bande interdite relativement élevée, proche de 3.4 eV [Schafranek 2011]. L'état ferroélectrique est stable jusqu'à une température de Curie de 495 K [Bhide 1962], avec une polarisation électrique de 75 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ orientée suivant l'axe (001) [Sun 1996] et prédite théoriquement stable pour des valeurs de dopage en électron ou en trou de $\pm 0.15 |e|/\text{f.u.}$ [Zhao 2018, Paillard 2019a].

Avec BaTiO₃, PbTiO₃ constitue un des deux cas d'école pour l'étude des matériaux ferroélectriques. Il s'agit d'un composé présentant de nombreuses propriétés adaptées pour une large gamme d'applications [Okuyama 1991]. Ces différentes propriétés peuvent être amplifiées par la substitution du plomb ou du titane par d'autres atomes, afin de rendre le composé plus spécifique pour une application particulière. On trouve alors des composés de type Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) qui présentent d'excellentes propriétés piezoélectriques, permettant leur utilisation dans des capteurs ou transducteurs sonores [Gautschi 2002] ou dans des mémoires ferroélectriques (FeRAM) [Mathews 1997]. Les composés PLZT ((Pb_xLa_{1-x})(Zr_{1-y}Ti_y)O₃) sont quant à eux connus pour leurs effets électro-optiques, leurs permettant d'être utilisés dans des modulateurs electro-optiques [Sando 2018].

4.1.3 Effets de la contrainte épitaxiale et stabilité des phases cristallographiques de PbTiO_3

Certaines des propriétés de PTO peuvent être altérées via l'effet d'une contrainte biaxiale $\eta = \frac{a_{\text{sub}} - a_0}{a_0}$, imposée par un substrat de paramètre de maille a_{sub} . Nous pouvons citer la possibilité d'exacerber les coefficients electro-optiques et modifier l'orientation de la polarisation électrique avec une contrainte en tension [Chen 2015, Paillard 2019a]. Ces effets sont dus principalement à des transitions de phase cristallographique.

Études DFT

Pour une structure PTO massive et pour des contraintes biaxiales en compression, des études DFT prédisent une phase tétragonale stable ($P4mm$: $P_x = P_y = 0, P_z \neq 0$), avec une polarisation électrique perpendiculaire à la contrainte. Les contraintes biaxiales en tension présentent quant à elles des transitions de phase de type tétragonale vers monoclinique (Pm : $P_x = 0, P_y \neq 0, P_z \neq 0$, ou Cm : $P_x = P_y \neq 0, P_z \neq 0$) pour des tensions proches de $\eta \simeq 1$ % et monoclinique vers orthorhombique ($Ima2$: $P_x = P_y \neq 0, P_z = 0$) vers $\eta \simeq 1.8$ %, avec une polarisation dans le plan de la contrainte [Yang 2012, Chen 2015, Paillard 2019a]. L'ensemble de ces transitions de phase est représenté dans la figure 4.2.

Études expérimentales et modèles thermodynamiques

Quelques études expérimentales ont mis en évidence la présence de phases tétragonales et monocliniques pour des couches minces de PTO [Catalan 2006] (substrat DyScO_3 , $\eta \simeq 1.4$ %). Jusqu'à ce jour aucune phase orthorhombique n'a pu être détectée, même pour des forts taux de contrainte (substrat de KTaO_3 , $\eta = 2.2$ %) [Morioka 2015], cependant, plusieurs mesures expérimentales mettent en évidence la présence d'une alternance de plusieurs domaines tétragonaux perpendiculaires entre eux, qui peuvent être assimilés à une structure de forme orthorhombique avec une polarisation dans le plan de la surface. Une telle structure est représentée sur la figure 4.3 [Borodavka 2013, Matzen 2014, Morioka 2015, Nakashima 2017]. Des études thermodynamiques tendent en effet à prouver que l'interaction entre domaines tétragonaux perpendiculaires entre eux dans PTO rend le système plus stable qu'avec un monodomaine orthorhombique [Koukhar 2001, Qiu 2008].

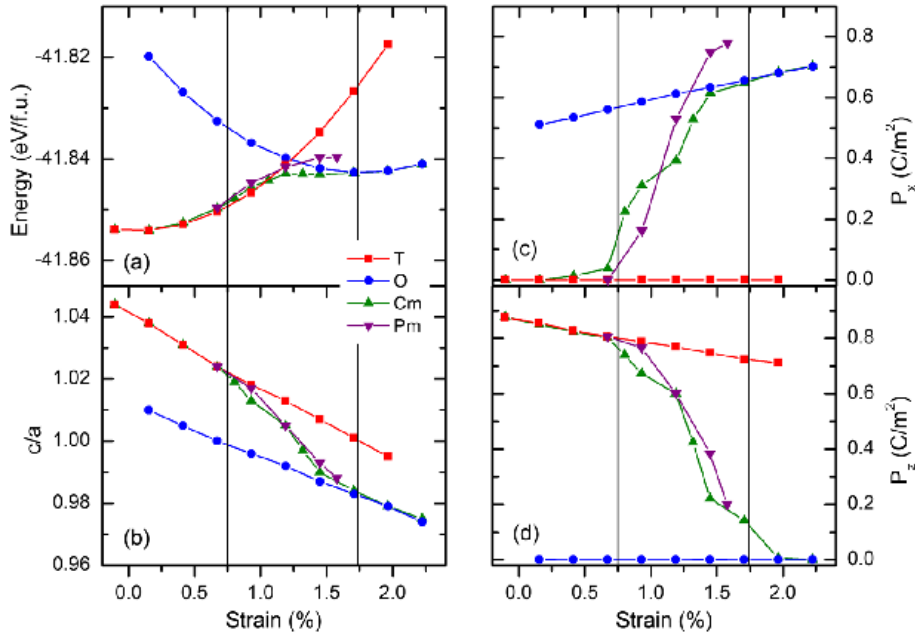


FIGURE 4.2 – (a) Energie totale du système, (b) ratio c/a , (c) composante x de la polarisation électrique (P_x), (d) composante z de la polarisation électrique (P_z) du composé ferroélectrique PTO en fonction d'une contrainte biaxiale en tension. La composante y de la polarisation (P_y) est égale à 0 pour les phases T et Pm , tandis qu'elle correspond à P_x pour les phases O et Cm [Chen 2015]

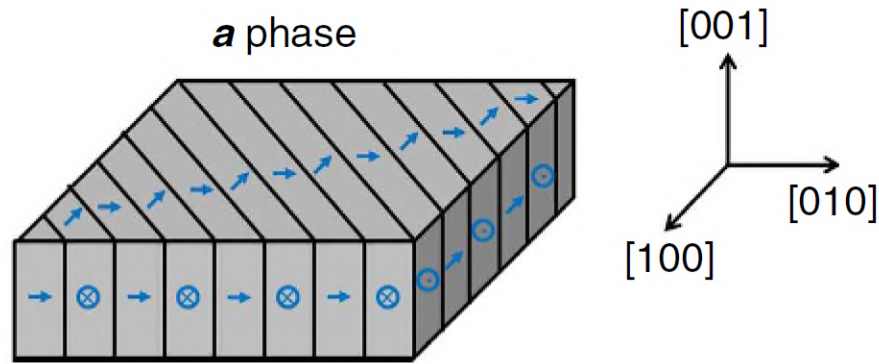


FIGURE 4.3 – Vue schématique de la polarisation électrique de la structure $a_1/a_2/a_1/a_2$ de PTO, composée d'une alternance de phases tétraгонаles perpendiculaires entre elles, et avec une polarisation électrique parallèle à la surface. [Matzen 2014]

4.1.4 Objectifs de l'étude

Nous venons de voir que l'étude des couplages spin-orbite dans les composés ferroélectriques peut permettre de contrôler les effets spin-orbite de manière non volatile grâce aux différents états stables de la polarisation électrique. Nous avons vu que PbTiO_3 pourrait être un matériau FERSC, avec des valeurs élevées de levées de dégénérescence de spin, car il possède une structure similaire à SrTiO_3 , qui présente de bon taux de conversion spin-charge (voir chapitre 3) et car il dispose d'un atome lourd, susceptible de présenter de fortes interactions spin-orbite. De plus, nous avons vu que plusieurs phases cristallographiques peuvent être stabilisées avec une contrainte, offrant la possibilité au système de présenter plusieurs formes pour les couplages spin-orbite (voir section 1.2.4).

Pour toutes ces raisons, nous proposons, via des calculs *ab initio*, d'étudier les couplages spin-orbite dans le composé ferroélectrique PbTiO_3 et leurs variations en fonction d'une contrainte biaxiale et pour différentes phases cristallographiques.

Nous proposons de commencer par étudier la structure d'équilibre de PTO, correspondant à la phase de groupe d'espace $P4mm$. Nous montrerons que des couplages spin-orbite non négligeables se situent sur les bandes de conduction d du titane et p du plomb, au point de haute symétrie Z.

Dans un second temps, nous étudierons l'évolution des couplages spin-orbite au point Z en fonction d'une contrainte biaxiale en compression, où la phase cristallographique la plus stable reste la phase tétraгонаle $P4mm$.

Enfin nous discuterons de l'effet d'une contrainte en tension, qui stabilise les phases monoclinique Cm et orthorhombique $Amm2$, ainsi que des modifications induites sur les effets spin-orbite. Nous parlerons en particulier de la présence d'une texture de spin quasi-persistant sur les orbitales d du titane au point de haute-symétrie Γ , lorsque PTO adopte la phase orthorhombique.

Dans chacune de ces sections, afin de décrire convenablement les différents couplages spin-orbite, nous accompagnerons nos résultats DFT d'un modèle à deux bandes développé avec la théorie des invariants. Nous associerons aussi ces résultats à un modèle de liaisons fortes qui nous permettra de discuter l'origine de la force des effets spin-orbite présents dans PTO.

4.2 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde PbTiO₃ dans son état d'équilibre

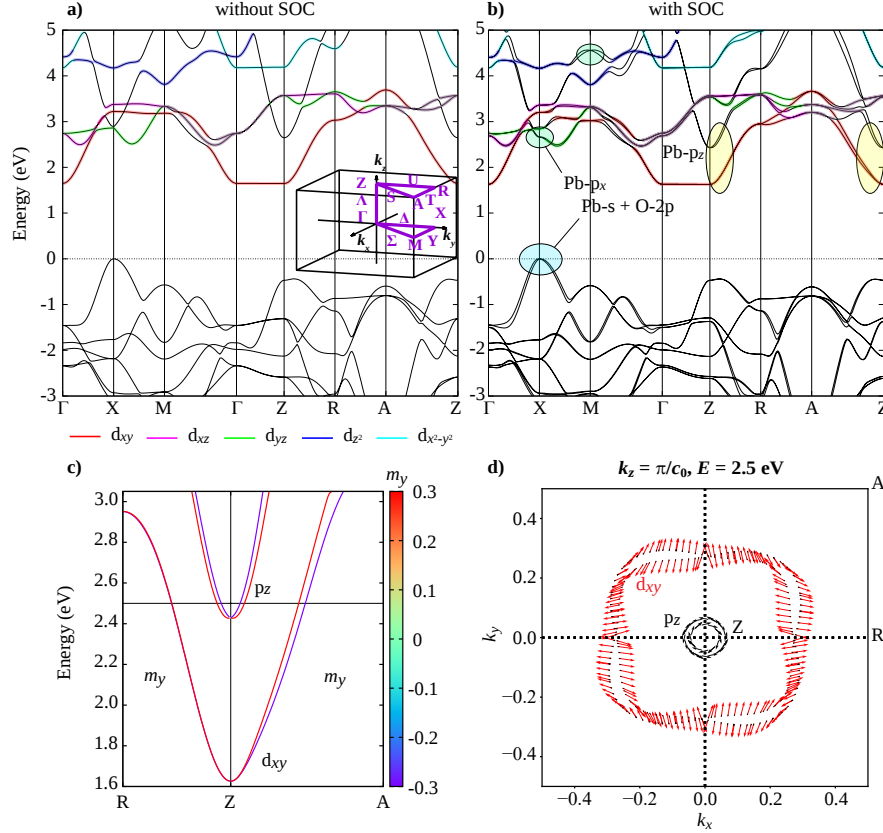


FIGURE 4.4 – Structure de bandes de PbTiO₃ (a) avec et (b) sans considérer de perturbation spin-orbite. La contribution des orbitales d est donnée en couleur. L'origine de l'énergie correspond au sommet de la bande de valence, que l'on considère comme étant le niveau de Fermi. Certaines zone d'intérêt près de points de haute symétrie sont représentées par des ovales colorés. (c) Les moments magnétiques de spin suivant x (en unité arbitraire) sont données le long des directions de haute symétrie $Z \rightarrow R$ et $Z \rightarrow M$ et correspondent aux zones jaunes de la figure (b). (d) Texture de spin iso-énergétique ($E = 2.5$ eV) dans le plan $Z - R - A$ (pour $k_z = \frac{\pi}{c_0}$), les composantes k_x et k_y sont en unité de $\frac{2\pi}{a_0}$.

4.2.1 Propriétés générales

Nos calculs confirment que la structure à l'équilibre de PbTiO₃ est une structure tétragonale de groupe d'espace $P4mm$.

Le tableau 4.2 présente les valeurs de certaines propriétés, calculées pour différentes fonctionnelles. Les autres paramètres de calculs sont données dans le tableau A.1 de l'annexe A. Au travers de ces fonctionnelles, nous avons déterminé des paramètres de maille $a_0 = b_0 = 3.84 - 3.89$ Å et $c_0 = 4.02 - 4.74$ Å, avec un ratio c/a variant de 1.04 pour les fonctionnelles LDA et GGA-SCAN, à 1.23 pour la fonctionnelle PBE, ce qui est en accord avec un comparatif des différentes fonctionnelles sur PTO publié dans les articles [Zhang 2017, Yuk 2017]. Pour chacune de ces fonctionnelles, nous trouvons une structure de bandes similaire, à celle représentée sur la figure 4.4(a) pour la fonctionnelle PBEsol. Ces structures de bandes disposent toutes d'une largeur de bande interdite (*gap*) indirecte, avec des valeurs variant de 1.47 en LDA à 1.90 eV en PBE, plus faibles que la valeur expérimental de 3.4 eV [Schafrank 2011]. Dans chacun des cas, le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point X et dispose d'un caractère mixte Pb-s et O-p, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est au point Z, avec un caractère prédominant Ti- d_{xy} , avec une énergie très proche au point Γ .

La fonctionnelle qui présente le *gap* le plus important et le plus proche de la valeur expérimentale de 3.4 eV [Schafrank 2011] est la PBE, cependant, elle présente également le désaccord le plus important entre les paramètres de maille calculés et expérimentaux (différence de 1.2 % pour a_0 et 15 % pour le ratio c_0/a_0). Les fonctionnelles

Fonctionnelle	a_0 Å	c_0/a_0	E_g (eV)	$E(p_z)-E_f$ (eV)	$\omega_{\parallel}(m^*)$ eV.Å ² (m_0)	α (eV.Å)
exp	3.89	1.07	3.4	-	-	-
PBESol	3.88	1.07	1.65	2.43	10.16 (0.34)	0.15
PBE	3.84	1.23	1.90	2.52	9.09 (0.38)	0.07
LDA	3.87	1.04	1.47	2.19	8.85 (0.39)	0.17
SCAN	3.89	1.04	1.64	2.12	11.02 (0.31)	0.20

TABLE 4.2 – Valeurs du paramètre de maille a_0 , du ratio c_0/a_0 , de la largeur de la bande interdite E_g , de la position par rapport au niveau de Fermi de l'orbitale p_z du plomb, de la masse effective m^* et du coefficient Rashba α de PTO, calculées pour différentes fonctionnelles.

PBESol, LDA et SCAN présentent des paramètres de maille relativement proches des valeurs expérimentales. La fonctionnelle LDA calcule une largeur de bande interdite de 1.47 eV, tandis que les deux fonctionnelles PBESol et SCAN donnent une largeur de bande interdite de 1.64-1.65 eV.

Dans la suite de nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle PBESol, car elle présente le meilleur accord entre les paramètres de maille calculés et expérimentaux, mais aussi car les calculs convergent plus rapidement pour la fonctionnelle PBESol que la SCAN.

4.2.2 Couplages spin-orbite

Inclure l'interaction spin-orbite dans les calculs de la structure électronique (figure 4.4(b)) induit plusieurs levées de dégénérescence en spin qui sont particulièrement visibles sur les bandes p du plomb. Afin d'exprimer ces levées de dégénérescence, nous avons établi un Hamiltonien modèle à deux bandes, dont les paramètres dépendent des bandes étudiées.

Théorie des invariants

Le groupe d'espace $P4mm$ de PbTiO₃ présente un petit groupe C_{4v} aux points de haute symétrie Γ (0, 0, 0), Z $\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$, M $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ et A $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ¹. En utilisant la théorie des invariants, il est possible d'écrire un hamiltonien à deux bandes allant jusqu'à l'ordre 3 en $\mathbf{k}$ autour des points de haute symétrie pris comme origine :²

$$H_{C_{4v}}(\mathbf{k}) = H_0(\mathbf{k}) + H_{lin}(\mathbf{k}) + H_{cub}(\mathbf{k}^3) \quad (4.1)$$

avec $H_0(\mathbf{k})$ la partie de l'Hamiltonien décrivant la dispersion des bandes (dégénérées sans l'interaction spin-orbite) qui est dépendante des paramètres ω_i ($i = \parallel$ ou $\perp$), inversement proportionnels aux masses effectives ($\omega_i = \frac{\hbar^2}{2m_{0,i}}$) :

$$H_0(\mathbf{k}) = E_0 + \omega_{\parallel} (k_x^2 + k_y^2) + \omega_{\perp} k_z^2 \quad (4.2)$$

Les termes $H_{lin}(\mathbf{k})$ et $H_{cub}(\mathbf{k}^3)$ permettent quant à eux de décrire la perturbation spin-orbite :

$$H_{lin}(\mathbf{k}) = \alpha (k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) \quad (4.3a)$$

$$H_{cub}(\mathbf{k}^3) = \beta (k_x^3 \sigma_y - k_y^3 \sigma_x) + \gamma k_x k_y (k_y \sigma_y - k_x \sigma_x) \quad (4.3b)$$

On remarque que $H_{lin}(\mathbf{k})$ a la forme d'un Hamiltonien Byshkov-Rashba, avec $\alpha = \alpha_R$. L'Hamiltonien $H_{cub}(\mathbf{k}^3)$ regroupe les termes cubiques en $\mathbf{k}$ et est en accord avec la dérivation faite par Vajna *et al.* [Vajna 2012] et Shanavas *et al.* [Shanavas 2016]. Les équations 4.3a et 4.3b montrent que la perturbation spin-orbite est indépendante du vecteur $\mathbf{k}_z$, les seules levées de dégénérescence possibles sont donc suivant les directions perpendiculaires à l'axe (001), ce qui est cohérent avec la structure de bandes calculée en DFT. De plus, aucun terme en σ_z n'est permis dans l'hamiltonien, interdisant les moments de spin d'avoir une coordonnée dans la direction (001), ce qui est également vérifié par nos calculs DFT, où les textures de spin calculées ne présentent pas de moment de spin suivant z .

1. On peut noter que les points appartenant aux directions $\Gamma - Z$ et $M - A$ sont aussi de petit groupe C_{4v} , les discussions suivantes sont donc aussi valides le long de ces directions.

2. Ici $\mathbf{k}$ représente la différence de vecteur d'onde entre le vecteur d'onde du point considéré et le point de haute symétrie pris comme origine.

Pb-p						
HS Point	$E - E_F$ (eV)	$\omega_{\parallel} (m^*)$ eV.Å ² (m_0)	α (eV.Å)	β (eV.Å ³)	γ (eV.Å ³)	$ k_{lim} $ Å ⁻¹
A	5.65	-8.00 (0.43)	0.25	-1.41	-0.63	0.50
Γ	5.46	-4.71 (0.74)	0.46	0.43	-1.50	0.93
M	4.56	-7.98 (0.44)	0.15	-1.67	1.12	0.74
Z	2.43	10.16 (0.34)	0.15	-1.22	0.46	0.63
Ti-d _{xy}						
Γ	1.63	7.25 (0.47)	~ 0	-0.02	-0.43	0.15
Z	1.63	6.75 (0.51)	~ 0	0.05	3.86	0.01

TABLE 4.3 – Paramètres principaux de l'Hamiltonien modèle donné dans les équations 4.1 à 4.3b, calculés près de quelques points de haute symétrie pour les bandes de conduction de caractère majoritaire Pb-p ou Ti-d_{xy} à une énergie $E - E_F$. La valeur k_{lim} est aussi donnée pour avoir une idée de l'effet relatif des paramètres linéaires α ou cubiques β et γ sur la levée de dégénérescence en spin.

Dans la suite de cette section, nous allons nous focaliser sur l'étude des bandes de conduction près du point Z (figure 4.4(c)) et nous ne discuterons que brièvement des autres points de haute symétrie.

A partir de l'Hamiltonien de l'équation 4.1, il est possible de déterminer les valeurs propres $E_{\pm}$ des deux états de spin $+$ et $-$ près des points de haute symétrie de petit groupe C_{4v} . La différence d'énergie $\Delta E_{\pm}$ de la levée de dégénérescence en spin est définie dans les directions $Z \rightarrow R$ ($R \equiv \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$) et $Z \rightarrow A$ par :

$$\Delta E_{Z \rightarrow R}(k_x) = 2(\alpha k_x + \beta k_x^3) \quad (4.4a)$$

$$\Delta E_{Z \rightarrow A}(k_{\parallel}) = 2\alpha k_{\parallel} + \tilde{\gamma} k_{\parallel}^3 \quad (4.4b)$$

avec $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ et $\tilde{\gamma} = \beta + \gamma$. On peut noter que ces différences d'énergie sont aussi valables pour les directions $\Gamma \rightarrow X$, $M \rightarrow X$ et $A \rightarrow R$ pour l'équation 4.4(a) et $\Gamma \rightarrow M$, $M \rightarrow \Gamma$ et $A \rightarrow Z$ pour l'équation 4.4(b). En ajustant ces équations avec la structure de bandes, il est alors possible de déterminer les coefficients α , β et γ près des points Γ , M , Z et A . Les masses effectives peuvent quant à elles être obtenues en ajustant l'équation 4.2. Les différentes valeurs des coefficients sont données dans le tableau 4.3 pour les bandes de conduction des atomes de titane (d_{xy}) et des atomes de plomb (p). Afin de comparer les valeurs des paramètres linéaire et cubiques, nous avons proposé de définir une

valeur de vecteur d'onde limite k_{lim} définie par $\sqrt{\frac{2|\alpha|}{|\tilde{\gamma}|}}$. Pour des vecteurs d'onde de norme inférieure à k_{lim} , on s'attend à ce que les levées de dégénérescence en spin issues du paramètre linéaire ΔE_{lin} soient supérieures à celles des paramètres cubiques ΔE_{cub} et inversement si $k > k_{lim}$. Autrement dit, si k_{lim} est petit devant la norme des vecteurs du réseau réciproque, ΔE_{cub} sera très supérieure à ΔE_{lin} et le paramètre linéaire pourra être négligé dans le modèle, tandis que si k_{lim} est proche de la norme des vecteurs du réseau réciproque, ΔE_{lin} sera très supérieure à ΔE_{cub} et les paramètres cubiques pourront être négligés dans le modèle.

Le couplage spin-orbite le plus important et de plus basse énergie se situe sur les bandes p_z des atomes de plomb près du point Z (2.43 eV au dessus du niveau de Fermi, figures 4.4(b) et (c)). Les bandes p_z des atomes de plomb disposent d'une masse effective de 0.34 m_0 et présentent une texture de spin similaire à un effet Bychkov-Rashba, comme le montre la figure 4.4(d) (cercle noir), avec deux cercles concentriques de chiralité en spin opposée, ce qui est cohérent avec un effet Rashba linéaire (figures 4.5(a) et (c)). Cela paraît cohérent avec les paramètres extraits de notre modèle qui présentent un paramètre Rashba linéaire de 0.15 eV.Å et avec des paramètres cubiques négligeables, comme le montre la valeur k_{lim} de 0.63 Å⁻¹. Des couplages spin-orbite plus importants peuvent être observés sur d'autres points de haute symétrie et à plus haute énergie, pouvant aller jusqu'à des valeurs proches de 0.5 eV.Å. Un autre couplage spin-orbite non-négligeable se situe sur les bandes d_{xy} des atomes de titane qui se situent en dessous des bandes p des atomes de plomb et constituent la CBM au point Z , avec une masse effective de 0.51 m_0 , comme représenté sur les figures 4.4(c) et (d). Une des particularités des couplages spin-orbite agissant sur ces bandes est qu'ils sont anisotropes et ne provoquent pas de levée de dégénérescence en spin dans la direction $Z \rightarrow R$ (figures 4.4(c) et (d)), ce qui se traduit par des valeurs de α nulles et de β faibles dans notre modèle, laissant une levée de dégénérescence en spin négligeable dans la direction $Z \rightarrow R$ d'après l'équation 4.4a. La perturbation spin-orbite est donc uniquement gouvernée par le terme en γ , dont la séparation des spins est maximale dans la direction $Z \rightarrow A$ (équation 4.4b) et provoque une texture de spin de forme particulière, qui peut être observée dans les figures 4.5(b) et (d).

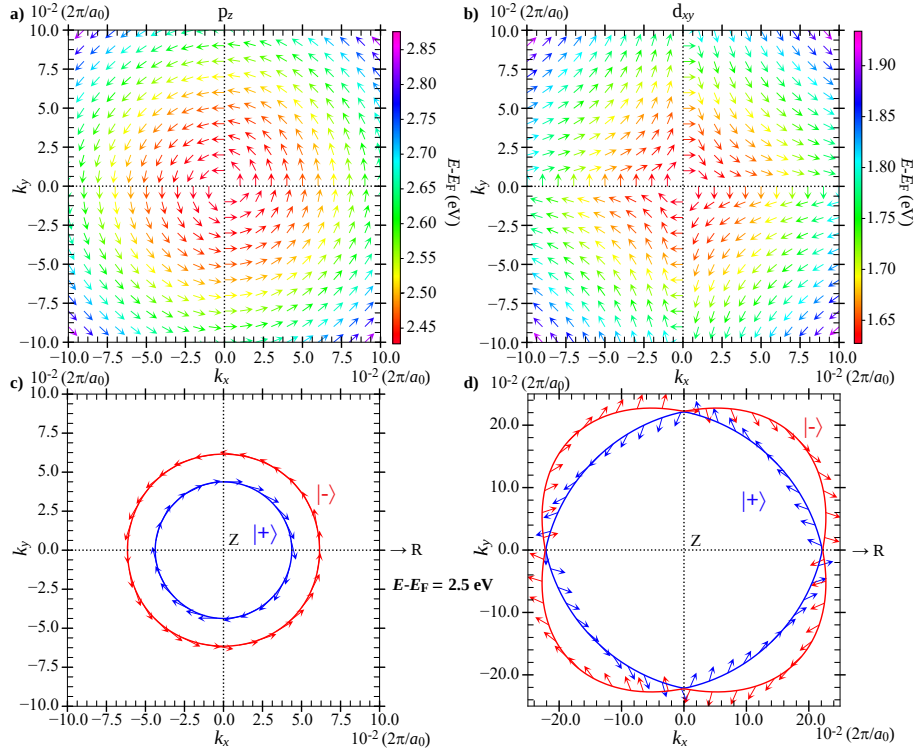


FIGURE 4.5 – Texture de spin calculée à partir de l'Hamiltonien défini dans l'équation 4.1 pour seulement une des deux bandes de spin, correspondant aux bandes de caractère (a) p_z et (b) d_{xy} près du point Z. Ces textures de spin mènent aux iso-énergies données respectivement dans les figures (c) et (d) proches de textures de spin obtenues par DFT des figures 4.4(d). Les différents coefficients de l'Hamiltonien modèle sont donnés dans le tableau 4.3.

Afin d'avoir d'avoir une compréhension plus fine de l'origine des couplages spin-orbite, nous avons alors utilisé un modèle de liaisons fortes pour déterminer quelles sont les interactions qui jouent un rôle important dans les effets spin-orbite.

Modèles des liaisons fortes

Nous avons par la suite établi un modèle de liaisons fortes en considérant les orbitales d des atomes de titane et p des atomes de plomb, où les paramètres de saut ont été déterminés à partir des fonctions de Wannier (voir les sections 2.3.2 et 2.5.2 pour plus de détails). L'Hamiltonien d'un tel modèle est donné dans l'équation 4.5a, dont les éléments sont des tenseurs d'ordre 2 définissant les interactions spin-orbite entre une orbitale i et j (voir l'équation 4.5b). Il est important de noter ici que les différentes intégrales de saut se font au travers des orbitales p de l'oxygène, qui sont prises en compte de manière effective et n'apparaissent pas explicitement dans nos calculs. Un avantage de la méthode des liaisons fortes est qu'il est de plus possible de désactiver facilement certaines interactions entre bandes, ce qui va nous permettre d'établir quelles sont les interactions prédominantes³.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons utiliser les notations suivantes afin d'exprimer les interactions prises en compte dans notre modèle :

1. Pb et Ti représentent respectivement l'ensemble d'orbitales p des atomes de plomb et d des atomes de titane.
2. Ti : e_g et Ti : t_{2g} représentent respectivement l'ensemble d'orbitales $\{d_{x^2-y^2}, d_{x^2-y^2}\}$ et $\{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}$.⁴
3. $\langle \{i\} | \{j\} \rangle = 0$ signifie que les orbitales i de l'ensemble $\{i\}$ n'interagissent pas avec les orbitales j de l'ensemble $\{j\}$, la notation $\{i\}/\{j\}$ signifie que l'ensemble $\{i\}$ ne possède pas les éléments de l'ensemble $\{j\}$. Deux exemples sont donnés dans les equations 4.5c et 4.5d.

3. D'autres méthodes peuvent permettre d'identifier l'influence des interactions sur les couplages spin-orbite, nous pouvons citer les travaux de Djani *et al.* [Djani 2019], qui ont appliqués une correction de type +U sur certaines orbitales dans leur calcul DFT, afin de monter en énergie ces états et ainsi réduire l'interaction qu'elles pourraient avoir avec d'autres orbitales.

4. Même si la dénomination e_g et t_{2g} n'est pas rigoureusement adaptée au système de groupe d'espace $P4mm$, puisque l'ensemble $\{d_{x^2-y^2}, d_{x^2-y^2}\}$ représente deux singulets et l'ensemble $\{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}$ correspond en réalité à un singulet $\{d_{xy}\}$ et un doublet $\{d_{yz}, d_{zx}\}$.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})} \\ \text{Pb : } p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})} \\ \text{Pb : } p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{yz} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})}^* & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (4.5a)$$

$$\bar{d}_i = \begin{matrix} i_\uparrow & i_\downarrow \\ i_\downarrow & i_\uparrow \end{matrix} \begin{pmatrix} a_i & b_i \\ b_i^* & a_i \end{pmatrix} \quad \bar{e}_{(i,j)} = \begin{matrix} i_\uparrow & i_\downarrow \\ j_\downarrow & j_\uparrow \end{matrix} \begin{pmatrix} a_{i,j} & b_{i,j} \\ b_{i,j}^* & a_{i,j} \end{pmatrix} \quad (4.5b)$$

$$\langle \text{Pb} \mid \text{Ti} \rangle = 0$$

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb : } p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb : } p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti : } d_{xy} & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{yz} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})}^* & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{z^2} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (4.5c)$$

$$\langle \text{Pb, Ti : } d_{xy} \mid \text{Ti} / \{d_{xy}\} \rangle = 0$$

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb : } p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb : } p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti : } d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti : } d_{yz} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{z^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (4.5d)$$

Le tableau 4.4 présente les variations des paramètres α , β et γ au point Z en fonction des interactions prises en compte dans le calcul des liaisons fortes.

On observe que le couplage de type Rashba linéaire qui apparaît sur les bandes p_z est présent même si on considère uniquement les orbitales p_z des atomes de plomb (Tableau 4.4b), avec un paramètre α de 0.05 eV.Å.⁵ Ce paramètre est augmenté lorsqu'on considère l'interaction avec les autres orbitales p des atomes de plomb (Tableau 4.4c), passant ainsi à 0.11 eV.Å. Les interactions avec les orbitales d des atomes de titane et en particulier celles des orbitales hors-plan (tab. 4.4d) permettent d'augmenter la valeur de α à 0.15 eV.Å, soit la valeur calculée en DFT. L'interaction avec les orbitales du Titane est portée par les orbitales p_y et p_z des atomes de plomb. En effet, en supprimant l'interaction avec ces orbitales mais en gardant celle avec les orbitales d hors-plan des atomes de titane (Tableau 4.4e), on retrouve la valeur de 0.05 eV.Å, correspondant au cas sans interaction (Tableau 4.4b).

On trouve que l'interaction avec les orbitales p du plomb est essentielle à l'apparition d'une levée de dégénérescence en spin sur les bandes d_{xy} des atomes de titane (Tableau 4.4i), qui laissent un paramètre cubique γ de 1.78 eV.Å³. En effet si on ne considère pas cette interaction, aucune levée de dégénérescence ne peut être mesurée

5. Nous avons aussi testé le cas d'un modèle de liaisons fortes en prenant en compte explicitement les orbitales p de l'oxygène. En supprimant toutes les interactions y compris celle de l'oxygène avec les orbitales p_z des atomes de plomb, nous avons observé une levée de dégénérescence en spin de 0.02 eV.Å.

(Tableau 4.4h). Les paramètres du couplage spin-orbite sont ensuite amplifiés par l'interaction conjointe des bandes p des atomes de plomb avec les bandes $d_{yz,zx}$ (Tableau 4.4j, $\gamma = 3.30 \text{ eV.}\text{\AA}^3$) et les bandes d_{z^2} (Tableau 4.4l, $\gamma = 2.93 \text{ eV.}\text{\AA}^3$), seule l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ n'intervient pas dans le couplage spin-orbite des bandes d_{xy} .

Pb-p						
n°	Interaction type	$\omega_{\parallel} (m^*)$ eV.Å ² (m_0)	α (eV.Å)	β (eV.Å ³)	γ (eV.Å ³)	$ k_{\text{lim}} $ Å ⁻¹
a	-	10.16 (0.34)	0.15	0.46	-1.22	0.63
b	$\langle \text{Pb} : p_z \text{Ti}, \text{Pb} : \{p_x, p_y\} \rangle = 0$	9.55 (0.36)	0.05	-0.17	-0.27	0.50
c	$\langle \text{Pb} \text{Ti} \rangle = 0$	8.91 (0.39)	0.11	-0.65	0.51	1.24
d	$\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} \rangle = 0$	8.96 (0.39)	0.11	-0.58	2.74	0.32
e	$\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$	9.77 (0.36)	0.15	-1.19	0.02	0.51
f	$\langle \text{Pb} : p_z, \text{Ti} \text{Pb} : \{p_x, p_y\} \rangle = 0$	10.40 (0.33)	0.05	-0.16	-0.20	0.52
Ti-d _{xy}						
g	-	6.75 (0.51)	~ 0	0.05	3.86	0.01
h	$\langle \text{Ti} \text{Pb} \rangle = 0$	8.03 (0.43)	~ 0	~ 0	~ 0	0.99
i	$\langle \text{Ti} : d_{xy}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{xy}\} \rangle = 0$	7.07 (0.49)	~ 0	-0.04	1.78	0.02
j	$\langle \text{Ti} : t_{2g}, \text{Pb} \text{Ti} : \{e_g\} \rangle = 0$	7.02 (0.49)	~ 0	-0.03	3.30	0.02
k	$\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, e_g\}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}\} \rangle = 0$	7.04 (0.49)	~ 0	-0.06	2.94	0.02
l	$\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{z^2}\}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$	7.04 (0.49)	~ 0	-0.06	2.93	0.02

TABLE 4.4 – Paramètres principaux de l'Hamiltonien modèle donné dans les équations 4.1 à 4.3b, calculés près du point de haute symétrie Z pour les bandes de conduction de caractère majoritaire Pb-p ou Ti-d_{xy}. La valeur k_{lim} est aussi donnée pour avoir une idée de l'effet relatif des paramètres linéaires α ou cubiques β et γ sur la levée de dégénérescence en spin. Des commentaires sur ces interactions sont donnés dans le tableau 4.5.

n°	Interaction type	Commentaires	Eq
a,g	-	Toutes les interactions sont prises en compte.	D.1
b	$\langle \text{Pb} : p_z \text{Ti}, \text{Pb} : \{p_x, p_y\} \rangle = 0$	Les orbitales p_z de Pb sont isolées des autres orbitales.	D.2
c,h	$\langle \text{Pb} \text{Ti} \rangle = 0$	Pas d'interaction entre les orbitales p de Pb et d de Ti.	D.3
d	$\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} \rangle = 0$	Les orbitales p de Pb n'interagissent qu'avec les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ de Ti.	D.4
e	$\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$	Les orbitales p de Pb n'interagissent qu'avec les orbitales d_{yz} , d_{zx} et d_{z^2} de Ti.	D.5
f	$\langle \text{Pb} : p_z, \text{Ti} \text{Pb} : \{p_x, p_y\} \rangle = 0$	Les orbitales p_z de Pb n'interagissent qu'avec les orbitales d de Ti.	D.6
i	$\langle \text{Ti} : d_{xy}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{xy}\} \rangle = 0$	Les orbitales d_{xy} de Ti n'interagissent qu'avec les orbitales p de Pb.	D.7
j	$\langle \text{Ti} : t_{2g}, \text{Pb} \text{Ti} : \{e_g\} \rangle = 0$	Les orbitales t_{2g} de Ti n'interagissent qu'avec les orbitales p de Pb.	D.8
k	$\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, e_g\}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}\} \rangle = 0$	Les orbitales d_{xy} et e_g de Ti n'interagissent qu'avec les orbitales p de Pb.	D.9
l	$\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{z^2}\}, \text{Pb} \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$	Les orbitales d_{xy} et d_{z^2} de Ti n'interagissent qu'avec les orbitales p de Pb.	D.10

TABLE 4.5 – Commentaires sur les interactions présentées dans le tableau 4.4. La colonne « Eq » fait référence aux matrices de liaisons fortes données dans l'annexe D.

Pour résumer, la présence d'un couplage Rashba linéaire sur les bandes p_z du Plomb est due à la nature de ces bandes qui présentent un Rashba linéaire intrinsèque de 0.05 eV.Å au point Z. Cependant, ce paramètre spin-orbite est amplifié jusqu'à une valeur de 0.15 eV.Å par l'interaction conjointe des orbitales p_y et p_z des atomes de plomb avec les orbitales hors-plan d_{yz}, d_{zx} et d_{z^2} des atomes de titane. Du côté des bandes d_{xy} , la levée de dégénérescence en spin n'est possible que par l'interaction avec les bandes p des atomes de plomb, la valeur du paramètre γ est

ensuite amplifiée à 3.86 eV.Å³ grâce aux interactions entre les orbitales d_{yz}, d_{zx} et d_{z^2} des atomes de titane avec les orbitales p des atomes de Plomb.

4.2.3 Résumé

Nous avons étudié les levées de dégénérescence provoquées par les couplages spin-orbite dans le matériau ferroélectrique PbTiO₃. Plusieurs levées de dégénérescence en spin ont pu être observées sur les bandes inoccupées p des atomes de plomb et d des atomes de titane, près de plusieurs points de haute symétrie. Les levées de dégénérescence les plus intéressantes ont été trouvées près du point Z sur les bandes de type d_{xy} des atomes de titane, qui forment la CBM au point Z et présentent un couplage spin-orbite cubique et anisotrope en $\mathbf{k}$, mais aussi près des bandes de type p_z du plomb, avec un couplage de type Rashba linéaire de 0.15 eV.Å. Nous avons déterminé que le couplage spin-orbite apparaissant sur les bandes d_{xy} est principalement issu de l'interaction avec les bandes p du plomb. Tandis que le couplage spin-orbite des bandes p_z du plomb est issu de la nature intrinsèque des orbitales p_z du plomb, mais est amplifié avec l'interaction conjointe des orbitales p_x et p_y des atomes de plomb avec certaines orbitales d des atomes de titane.

Dans les sections suivantes, nous verrons que ces couplages spin-orbite peuvent être altérés par des effets de contrainte biaxiale η . Les effets de contrainte peuvent affecter la structure de bandes d'un semiconducteur en 1) décalant les bandes en énergie, 2) modifiant les largeurs de bande interdite et les masses effectives des porteurs de charge, et 3) faisant apparaître des levées de dégénérescence de bandes si la symétrie du cristal est modifiée [Skierkowski 2007] et avec de nouvelles interactions possibles entre les bandes.

Nous étudierons en particulier l'effet d'une contrainte compressive (qui laisse PTO dans sa phase $P4mm$) sur les levées de dégénérescence en spin près du point Z. Nous verrons par la suite qu'une contrainte en tension provoque des transitions de phase cristallographique, associées à un changement de l'orientation de la polarisation électrique. Ces nouvelles phases permettent alors l'apparition de nouveaux types de couplages spin-orbite, particulièrement intéressants près du point Γ .

4.3 Effets d'une contrainte biaxiale en compression ($\eta < 0$)

Nous avons montré l'intérêt des bandes p des atomes de plomb et d des atomes de titane pour le couplage spin-orbite linéaire et cubique qu'elles peuvent présenter. Il pourrait alors être intéressant de voir si des effets de contrainte peuvent améliorer ces couplages spin-orbite.

La phase $P4mm$ est prédite stable pour une large gamme de contrainte biaxiale en compression, avec des contraintes allant jusqu'à $\eta = -7\%$ [Yang 2012, Paillard 2019a]. Dans notre étude DFT de l'effet de la contrainte, nous avons fixé le paramètre de maille dans le plan et nous avons laissé relaxer le paramètre hors-plan c afin de simuler une contrainte épitaxiale.

4.3.1 Évolution de la structure atomique en fonction de la contrainte

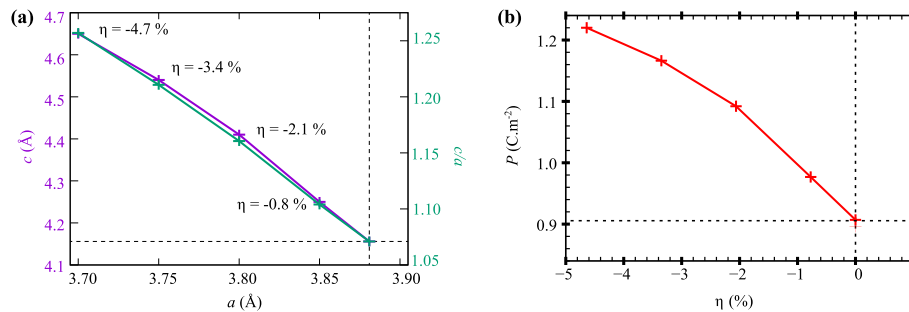


FIGURE 4.6 – (a) Variation du paramètre c et du ratio c/a caractérisant la déformation tétragonale en fonction du paramètre de maille dans le plan de la contrainte. (b) Variation de la polarisation électrique de PTO en fonction de la contrainte biaxiale η .

Les figures 4.6(a) et (b) présentent respectivement la variation (a) du paramètre c/a et (b) de la polarisation électrique orientée dans la direction (001). Diminuer le paramètre de maille de 3.88 à 3.7 ($\eta = -4.7\%$) entraîne une augmentation du ratio c/a de 1.07 à 1.26 (soit 19 %), et ainsi entraîne une augmentation de la polarisation électrique de PTO de 91 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ à 122 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ (soit de 35 %). De telles modifications de la structure atomique et de la polarisation engendrent des modifications sur la structure de bandes.

4.3.2 Variations des propriétés électroniques et spin-orbite

La figure 4.7 présente la variation en énergie des bandes d des atomes de titane et des bandes p des atomes de plomb au point Z en fonction de la contrainte dans le plan, sans et avec le couplage spin-orbite. On observe que les bandes de type d_{yz} , d_{zx} et $d_{x^2-y^2}$ des atomes de titane, ainsi que les bandes p_x et p_y des atomes de plomb augmentent en énergie lorsqu'on diminue la contrainte dans le plan, avec des variations de l'ordre de -0.07 eV par % pour les bandes dégénérées en Z d_{yz} et d_{zx} du titane, ainsi que pour les p_x et p_y du plomb, et de -0.14 eV par % pour les $d_{x^2-y^2}$. On observe également une légère diminution de l'énergie des bandes de type p_z des atomes de plomb et d_{z^2} des atomes de titane avec la contrainte biaxiale en compression, avec une variation de 0.03 eV par %. La position en énergie des bandes de type d_{xy} reste quant à elle quasi-invariante à l'effet de la contrainte.

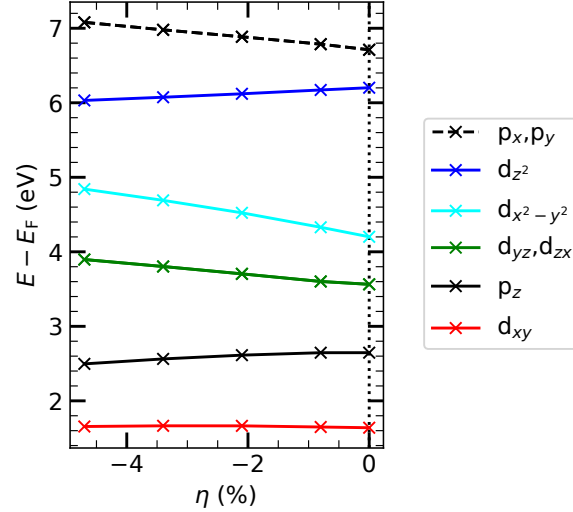


FIGURE 4.7 – Variation de la position en énergie relative au niveau de Fermi des bandes de conduction de PTO en fonction de la contrainte biaxiale η . Le caractère principale des bandes est donné en couleur.

Couplages spin-orbite au point Z

Les levées de dégénérescence en spin sont aussi modifiées par la contrainte biaxiale en compression, comme représentées dans les figures 4.8(a) et (b) (courbes noires) qui montrent la variation des paramètres linéaires α des bandes p_z des atomes de plomb et cubiques γ des bandes d_{xy} des atomes de titane (les autres paramètres ont été trouvés négligeables). Diminuer la valeur de la contrainte biaxiale entraîne d'un coté une diminution du paramètre linéaire des bandes p_z des atomes de plomb, passant de 0.15 eV.Å à 0.01 eV.Å pour $\eta = -4.7$ % (figure 4.8(a)). Tandis que le paramètre cubique γ des bandes d_{xy} des atomes de titane est d'autant plus important que la compression est élevée, passant de 3.86 eV.Å³ à 4.68 eV.Å³ pour $\eta = -4.7$ % (figure 4.8(b)).

La variation de ces paramètres peut être en partie expliquée par un modèle de liaisons fortes, tel que nous l'avons fait dans la section 4.2.2. Les différentes couleurs des figures 4.8(a) et (b) présentent les variations des coefficients spin-orbite, en prenant en compte seulement certaines interactions dans le modèle de liaisons fortes. En considérant uniquement les orbitales p_z (figure 4.8(a), courbe bleue), on observe une augmentation du paramètre linéaire α avec la contrainte en compression, variant de 0.06 eV.Å à l'état d'équilibre à 0.11 eV.Å pour $\eta = -4.7$ %, dont l'augmentation pourrait être reliée à l'augmentation de la polarisation électrique. L'interaction avec les bandes p_x et p_y induit une diminution du paramètre α lorsqu'on applique une contrainte compressive (courbe rouge). Cet effet peut être expliqué par la différence d'énergie entre les bandes p_x , p_y avec les p_z qui croît lorsqu'on augmente la contrainte en compression, passant de 4.06 à 4.58 à $\eta = -4.7$ %, soit une variation de plus de 12 %. Cette augmentation de la différence d'énergie provoque une diminution de l'interaction entre ces bandes, responsable de la valeur du Rashba linéaire.

La figure 4.8(b) montre que la tendance du paramètre cubique γ des bandes d_{xy} à augmenter avec la contrainte en compression est due à l'interaction avec les orbitales d_{z^2} du Titane (courbe verte). Contrairement aux cas où on considère uniquement l'interaction des bandes d_{xy} avec les états p du Plomb, ou des bandes d_{xy} avec les états t_{2g} des atomes de titane et les bandes p du plomb, qui présentent une légère diminution du paramètre γ en fonction de la contrainte.

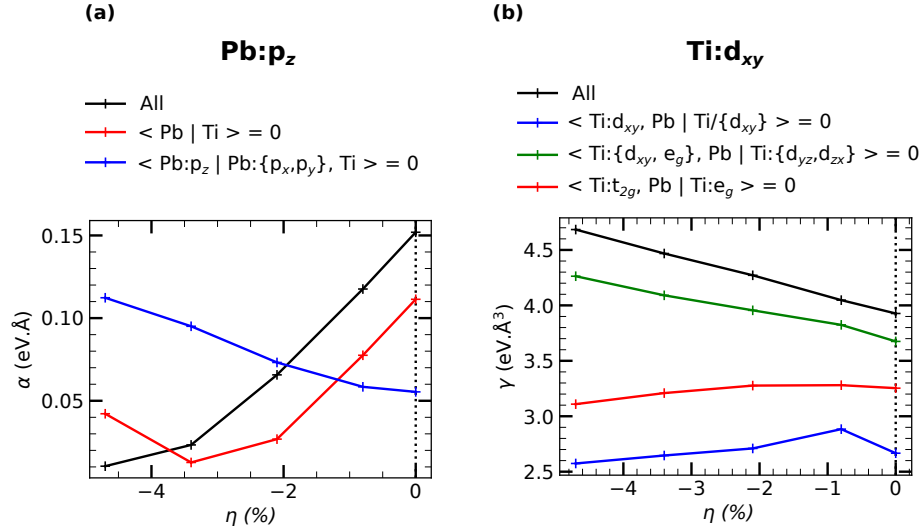


FIGURE 4.8 – (a) Variation du paramètre linéaire α de la bande p_z des atomes de plomb et (b) du paramètre cubique γ de la bande d_{xy} des atomes de titane en fonction de la contrainte biaxiale η . Pour chacune des bandes, nous avons considéré plusieurs interactions possibles, représentées par les courbes en couleur, la description de ces interactions est donnée dans le tableau 4.5. La courbe noire correspond au calcul en considérant toute les interactions (calcul DFT).

4.3.3 Résumé

Nous avons analysé les levées de dégénérescence en spin des bandes de conduction les plus basses en énergie de la phase tétragonale $P4mm$ de PTO.

Nous avons montré que les levées de dégénérescence en spin des bandes p_z des atomes de plomb et d_{xy} des atomes de titane peuvent être modifiées par l'application d'une contrainte en compression. Plus la contrainte en compression est importante, plus le couplage Rashba des bandes p_z des atomes de plomb devient faible, contrairement aux paramètres cubiques des bandes d_{xy} qui croît avec la compression. Nous avons vu que la diminution du coefficient Rashba linéaire des bandes p_z avec la compression est due à l'interaction de plus en plus faible des états p_z avec les bandes p_x et p_y des atomes de plomb. Au contraire, l'augmentation du paramètre cubique de la CBM est due à l'interaction des orbitales d_{xy} avec les états d_{z^2} des atomes de titane. Une partie des travaux de cette section est résumée dans notre article [Arras 2019].

Comme nous l'avons dit précédemment, d'autres phases cristallographiques peuvent être stabilisées avec une contrainte en tension, ces phases présentent alors des symétries différentes et peuvent altérer de façon plus significative les couplages spin-orbite de PTO, permettant d'obtenir de nouvelles formes de texture de spin. Nous allons décrire plus en détails ces effets dans la section suivante.

4.4 Effets d'une contrainte biaxiale en tension ($\eta > 0$)

4.4.1 Évolution de la structure atomique en fonction de la contrainte

En faisant varier la contrainte biaxiale η de 0 à 5%, nous avons calculé une diminution du ratio entre le paramètre de maille hors-plan et dans le plan de la contrainte (c/a) de 1.07 à 0.94. Cette diminution peut avoir différentes conséquences sur la structure atomique, en particulier sur la direction de la polarisation électrique.

La figure 4.9 présente (a) la variation de l'énergie totale du système E_0 , ainsi que (b) la modification de la polarisation électrique en direction et (c) en norme en fonction de η . La figure 4.9(a) montre que la phase $P4mm$ reste stable pour des contraintes inférieures à 1.3 %. On observe tout de même une décroissance de la norme de la polarisation électrique lorsqu'on augmente la contrainte en tension, diminuant jusqu'à 81 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ pour $\eta = 1.3\%$, comme le montre la figure 4.6(b). En augmentant la contrainte au delà de $\eta = 1.3\%$, PTO adopte une structure monoclinique de groupe d'espace Cm (n° 8) associée à une rotation de la polarisation électrique dans le plan (110), depuis la direction hors-plan jusqu'à la direction $[1\bar{1}0]$ dans le plan de la contrainte. Au delà de $\eta = 2.5\%$, quand la polarisation électrique est dans le plan de la contrainte, nous avons stabilisé une structure orthorhombique de groupe d'espace $Amm2$ (n° 38). La norme de la polarisation électrique augmente avec la contrainte dans le plan, variant de 72 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ pour $\eta = 2.5\%$ à 87 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ pour $\eta = 5\%$.

En plus de la description que nous venons de faire sur les transformations de la structure subies par PTO, nous pouvons faire certaines remarques.

1. Premièrement, nous pouvons distinguer quelques valeurs particulières de contrainte comprises entre $\eta = 1.8$ et 1.9 %, pour lesquelles les paramètres de maille c et a sont presque égaux ($c/a \simeq 1$) et où la polarisation électrique est orientée dans la direction $[1\bar{1}1]$. Dans ce cas précis, la structure est proche du groupe d'espace $R3m$ (n° 160).
2. Deuxièmement, la phase monoclinique Cm correspond à une rotation de la polarisation électrique dans le plan (110) . Une autre phase proche en énergie est la phase monoclinique Pm (n° 6) qui a été prédite par des calculs premiers principes [Chen 2015], elle correspond à une rotation de la polarisation dans le plan (100) .
3. La différence d'énergie entre les phases Cm , $P4mm$ et $Amm2$ est maximale pour des valeurs de contrainte proches de 1.8 %, avec une différence d'énergie de 2.38 meV/formule unité (f.u.). À cause de cette petite différence d'énergie, on peut s'attendre à avoir une coexistence de ces différentes phases pour des contraintes proches de 1.8 % dans un échantillon réel.
4. Les travaux de Chen *et al.* [Chen 2015] et Paillard *et al.* [Paillard 2019a] montrent que la phase orthorhombique la plus stable est de groupe d'espace $Ima2$ (n° 46), au lieu de $Amm2$. En utilisant une cellule à 20 atomes, nous avons trouvé une différence d'énergie totale entre les phases $Ima2$ et $Amm2$ proche de 0.1 meV par formule unité pour la gamme de contrainte étudiée. La différence entre ces deux phases se caractérise par une rotation des octaèdres d'oxygène d'un angle inférieure à 0.3° . Pour des raisons de simplicité, nous avons choisi de négliger ces rotations et de considérer uniquement la phase $Amm2$, qui peut être décrite par une cellule à 5 atomes.

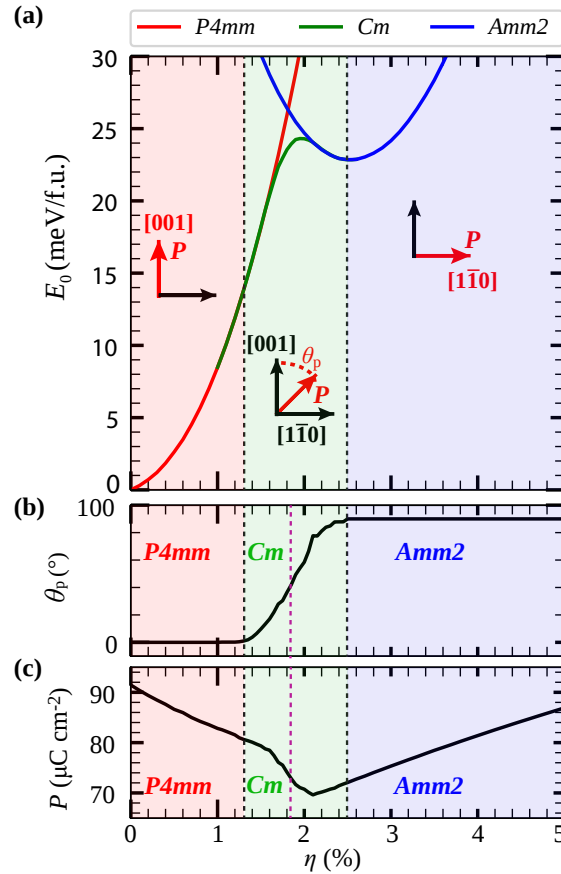


FIGURE 4.9 – (a) Énergie totale de PbTiO_3 calculée pour les phases tétragonale ($P4mm$), monoclinique (Cm) et orthorhombique ($Amm2$) en fonction de la contrainte η . Les flèches rouges représentent l'orientation de la polarisation électrique dans la base $[1\bar{1}0]$, $[001]$. (b) Angle θ_p entre la polarisation électrique $\mathbf{P}$ et l'axe z $[001]$ et (c) norme de $\mathbf{P}$ calculés pour la phase cristallographique la plus stable dans PbTiO_3 en fonction de la contrainte biaxiale η . La ligne en trait pointillés violette indique la valeur de la contrainte pour laquelle la polarisation électrique est alignée avec l'axe $[1\bar{1}1]$.

4.4.2 Variations des propriétés électroniques

Dans cette section, nous présenterons la structure électronique des trois différentes phases cristallographiques qui peuvent être stabilisées dans PTO par une contrainte biaxiale en tension. La figure 4.10 nous permet de comparer la structure de bandes des différentes phases.

A partir de $\eta = 1.3$ %, quand PTO adopte la phase monoclinique Cm , le minimum de la bande de valence au point Z augmente en énergie lorsque η augmente, jusqu'à atteindre le niveau de Fermi pour $\eta = 1.87$ % (figure 4.10(b)). Au delà de cette valeur de contrainte, la bande de valence en X décroît en énergie, tandis que la bande de valence en Z reste au niveau de Fermi et constitue alors la VBM de la phase $Amm2$ (4.10(c)).

Concernant les bandes de conduction, à partir de $\eta = 0$ %, la plus basse des bandes de caractère d (d_{xy}) des atomes de Ti augmente en énergie au point Z , la CBM est alors localisée au point Γ . La figure 4.11 présente plus en détails les variations en énergie des trois premières bandes de conduction au point Γ , ainsi que la variation des caractères des bandes en fonction de la contrainte biaxiale η (plus de détails sur la variation des caractères est donnée dans la figure 4.12). Comme dit précédemment, la CBM est située à 1.64 eV et a un caractère d_{xy} , quand PTO est dans sa phase d'équilibre ($\eta = 0$ %). Les deux bandes de conduction supérieures, nommées CBM+1 et CBM+2, ont un caractère mixte d_{yz} et d_{zx} et sont localisées à 1.07 et 1.13 eV de la CBM (si on ne considère pas les couplages spin-orbite, les deux bandes CBM+1 et 2 sont dégénérées en Γ). En augmentant la contrainte en tension, les énergies de ces deux bandes décroissent. L'énergie de la CBM reste constante dans la phase $P4mm$, mais commence à augmenter quand PTO adopte la structure Cm .

Une corrélation peut être faite entre l'évolution de la structure atomique (figure 4.9) et de la structure électronique (figure 4.11), la décroissance de la polarisation électrique dans la phase $P4mm$ avec la contrainte implique une décroissance de la distance entre les cations et les oxygènes et stabilise les bandes CBM+1 et CBM+2, associées aux orbitales hors-plan d_{yz} et d_{zx} . La rotation de la polarisation électrique, qui commence à devenir non négligeable à partir de $\eta = 1.4$ %, augmente l'énergie de la bande CBM, associée à l'orbitale d_{xy} et stabilise la bande CBM+1. On observe alors une distinction des bandes CBM+1 et CBM+2 en bandes de caractère d_{yz+zx} (orbitale de forme t_{2g} dans le plan $(1\bar{1}0)$, colinéaire aux composantes dans le plan de la polarisation) et d_{yz-zx} (orbitale de forme t_{2g} dans le plan (110)). De plus, on observe une hybridation des bandes de caractère d_{xy} et d_{yz-zx} , comme le montre la figure 4.12. Un premier croisement de bandes apparaît à $\eta = 1.87$ %, quand la structure de PTO est la plus proche d'une phase $R3m$, avec une polarisation dans la direction $[1\bar{1}1]$: on observe une égalité entre les bandes CBM et CBM+1, ainsi que d'une équivalence des bandes de valence au point X et Z . Dans la phase $Amm2$, la polarisation électrique orientée dans le plan, stabilise la bande de caractère d_{yz+zx} en tant que CBM. De plus, près de $\eta = 3.6$ %, on observe la présence d'un anticroisement de bande avec un évitement et une hybridation des bandes d_{yz-zx} et d_{xy} .

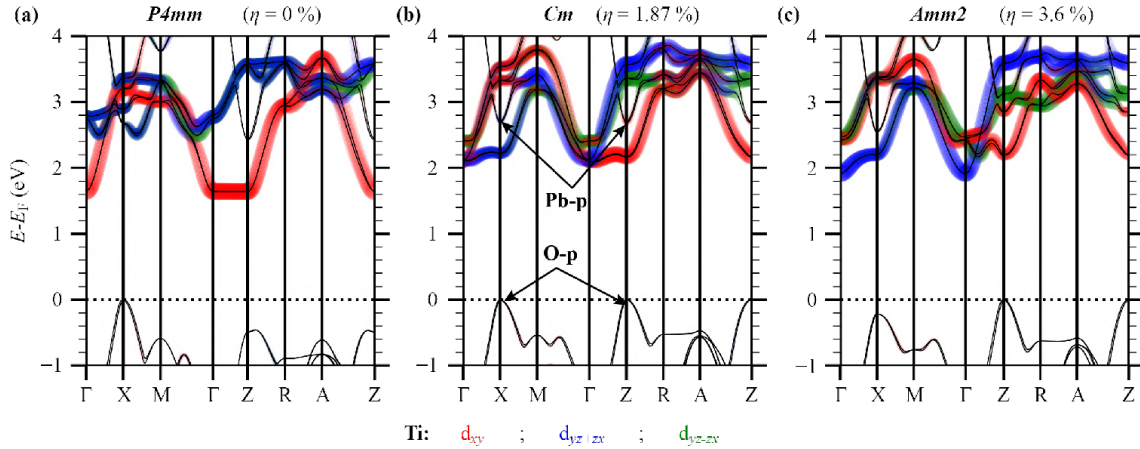


FIGURE 4.10 – Structures de bandes associées aux phases (a) tétragonale $P4mm$ pour $\eta = 0$ %, (b) monoclinique Cm pour $\eta = 1.87$ % et (c) orthorhombique $Amm2$ pour $\eta = 3.6$ %. La contribution des orbitales d des atomes de titane est donnée en couleur. Afin de faciliter la comparaison entre les structures de bandes des différentes phases cristallographiques, nous avons conservé la notation des points de haute de symétrie de la phase $P4mm$ pour toute les phases.

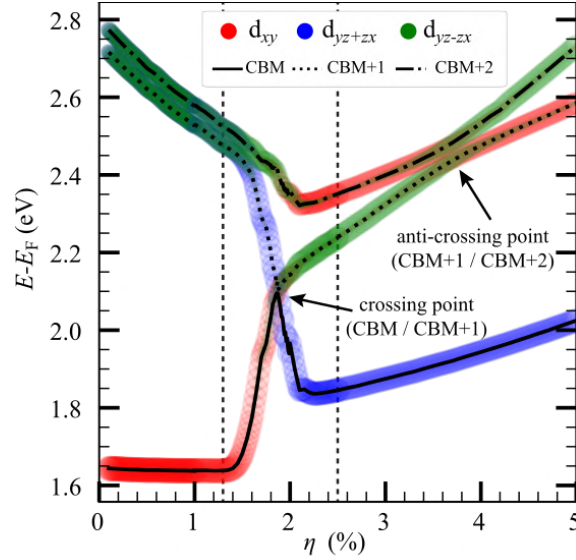


FIGURE 4.11 – Évolution de l'énergie des trois bandes de conduction situées au point Γ en fonction de la contrainte biaxiale η . La projection des orbitales est représentée avec des points colorés, dont l'épaisseur reflète la contribution du caractère des bandes n . Les notations « CBM », « CBM+1 » et « CBM+2 » font référence respectivement à la première, seconde et troisième bandes de conduction, classées par énergie croissante.

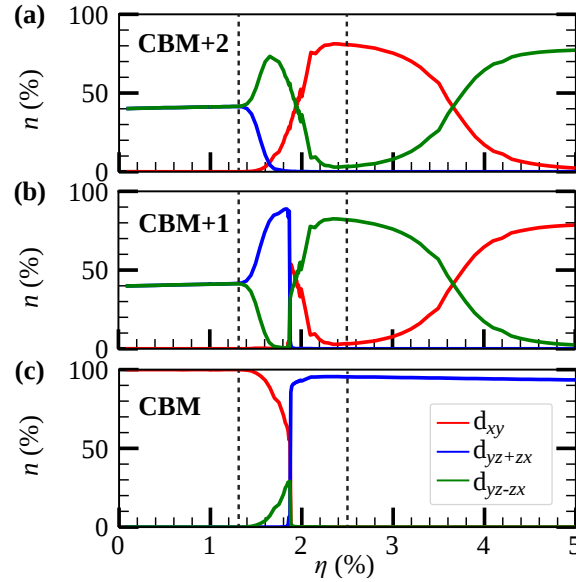


FIGURE 4.12 – Évolution du caractère des bandes n obtenue en projetant les fonctions d'onde sur des orbitales sphériques, au point Γ , et en fonction de la contrainte η pour les trois premières bandes de conduction (a) « CBM », (b) « CBM+1 » et (c) « CBM+2 ».

4.4.3 Évolution des couplages spin-orbite au point Γ en fonction de la contrainte

Dans cette section, nous allons décrire et expliquer l'origine des levées de dégénérescence en spin induites dans la structure de bandes par les couplages spin-orbite. Nous allons commencer par une description simple de l'évolution de ces levées de dégénérescences en fonction de la contrainte biaxiale η , ainsi que les textures de spin associées, obtenues à partir des résultats DFT. Nous analyserons ensuite plus en détails ces couplages spin-orbite à partir d'un modèle de liaisons fortes et d'un modèle des invariants.

Analyse à partir des calculs DFT

Comme nous l'avons décrit dans la section 1.2, la correction spin-orbite ajoutée à l'Hamiltonien décrivant le système dépend fortement des symétries du système. Afin de présenter simplement les couplages spin-orbite dans

les différentes phases de PTO, nous allons cependant décrire dans un premier temps les variations de la levée de dégénérescence en spin en fonction de la contrainte biaxiale sans considérer aucun argument de symétrie. Nous avons ajusté la différence d'énergie $\Delta E_{\pm}(\mathbf{k})$ entre les deux états de spin + et - avec un polynôme de degré 3 en $\mathbf{k}$, composé d'un terme linéaire $\mathbf{k}$ associé à un coefficient a_1 et un terme cubique avec un coefficient b_3 , tel que :

$$\Delta E_{\pm}(k) = E_+ - E_- = a_1 \cdot k + b_3 \cdot k^3 \quad (4.6)$$

Une description plus détaillée de la variation de la levée de dégénérescence en spin en tenant en compte des symétries de la phase *Amm*2 est donnée à la fin de cette section. Les variations linéaires au voisinage de Γ et suivant les directions $\Gamma \rightarrow M$ et $\Gamma \rightarrow Z$ sont données dans la figure 4.13, tandis que les variations cubiques suivant ces directions sont représentées dans la figure 4.14.

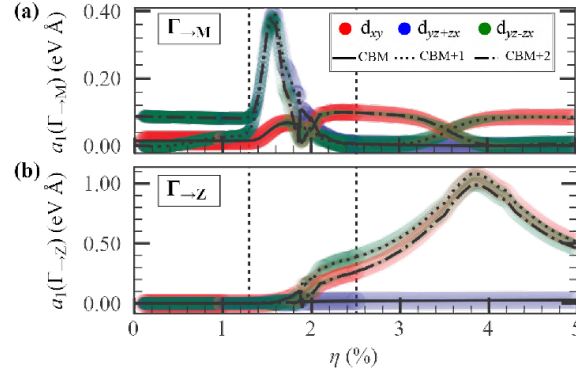


FIGURE 4.13 – Évolution du coefficient linéaire a_1 en fonction de la contrainte biaxiale η , avec une projection sur les orbitale d_{xy} , d_{yz+zx} et d_{yz-zx} , et le long de (a) la direction $\Gamma \rightarrow M$ et $\Gamma \rightarrow Z$. Les résultats obtenus pour la direction $\Gamma \rightarrow M$ sont identiques à ceux de la direction $\Gamma \rightarrow X$.

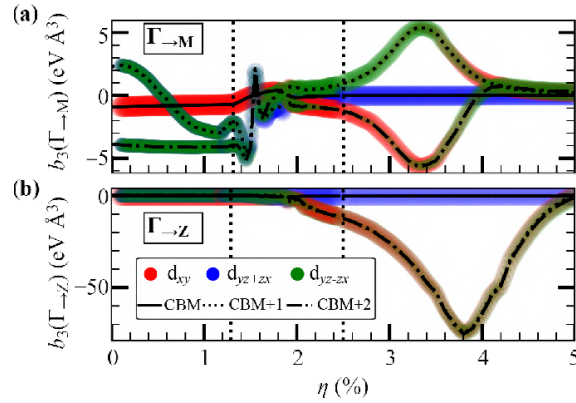


FIGURE 4.14 – Évolution du coefficient cubique b_3 en fonction de la contrainte biaxiale η , avec une projection sur les orbitale d_{xy} , d_{yz+zx} et d_{yz-zx} , et le long de (a) la direction $\Gamma \rightarrow M$ et $\Gamma \rightarrow Z$. Les résultats obtenus pour la direction $\Gamma \rightarrow M$ sont identiques à ceux de la direction $\Gamma \rightarrow X$.

Comme montré dans les modèles de liaisons fortes de Zhong *et al.* [Zhong 2013] et de Djani *et al.* [Djani 2019], il n'y a pas d'interaction possible entre les orbitales d_{yz} et d_{zx} ,⁶ ce qui est en accord avec nos faibles valeurs de séparation en spin pour les bandes CBM+1 et CBM+2, qui correspondent à une combinaison d'orbitales d_{yz} et d_{zx} pour $\eta < 1.3$ %, que ce soit suivant la direction $\Gamma \rightarrow M$ (figure 4.13(a)) ou $\Gamma \rightarrow Z$ (figure 4.13(b)).

Comme présenté précédemment dans les figures 4.11 et 4.12, au delà de $\eta = 1.4$ %, quand PTO est dans la phase *Cm*, la distinction des bandes CBM+1 et CBM+2 en d_{yz+zx} et d_{yz-zx} est un indice sur la présence d'une interaction entre ces deux bandes qui provoque l'augmentation de leur levée de dégénérescence en spin. En comparant les figures 4.11 et 4.13(a), on peut associer le pic de a_1 dans la direction $\Gamma \rightarrow M$ des bandes CBM+1 et CBM+2 et de 0.39 eV.Å à $\eta = 1.55$ % à la levée de dégénérescence des bandes d_{yz+zx} et d_{yz-zx} . Pour la bande CBM de caractère d_{xy} , une faible séparation en spin variant de 0.02 à 0.10 eV.Å est observable pour des valeurs de contrainte $\eta > 1.4$ %,

6. Du moins si on considère uniquement un modèle de Slater-Koster à deux centres, qui ne prend en compte que les atomes premiers voisins. Un modèle comportant les seconds voisins prédit une interaction faible entre ces bandes.

cette variation peut être associée à la réduction de la différence d'énergie des bandes d_{xy} et d_{yz-zx} qui interagissent ensemble.

Dans la phase *Amm2* et pour des valeurs de contraintes croissantes, l'augmentation de l'hybridation des bandes CBM+1 et CBM+2 de caractère d_{xy} et d_{yz-zx} (voir figures 4.12(b) et (c)), provoque l'apparition d'un large pic du coefficient a_1 dans la direction $\Gamma \rightarrow Z$ avec un maximum de 1.08 eV.Å à une valeur de contrainte $\eta = 3.8$ %, proche de la valeur η pour laquelle l'anticroisement de bandes est en Γ ($\eta = 3.6$ %, *i.e.* la contrainte pour laquelle la différence d'énergie entre la bande CBM+1 et CBM+2 est minimale). L'observation d'une augmentation du paramètre de couplage spin-orbite près de l'anticroisement des bandes d des atomes de titane est cohérente avec les observations faites dans les systèmes à base de SrTiO_3 , telles que nous les avons présentées dans le chapitre 3. Il est aussi intéressant de noter que les valeurs de a_1 des bandes d_{xy} et d_{yz-zx} sont anisotropes. En effet, dans la phase *Amm2*, on peut observer que ces coefficients sont plus faibles dans la direction $\Gamma \rightarrow M$ que dans la direction $\Gamma \rightarrow Z$. Dans la direction $\Gamma \rightarrow Z$, l'évolution de $a_1(\Gamma \rightarrow Z)$ est fortement corrélée avec la variation du caractère des bandes, comme le montre les figures 4.12(b) et (c).

Nous avons choisi de focaliser notre étude sur les bandes de conduction au point Γ qui présentent un caractère de bande d du titane. Les figures 4.15 et 4.16 présentent les textures de spin des bandes CBM+1 et CBM+2 dans le plan ($\Gamma - Z - A - M$) et proches du point Γ pour plusieurs valeurs de η . Ce plan est perpendiculaire à la polarisation électrique dans la phase *Amm2*. Nous allons maintenant discuter comment évolue ces textures de spin pour différentes valeurs de contrainte variant de $\eta = 2.5$ à 5 %.

Pour $2.5 \leq \eta \leq 5$ %, les spins de la bande CBM+1 sont majoritairement orientés suivant la direction $[110]$ (figures 4.15(a)-(c)), amenant à une texture de spin persistant près de Γ . Pour des valeurs de contrainte supérieures, les moments de spin precessent quand les spins sont au plus proches de Γ , *i.e.* pour les énergies les plus hautes (autour de 2.5 à 2.6 eV dans les figures 4.15(d)-(f)), tandis qu'ils restent orientés suivant les directions $[110]$ pour des énergies plus basses. On peut effectuer des remarques inverses pour la bande CBM+2 qui présente une texture avec quelques rotations des moments de spin pour $\eta = 2.5$ % (figure 4.16(a)) et une texture de spin persistant pour $\eta = 5$ % (figure 4.16(b)).

De part les résultats DFT que nous venons de présenter, il apparaît clairement que la bande CBM+1 de la phase *Amm2* présente des propriétés intéressantes, telles qu'une amélioration de la levée de dégénérescence en spin en Γ pour $\eta = 3.8$ %, et une texture de spin quasi-persistant près de Γ pour des valeurs de η proches de 2.5 %. En utilisant des calculs sur une base de liaisons fortes et à partir d'un modèle tiré de la théorie des invariants, nous allons tenter d'avoir une description plus détaillée de l'origine de ces couplages spin-orbite dans la phase *Amm2*.

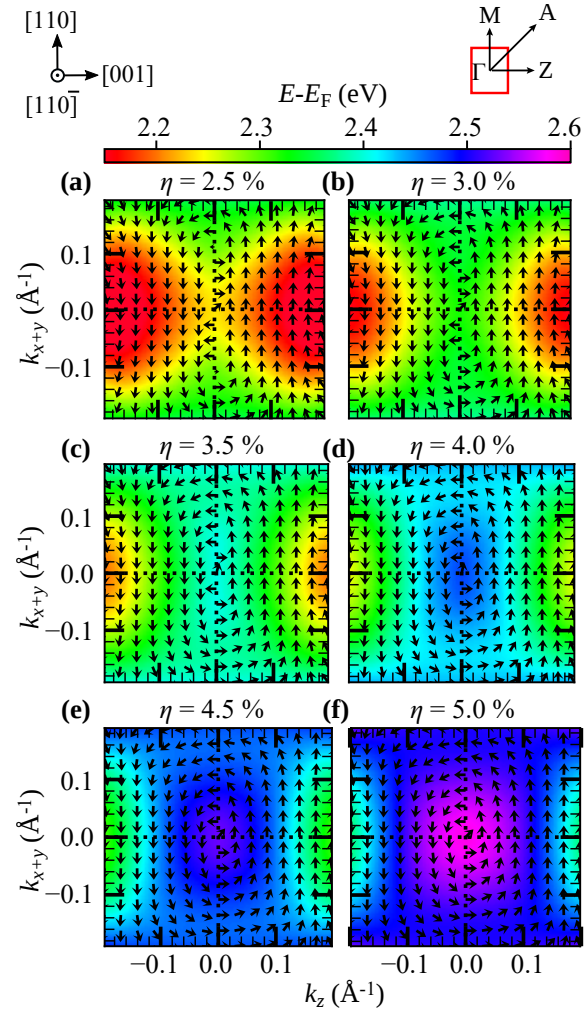


FIGURE 4.15 – Textures de spin de la bande CBM+1 en fonction de l'énergie dans le plan $(\Gamma-Z-A-M)$ près du point Γ et perpendiculaire à la polarisation électrique $([1\bar{1}0])$ de la phase $Amm2$ pour différents états de contrainte : (a) $\eta = 2.5\%$, (b) $\eta = 3\%$, (c) $\eta = 3.5\%$, (d) $\eta = 4\%$, (e) $\eta = 4.5\%$ et (f) $\eta = 5\%$.

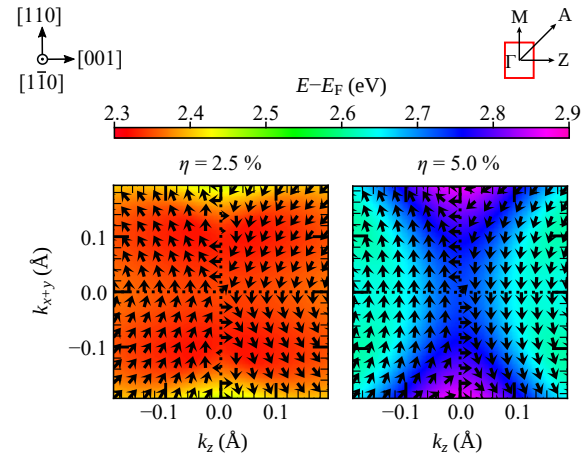


FIGURE 4.16 – Textures de spin de la bande CBM+2 en fonction de l'énergie dans le plan $(\Gamma-Z-A-M)$ près du point Γ et perpendiculaire à la polarisation électrique (orientée selon l'axe $[1\bar{1}0])$ de la phase $Amm2$ pour différents états de contrainte, (a) $\eta = 2.5\%$, (b) $\eta = 5\%$.

Approche des liaisons fortes

Les calculs DFT nous ont permis de présenter l'évolution générale des couplages spin-orbite sur la structure électronique. Comme nous le pensions, différentes variations en fonction de la contrainte ont été observées, dépendantes de la phase cristallographique. Comme dans les sections 4.2.2 et 4.3.2, nous avons utilisé un modèle de liaisons fortes pour déterminer quelles sont les interactions qui jouent un rôle important dans les effets spin-orbite. Le modèle de liaisons fortes a été construit en utilisant les fonctions de Wannier des bandes inoccupées d des atomes de titane et p des atomes de plomb (voir les sections 2.3.2, 2.3.2 et 2.5.2 pour plus de détails).

Comme nous pouvons le voir en comparant la figure 4.13(b) et la courbe noire de la figure 4.17, en considérant toutes les interactions entre les bandes d des atomes de titane et p des atomes de plomb, il est possible de retrouver la même levée de dégénérescence de spin $a_1(\Gamma \rightarrow Z)$ que celle calculée via la DFT. Un avantage de la méthode des liaisons fortes est qu'il est possible de désactiver facilement certaines interactions entre bandes. Avec cette méthode, nous avons trouvé, en plus de l'interaction entre les bandes CBM+1 et CBM+2, qui augmente près du point d'anticroisement, que l'interaction entre la bande CBM+1 et les bandes p des atomes de plomb (en particulier, de la bande p_{x-y} , agissant dans le plan $(1\bar{1}0)$) est aussi importante. En effet, si nous enlevons ces interactions (courbe rouge), nous observons une décroissance de la levée de dégénérescence en spin d'un maximum de 31%, ainsi qu'un décalage de la position du pic de $\eta = 3.8$ à 3.6 %, correspondant précisément à l'anticroisement de bandes. En d'autres termes, cette interaction permet d'expliquer pourquoi le maximum de la séparation en spin n'est pas exactement associé à la même valeur de η que l'anticroisement entre les bandes d ($\eta = 3.65$ %). L'interaction entre les bandes d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ est aussi importante car elle stabilise les bandes de nature d_{xy} . En désactivant cette interaction, la bande d_{xy} est située plus haut en énergie et ainsi le point d'anticroisement avec la bande d_{yz-zx} en Γ est situé pour une valeur de contrainte supérieure à 5 %. Si nous déplaçons la bande d_{xy} avec un potentiel artificiel de -0.17 eV, nous trouvons encore le même maximum pour $a_1(\Gamma \rightarrow Z)$ en position et en amplitude que si nous considérons toutes les interactions.

Nous avons aussi utilisé le modèle de liaisons fortes afin de confirmer que les interactions responsables du pic du coefficient $a_1(\Gamma \rightarrow M)$ dans la phase Cm (à $\eta = 1.55$ % : $a_1(\Gamma \rightarrow M)$) (observé dans la figure 4.13(a)) augmentent à cause de l'augmentation des intégrales de saut entre les orbitales d_{yz-zx} et d_{yz+zx} , puis diminuant du fait de l'augmentation de la différence d'énergie entre ces deux bandes, comme le montre la figure 4.11.

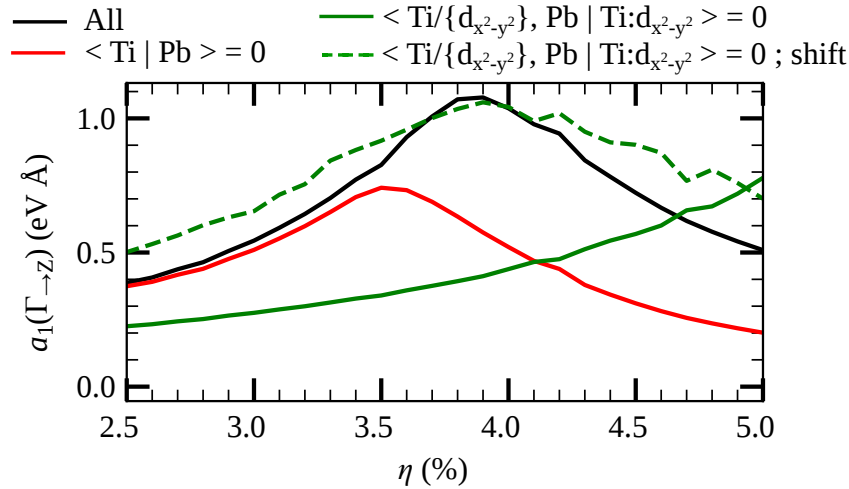


FIGURE 4.17 – Évolution de la levée de dégénérescence en spin $a_1(\Gamma \rightarrow Z)$ calculée en utilisant le modèle de liaisons fortes pour la bande CBM+1. La courbe noire a été obtenue en considérant toutes les interactions entre les orbitales d des atomes de titane et p des atomes de plomb ; cette courbe correspond exactement aux résultats DFT (courbe en pointillés violette). Les courbes rouge et verte ont été calculées, respectivement, en supprimant les interactions issues des orbitales p des atomes de plomb et $d_{x^2-y^2}$ des atomes de titane. La courbe verte en pointillés correspond au calcul sans les interactions avec les bandes $d_{x^2-y^2}$ et en décalant en énergie la bande CBM+1 en appliquant un potentiel artificiel de -0.17 eV.

Modèle des invariants

En utilisant la théorie des invariants, nous avons développé un Hamiltonien modèle afin d'expliquer les variations de la texture de spin en fonction de la contrainte. En particulier, nous allons montrer pourquoi la phase $Amm2$ permet l'apparition d'une texture de spin persistant au point Γ . Comme nous l'avons décrit dans la section précédente, il est nécessaire de développer un modèle allant jusqu'à l'ordre 3 en $\mathbf{k}$ près du point Γ pour reproduire la levée de dégénérescence en spin des bandes d inoccupées du titane. Nous avons décidé de centrer notre étude sur la phase

Amm2 de PTO, puisque cette phase présente les plus grandes valeurs de séparation des spins en Γ et les textures de spin les plus intéressantes.

Pour la phase *Amm2*, le point de haute symétrie Γ est associé au petit groupe de symétrie C_{2v} . Les transformations que subissent le vecteur $\mathbf{k}$ et les matrices de Pauli σ sont données dans le tableau 4.6 :

C_{2v}	$2_{1\bar{1}0}$	m_{110}	m_{001}	T
$\mathbf{k}_x$	$-\mathbf{k}_y$	$-\mathbf{k}_y$	$\mathbf{k}_y$	$-\mathbf{k}_x$
$\mathbf{k}_y$	$-\mathbf{k}_x$	$-\mathbf{k}_x$	$\mathbf{k}_x$	$-\mathbf{k}_y$
$\mathbf{k}_z$	$-\mathbf{k}_z$	$\mathbf{k}_z$	$-\mathbf{k}_z$	$-\mathbf{k}_z$
σ_x	$-\sigma_y$	σ_y	$-\sigma_y$	$-\sigma_x$
σ_y	$-\sigma_x$	σ_x	$-\sigma_x$	$-\sigma_y$
σ_z	$-\sigma_z$	$-\sigma_z$	σ_z	$-\sigma_z$

TABLE 4.6 – Tableau des symétries du petit groupe d'espace C_{2v} .

Le tableau 4.6 permet de déterminer les termes invariants par les opérations de symétrie, ce qui permet de déduire l'hamiltonien suivant pour décrire deux bandes isolées :

$$H_{C_{2v}}(\mathbf{k}) = H_0(\mathbf{k}) + H_{x+y}(\mathbf{k}, \mathbf{k}^3) + H_z(\mathbf{k}, \mathbf{k}^3) + H_{x-y}(\mathbf{k}^3) \quad (4.7)$$

avec $H_0(\mathbf{k})$ la partie de l'Hamiltonien décrivant la dispersion des bandes (dégénérées sans interaction spin-orbite) et dépendante des paramètres ω_i ($i = 1, 2$ ou 3) inversement proportionnels au masse effectives ($\omega_i = \frac{\hbar^2}{2m_{eff,i}}$) :

$$H_0(\mathbf{k}) = E_0 + \omega_1 (k_x + k_y)^2 + \omega_2 (k_x - k_y)^2 + \omega_3 k_z^2 \quad (4.8)$$

Les termes $H_{x+y}(\mathbf{k}, \mathbf{k}^3)$, $H_z(\mathbf{k}, \mathbf{k}^3)$ et $H_{x-y}(\mathbf{k}^3)$ permettent quant à eux de décrire la perturbation spin-orbite.

$$H_{x+y}(\mathbf{k}, \mathbf{k}^3) = \left(\alpha_1 + \beta_1 k_z^2 + \gamma_1 (k_x + k_y)^2 + \delta_1 (k_x - k_y)^2 \right) k_z (\sigma_x + \sigma_y) \quad (4.9a)$$

$$H_z(\mathbf{k}, \mathbf{k}^3) = \left(\alpha_2 + \beta_2 (k_x + k_y)^2 + \gamma_2 k_z^2 + \delta_2 (k_x - k_y)^2 \right) (k_x + k_y) \sigma_z \quad (4.9b)$$

$$H_{x-y}(\mathbf{k}^3) = \xi (k_x - k_y) (k_x + k_y) k_z (\sigma_x - \sigma_y) \quad (4.9c)$$

où $\alpha_{1/2}$ sont les paramètres spin-orbite liés aux termes linéaires, tandis que les coefficients $\beta_{1,2}$, $\gamma_{1,2}$ et $\delta_{1,2}$ sont reliés aux paramètres cubiques. Résoudre l'hamiltonien H_{x+y} (équation 4.9a) amène à une levée de dégénérescence en spin majoritairement dans la direction $\Gamma \rightarrow_Z$ (l'anisotropie est donné par les termes γ_1 et δ_1 qui sont faibles par rapport aux autres termes) et avec des moments de spin orientés dans la direction $[110]$, pour lesquels le signe est donné par le signe de k_z . De manière similaire, l'Hamiltonien H_z (équation 4.9b) est associé à une séparation des spins principalement dans la direction $\Gamma \rightarrow_M$, avec des moments de spin orientés dans la direction $[001]$. Le dernier Hamiltonien (équation 4.9c) ajoute une contribution qui tend à aligner les spins sur la direction $[1\bar{1}0]$, parallèle à la polarisation électrique.

En résolvant l'Hamiltonien 4.7 pour des vecteurs $\mathbf{k}$ suivant les directions de hautes symétries $\Gamma \rightarrow_X$, $\Gamma \rightarrow_M$, $\Gamma \rightarrow_Z$ et $\Gamma \rightarrow_{A2}$ (avec $A_2 = (0.5, -0.5, 0.5)$), il est possible d'exprimer la différence d'énergie $\Delta E_{\pm}$ en fonction des paramètres $\alpha_{1,2}$, $\beta_{1,2}$ et $\delta_{1,2}$:

$$\Delta E_{\Gamma \rightarrow_X}(k) = 2\alpha_2 k + 2(\beta_2 + \delta_2) k^3 \quad (4.10a)$$

$$\Delta E_{\Gamma \rightarrow_M}(k) = 2\sqrt{2}\alpha_2 k + 4\sqrt{2}\beta_2 k^3 \quad (4.10b)$$

$$\Delta E_{\Gamma \rightarrow_Z}(k) = 2\sqrt{2}\alpha_1 k + 4\sqrt{2}\beta_1 k^3 \quad (4.10c)$$

$$\Delta E_{\Gamma \rightarrow_{A2}}(k) = \frac{2\sqrt{6}}{3}\alpha_1 k + \frac{2\sqrt{6}}{9}(\beta_1 + 4\delta_1) k^3 \quad (4.10d)$$

En faisant une analogie entre les équations 4.10b et 4.10c et les paramètres a_1 et b_3 de l'équation 4.6, calculés suivant les directions $\Gamma \rightarrow_M$ et $\Gamma \rightarrow_Z$, on obtient directement les coefficients $\alpha_{1,2}$ et $\beta_{1,2}$. Les coefficients $\delta_{1,2}$ sont ensuite déterminés en ajustant les équations 4.10a et 4.10d sur la structure de bandes. Les paramètres restants, $\gamma_{1,2}$ et ξ , sont déterminés en minimisant la somme des moindres carrés : $\sum_{\mathbf{k}} |H_{C_{2v}}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})|^2$. L'évolution de ces paramètres est donnée dans la figure 4.18 pour la bande CBM+1. Les textures de spin calculées à partir de ce

modèle sont en accord avec les calculs DFT, que ce soit en terme de dispersion en énergie ou en terme d'orientation des moments de spin, comme le montre la figure 4.19.

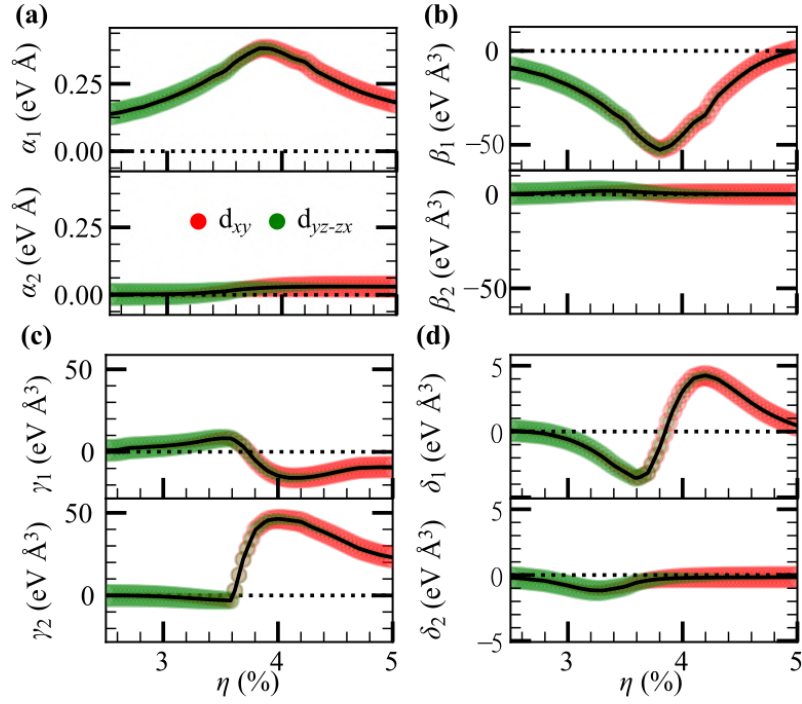


FIGURE 4.18 – Variation des paramètres (a) $\alpha_{1/2}$, (b) $\beta_{1/2}$, (c) $\gamma_{1/2}$ et (d) $\delta_{1/2}$ en fonction de la contrainte biaxiale η pour la bande CBM+1 projetée sur les orbitales d_{xy} (rouge) et d_{yz-zx} (vert) du titane. Le terme ξ a été trouvé égale à 0 pour chaque valeur de contrainte.

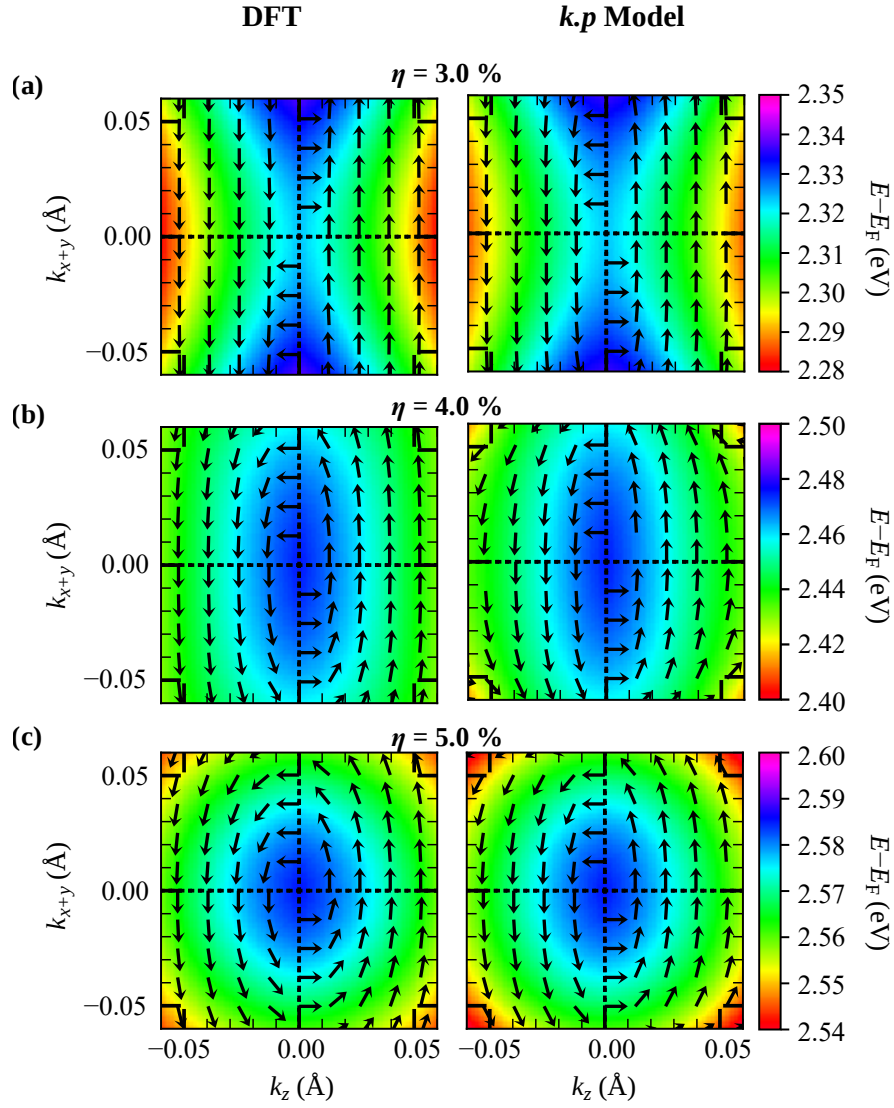


FIGURE 4.19 – Textures de spin de la bande CBM+1, calculés à partir de la DFT (gauche) et à partir du modèle des invariants (droite). La couleur donne la variation en énergie des bandes. Les textures de spin ont été tracées dans le plan $(\Gamma - Z - A - M)$ pour les états de contrainte (a) $\eta = 3.0 \%$, (b) $\eta = 4.0 \%$ et (c) $\eta = 5.0 \%$.

La variation des paramètres linéaires α_1 et α_2 en fonction de la contrainte est présentée dans la figure 4.18(a). Comme nous avons $\alpha_1 = a_1(\Gamma \rightarrow Z)/\sqrt{2}$, α_1 suit la même évolution que $a_1(\Gamma \rightarrow Z)$ et présente un pic similaire pour $\eta = 3.8 \%$. De manière similaire, nous avons aussi l'identité $\alpha_2 = a_1(\Gamma \rightarrow M)/\sqrt{2}$; si la valeur de α_2 reste faible, il subit cependant une augmentation d'un facteur 30 de $\eta = 2.5$ à $\eta = 5 \%$. Le paramètre α_1 est supérieur à α_2 d'un facteur variant de 100 pour $\eta = 2.5 \%$, où α_2 est presque nulle, à 6 pour $\eta = 5 \%$, quand $\alpha_2 \simeq 3 \times 10^{-2} \text{ eV} \cdot \text{\AA}$. Du côté des termes cubiques, le coefficient β_1 (figure 4.18(b)) présente une variation similaire à α_1 , avec un pic de $-52.7 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ à $\eta = 3.8 \%$. Comme c'est le cas pour α_1 et α_2 , β_1 est supérieur à β_2 , en particulier près de l'anticroisement de bandes à $\eta = 3.6 \%$, où on observe un ratio β_1/β_2 proche de 100. γ_1 et γ_2 (figure 4.18(c)) affichent de faibles variations jusqu'à l'anticroisement de bandes à $\eta = 3.6 \%$, où on observe de fortes variations de chacun des termes pour des valeurs supérieures de contrainte. Ces valeurs atteignent $46.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ à $\eta = 4 \%$ pour γ_2 et $-15.8 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ à $\eta = 4.1 \%$ pour γ_1 . Finalement, les termes ξ ont été trouvés très proches de 0 dans nos calculs, impliquant que nous pouvons négliger l'Hamiltonien H_{x-y} (qui vaut d'ailleurs strictement 0 le long des directions de haute symétrie).

Pour résumer, pour une contrainte η en tension inférieure à 3.6% , l'ensemble des coefficients $(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1)$ associé à l'Hamiltonien $H_{x+y}(\mathbf{k})$ pour la bande CBM+1 possède la contribution dominante sur la forme de la texture de spin, en comparaison avec l'ensemble des paramètres $(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2)$ de l'Hamiltonien $H_z(\mathbf{k})$, ce qui amène à une texture de spin persistant. Ce comportement reste vrai avant l'anticroisement de bandes, où la bande CBM+1 possède un caractère majoritaire d_{yz-zx} , provoquant l'alignement des spins selon la direction $[110]$, près du point Γ . Au delà de l'anticroisement de bandes, la texture de spin quasi-persistant est transférée à la bande CBM+2, qui devient majoritairement d_{yz-zx} , comme on le voit dans la figure 4.16, tandis que la bande CBM+1

devient majoritairement de type d_{xy} . L'Hamiltonien H_z , qui tend à aligner les spins selon la direction $[001]$, devient non-négligeable pour la bande CBM+1 à cause de 1) l'augmentation du paramètre α_2 qui devient non négligeable devant α_1 et 2) la forte augmentation du coefficient γ_2 . On observe par conséquent une rotation des moments de spin près du point Γ .

Les variations que nous venons de décrire sont consistantes avec des précédentes études [Ganichev 2014, Tao 2018], qui expliquent qu'une texture de spin persistant peut-être atteinte dans des systèmes présentant des groupes ponctuels C_{2v} , quand les paramètres Rashba et Dresselhaus linéaires sont égaux en norme. Il est toujours possible d'être aussi proche que possible du point Γ afin que les termes cubiques deviennent négligeables devant les termes linéaires. En modifiant notre base telle que $x \equiv \left[\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{2}{2}, 1\right]$, $y \equiv \left[\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{2}{2}, -1\right]$ et $z \equiv [1, -1, 0]$, il est possible d'exprimer nos coefficients α_1 et α_2 en fonction de paramètres Rashba α_R et Dresselhaus α_D , tels que : $\alpha_R = \frac{1}{2}(\alpha_2 - \alpha_1)$ et $\alpha_D = -\frac{1}{2}(\alpha_2 + \alpha_1)$. Pour $2.5 \leq \eta \leq 3.6$ %, quand $\alpha_2 \simeq 0$, nous avons en effet $\alpha_R \simeq \alpha_D$. Alors que pour $\eta = 3.8$ %, quand la levée de dégénérescence en spin est maximale, nous obtenons des paramètres α_R et α_D légèrement différents ($\alpha_R = -0.25$ eV.Å et $\alpha_D = -0.29$ eV.Å).

4.4.4 Résumé

Pour résumer, en utilisant des calculs premiers principes, nous avons étudié l'effet d'une contrainte biaxiale en tension η sur les propriétés structurales et électroniques de l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 . Nos résultats confirment qu'une contrainte en tension provoque la rotation de la polarisation électrique depuis une direction hors-plan vers une direction dans le plan de la contrainte, modifiant ainsi le groupe d'espace du matériau, passant d'une structure tétragonale à monoclinique avant d'atteindre une structure orthorhombique. Nous avons prédit que les changements de la structure provoquent une modification des propriétés électroniques et spin-orbite. Nous avons focalisé notre étude sur les bandes de conduction au point Γ . Nous avons montré que les levées de dégénérescence en spin de ces bandes peuvent être améliorées dans la phase Cm , pour une valeur de contrainte où la polarisation électrique commence à tourner et où la différence d'énergie entre les bandes CBM+1 et CBM+2 est encore faible. Un second pic des levées de dégénérescence en spin est observé pour $\eta = 3.8$ %, quand l'anticroisement de bandes entre les bandes d_{xy} et d_{yz-zx} est localisé près du point Γ . Pour cette valeur de contrainte, on trouve les plus grandes valeurs pour les paramètres de la perturbation spin-orbite dans la direction $\Gamma \rightarrow Z$, c'est à dire un paramètre linéaire $a_1 = 1.08$ eV.Å et un paramètre cubique $b_3 = -75.2$ eV.Å³. A partir d'un modèle de liaisons fortes, nous avons montré que l'interaction entre les bandes d des atomes de titane et p des atomes de plomb sont responsables, en plus de l'anticroisement de bandes, de la forte valeur de la levée de dégénérescence en spin. Le maximum de la partie linéaire a_1 correspond à une combinaison des paramètres Rashba $\alpha_R = -0.25$ eV.Å et Dresselhaus $\alpha_D = -0.29$ eV.Å. En plus, de la forte valeur de la levée de dégénérescence en spin dans la phase $Amm2$, le petit groupe C_{2v} en Γ permet la stabilisation d'une texture de spin quasi-persistant associée aux bandes d_{yz-zx} . La combinaison de ces deux propriétés est particulièrement intéressante pour conserver les moments de spin et ainsi obtenir de large conversion spin vers charge via les effets Hall de spin ou Rashba-Edelstein. Un résumé des travaux décrits dans cette section est donné dans la publication : [Gosteau 2021].

Des perspectives intéressantes pour cette étude seraient d'établir un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ afin de comprendre pourquoi la texture de spin persistant est systématiquement associée aux bandes de caractère d_{yz-zx} et non à la bande de caractère d_{xy} dans la phase $Amm2$.

4.5 Conclusion

4.5.1 Résumé des travaux sur PbTiO_3

Nous avons effectué des calculs *ab initio* de type DFT sur l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 massif, dont les résultats ont été associés à des modèles à deux bandes établis à partir de la théorie des invariants et à un modèle des liaisons fortes.

Nos calculs ont montré la présence de couplages spin-orbite intéressants sur les bandes de conduction d des atomes de titane et p des atomes de plomb, près du point de haute symétrie Z pour la structure tétragonale d'équilibre. Le couplage spin-orbite apparaissant sur les bandes p_z des atomes de plomb est de type Rashba, avec un coefficient linéaire α_R de 0.15 eV.Å, tandis que les bandes d_{xy} , formant la CBM, présentent un couplage spin-orbite provoquant une levée de dégénérescence anisotrope et cubique en $\mathbf{k}$, avec un coefficient de 3.86 eV.Å³. A partir d'un modèle de liaisons fortes, nous avons montré que la présence du plomb est essentielle à l'apparition de couplage spin-orbite sur les bandes d_{xy} des atomes de titane.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet d'une contrainte biaxiale compressive ($\eta < 0$) dans la phase $P4mm$ sur les effets spin-orbite. Lorsqu'on augmente la contrainte en compression, nous avons trouvé une

décroissance du paramètre Rashba α_R sur les bandes p_z des atomes de plomb, opposée à la variation de la polarisation électrique, cette décroissance a été associée à l'interaction entre les différentes orbitales p des atomes de plomb qui diminue. La variation croissante avec la contrainte en compression du coefficient cubique, agissant sur les bandes d_{xy} , est quant à elle associée à l'interaction avec la bande d_{z^2} des atomes de titane.

Finalement, nous avons étudié les variations des couplages spin-orbite au point de haute symétrie Γ en fonction d'une contrainte en tension ($\eta > 0$), où nous avons stabilisé plusieurs phases cristallographiques : tétragonale ($P4mm$), monoclinique (Cm) et orthorhombique ($Amm2$), en accord avec la littérature. Nous avons trouvé que la phase orthorhombique présente un couplage spin-orbite, qui mène à une texture de spin persistant sur les bandes d du titane, avec une levée de dégénérescence en spin maximale dans la direction $\Gamma \rightarrow Z$ et présentant un coefficient linéaire $a_{\Gamma \rightarrow Z}^{(1)}$ variant de 0.4 ($\eta = 2.5\%$) à 1.02 eV.Å ($\eta = 3.8\%$), au niveau de l'anticroisement de bandes entre deux orbitales d du titane. Nous avons montré que la présence des atomes de plomb amplifie la valeur maximale de $a_{\Gamma \rightarrow Z}^{(1)}$ à l'anticroisement de bandes.

Nos résultats mettent en évidence la possibilité pour un matériau donné d'acquérir de nouvelles formes de textures de spin, comme des textures de spin persistant, grâce à des effets de contrainte qui provoquent des transitions de phase cristallographique. Ils soulignent aussi l'importance de la présence d'un atome lourd sur les couplages spin-orbite des atomes adjacents. De plus, nos travaux montrent que PbTiO₃ est un matériau prometteur pour les applications spinorbitroniques, que ce soit pour des conversions spin-charge si les bandes de conduction du système peuvent être adressées, ou comme barrière ferroélectrique dans des MTJ [Tao 2021] (voir la section 1.1.3 pour plus de détails). Les travaux présentés dans ce chapitre ont donné lieu à deux articles [Arras 2019, Gosteau 2021].

4.5.2 Perspectives

Afin de savoir si PbTiO₃ est réellement un matériau intéressant pour la spinorbitronique, il serait nécessaire de compléter notre étude. Plusieurs aspects pourraient être envisagés.

1 - Utilisation de méthodes de calcul *ab initio* plus précises

Il pourrait être intéressant de fournir une étude similaire de ce composé, mais en utilisant des méthodes de calculs plus précises (mais aussi plus coûteuses), afin de confirmer la force des couplages spin-orbite de PbTiO₃. A ce jour, nous n'avons effectué que des tests préliminaires de l'utilisation de méthodes dites « GW » sur la phase d'équilibre de PTO. Nous avons utilisé un algorithme de type EVGW₀ (GW₀) [Hybertsen 1986], qui effectue un calcul partiellement auto-consistant sur une base de fonctions d'onde calculée en PBESol. Nous avons obtenu la structure de bandes donnée dans la figure 4.20.

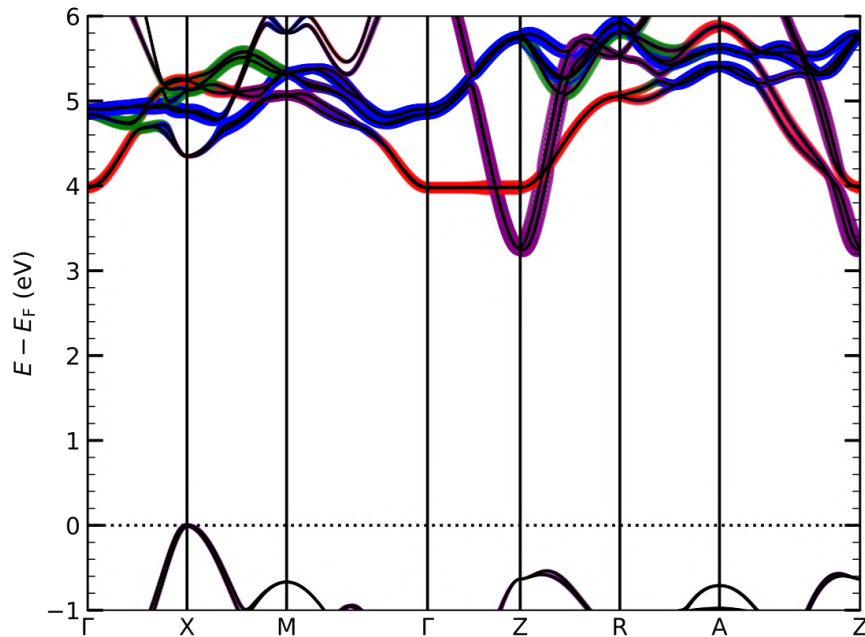


FIGURE 4.20 – Structure de bandes de la phase d'équilibre de PbTiO₃, obtenue en déterminant les fonctions de Wannier à partir d'un calcul type GW, en utilisant l'algorithme EVGW₀. La couleur représente respectivement les contributions des orbitales d_{xy} (rouge), d_{yz} (verte) et d_{zx} (bleue) du titane et p_z (violette) des atomes de plomb.

Nous avons trouvé une largeur de bande interdite de 3.2 eV, proche de la valeur expérimentale de 3.4 eV et en accord avec de précédents résultats GW [Paillard 2019b]. Nous avons déterminé que la CBM du système est situé au point Z et correspond aux bandes p_z des atomes de plomb (contrairement au résultat en PBESol qui correspond aux bandes d_{xy} des atomes de titane), qui disposent d'un couplage spin-orbite de type Rashba avec un coefficient $\alpha_R \simeq 0.6 \text{ eV.Å}$, soit 4 fois supérieur à la valeur calculée en PBESol. Nous trouvons que les bandes d_{xy} des atomes de titane sont situées à 0.5 eV au dessus de la CBM et présentent des coefficients spin-orbite similaires à ceux calculés en PBESol. Il serait alors intéressant de poursuivre cette étude, afin de 1) voir s'il est possible d'expliquer la différence des valeurs des coefficients spin-orbite entre la fonctionnelle PBESol et la méthode GW_0 avec un modèle de liaisons fortes et 2) d'analyser les autres groupes d'espace de PTO pour différents taux de contrainte, en particulier pour la phase $\text{Amm}2$.

2 - Etudes des couplages spin-orbite près d'autres points de haute symétrie

Dans notre étude des couplages spin-orbite dans PbTiO_3 , nous nous sommes focalisés sur l'étude des bandes de conduction près des points Γ et Z , il peut être cependant intéressant d'étudier les couplages spin-orbite d'autres bandes, comme les bandes de valence, ainsi que leurs variations près d'autres points de haute symétrie. En effet, nous avons observé que les bandes de valence, correspondant aux bandes p des atomes d'oxygène peuvent présenter des couplages spin-orbite non négligeables, près du point de haute symétrie X , avec des levées de dégénérescence en spin anisotropes de coefficients linéaires variant de 0.09 à 0.22 eV.Å, en fonction de la direction de haute symétrie et de la contrainte considérée.

On pourrait aussi s'intéresser à d'autres vecteurs d'onde situés sur des directions de haute-symétrie particulières où des anticroisements de bandes pourraient survenir et amplifier les levées de dégénérescence près de l'anticroisement, d'une manière similaire aux croisements de bandes dans LAO/STO.

3 - Taux de conversion spin vers charge

Afin de savoir si PbTiO_3 est un matériau viable pour des conversions spin-charge, il serait particulièrement intéressant de calculer le taux de conversion spin vers charge des textures de spin que nous avons calculées. Plusieurs travaux dans la littérature ont eu recours à des calculs basés sur des équations semi-classiques de Boltzmann afin de déterminer les taux de conversion spin-charge, *via* un effet Rashba-Edelstein [Vaz 2019, Johansson 2021] ou un effet Hall de spin [Bhowal 2019, Wang 2020]. Ces méthodes ont l'avantage de prendre en compte les contributions de toutes les bandes croisant le niveau de Fermi, sur l'intégralité de la zone de Brillouin.

4 - Etude de composés dérivés de PbTiO_3

Il pourrait être aussi intéressant d'étudier les composés dérivés de PbTiO_3 , comme les composés PZT ou PLZT que nous avons décrits au début de ce chapitre. En effet, en plus d'avoir une composition chimique différente de PTO pouvant altérer les effets spin-orbite, ces composés peuvent présenter des transitions de phase à des taux de contrainte plus faibles, voire même l'apparition de nouvelles phases cristallographiques [Noheda 1999, Noheda 2002, Mangalam 2013].

5 - Effets de surface et système poly domaine

Jusque ici, nous avons considéré un cristal massif. Cependant certains effets de conversion spin-charge, comme l'effet Rashba-Edelstein, apparaissent en surface. Il pourrait donc être intéressant d'étudier les couplages spin-orbite de PbTiO_3 sur une surface de type (001), afin d'observer si les couplages spin-orbite subsistent en surface. De plus, nous avons vu dans la section 4.1 que les couches minces de PTO peuvent présenter plusieurs domaines avec des orientations de polarisation électrique différentes. Il paraît donc judicieux d'étudier comment sont affectés les couplages spin-orbite aux voisinages des parois de domaine.

6 - Effet du dopage et interface métallique

Afin que les textures de spin des bandes d des atomes de titane et p des atomes de plomb puissent intervenir dans les propriétés de transport, il est nécessaire que ces bandes soit peuplées en électrons. Des effets de dopage (lacunes, défauts, substitution d'atomes) peuvent permettre de placer le niveau de Fermi au niveau de ces bandes et ainsi de les peupler. Une étude de la stabilité des couplages spin-orbite en fonction d'un dopage en électrons paraît donc judicieuse. Certains de nos résultats préliminaires à structure fixe semblent montrer que non seulement les couplages spin-orbite des bandes p des atomes de plomb et d des atomes de titane sont toujours présents, mais peuvent même présenter une augmentation de leurs coefficients spin-orbite. Pour un dopage de 0.15 e par formule unité, on trouve un coefficient Rashba $\alpha_R \simeq 0.16 \text{ eV.Å}$ pour les bandes p_z des atomes de plomb pour la structure

Métal	φ_M (eV)	a (Å)
Pd	5.22-5.60	3.89
Pt	5.12-5.93	3.84
Ir	5.00-5.67	3.84
Ag	4.26-4.74	4.08

TABLE 4.7 – Valeurs de travaux de sortie et de paramètres de maille de plusieurs métaux, valeurs tirés de [Lide 2003]

d'équilibre et au point de haute symétrie Z, on trouve un coefficient cubique d'environ $5.5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^3$ pour les d_{xy} des atomes de titane (soit une augmentation de 40 %).

Une étude plus détaillée serait cependant appropriée, afin de comprendre l'origine de l'augmentation de la levée de dégénérescence en spin lorsqu'on dope le système dans la phase $P4mm$, ainsi que de connaître les effets sur les autres phases cristallographiques et sur d'autres points de haute symétrie.

Une autre manière d'adresser les bandes de conduction ou de valence du système est d'utiliser une électrode métallique avec des caractéristiques adaptées à PTO. En particulier, il faut que la structure atomique de l'électrode soit compatible avec la structure de PTO (par exemple avec de faibles désaccords paramétriques), de plus, il faut que le métal dispose d'un travail de sortie adapté à l'adressage des bandes souhaitées, c'est à dire proche du potentiel d'ionisation de PTO (évalué expérimentalement à 6.2 eV) pour les bandes de valence ou proche de l'affinité électronique (2.8 eV) pour les bandes de conduction [Schafranek 2011]. Le tableau 4.7 présente quelques métaux qui disposent d'une structure et d'un travail de sortie des électrons compatibles avec PbTiO_3 .

On observe que ces métaux ne permettraient que d'adresser la bande de valence de PTO, les travaux de sortie étant trop importants pour adresser les bandes de conduction. Cependant la présence d'une électrode métallique pourrait provoquer l'apparition de lacunes d'oxygène en surface de PTO par l'oxydation de la couche métallique, d'une manière similaire à ce qui a été observé à l'interface Al/SrTiO_3 (001) [Vaz 2019, Noël 2020]. Ces lacunes pourraient alors provoquer le peuplement des bandes de conduction de PTO. Enfin, il est important de noter que la présence d'une électrode métallique ainsi que les reconstructions atomiques qu'elle provoque pourrait affecter la ferroélectricité du matériau.

Afin de savoir si PbTiO_3 peut être un matériau FERSC intéressant, il est donc nécessaire de procéder à une étude détaillée de l'influence d'un contact métallique sur PTO afin de savoir 1) si les différentes bandes de valence ou de conduction peuvent être adressées et 2) si on a toujours la présence d'une phase ferroélectrique stable.

Nous pouvons signaler que même s'il n'est pas possible d'adresser les bandes de valence ou de conduction de PTO, PbTiO_3 peut rester un matériau intéressant pour des systèmes FERSC, grâce à sa forte polarisation électrique. En effet si l'électrode métallique est constituée d'un atome lourd, on peut s'attendre à des couplages spin-orbite importants, possiblement contrôlables par manipulation de la polarisation électrique de PbTiO_3 , rendant ce système intéressant pour des dispositifs spinorbitroniques non-volatiles. Cependant l'aspect toxique du plomb dans PTO peut être rédhibitoire pour des applications industrielles. Comme alternative à PTO, nous proposons dans le chapitre suivant d'étudier l'oxyde ferroélectrique en couche mince HfO_2 , qui interfacé à un métal pourrait donner lieu à des couplages spin-orbite particuliers.

Chapitre 5

Contrôle des effets spin-orbite à l'interface entre une électrode métallique et une fine couche de l'oxyde ferroélectrique HfO_2

Ce chapitre présente les résultats préliminaires que nous avons obtenus suite à l'étude de l'oxyde HfO_2 , qui en couche mince, peut présenter des phases ferroélectriques potentiellement utilisables pour des dispositifs spinor-bitroniques. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du MODEM du laboratoire CNR-SPIN, dirigée par Silvia Piccozi.

Nous présenterons dans un premier temps les différents travaux recensés dans la littérature qui traitent des phases ferroélectriques de HfO_2 . Nous décrirons ensuite les résultats que nous avons obtenus sur l'étude de ces phases au travers de trois parties. Nous commencerons par décrire dans la section 5.2 les propriétés du cristal massif de HfO_2 dans ses phases ferroélectriques rhomboédrale et orthorhombique. Nous poursuivrons dans la section 5.3 sur l'étude de HfO_2 en couche mince, puis, nous terminerons par l'étude de l'interface entre HfO_2 et un métal lourd dans la section 5.4. Dans cette section, nous montrerons en particulier le rôle de l'interface dans l'apparition de levées de dégénérescence en spin dans la structure de bandes du métal.

5.1 État de l'art

HfO_2 est un oxyde isolant, avec une largeur de bande interdite comprise entre 5.1 et 6.0 eV [Bersch 2008]. Ce matériau est principalement connu pour sa grande valeur de permittivité électrique (6 fois supérieure à la permittivité de SiO_2) et sa compatibilité avec les structures à base de silicium [Wilk 2001], le rendant particulièrement intéressant comme grille pour les transistors à effet de champ. La découverte de phases ferroélectriques et anti-ferroélectriques en 2011 pour des couches minces de HfO_2 dopées avec du SiO_2 , alors que la polarisation électrique tend généralement à disparaître pour des couches minces, a suscité un engouement pour l'étude de cet oxyde [Böschke 2011], et confirme ainsi son intérêt applicatif, en particulier pour la miniaturisation des dispositifs électroniques.

HfO_2 est un matériau polymorphe présentant de nombreuses phases cristallographiques stables [Aarik 2001]. La phase cristallographique la plus courante de ce matériau, à température et pression ambiante, est la phase monoclinique $P2_1/c$ (n° 14, de paramètre de maille variant de 5.07 à 5.29 Å [Müller 2012]), bien que des phases tétragonales et orthorhombiques puissent aussi être présentes à température ambiante, si le cristal a été déposé à haute pression [Aarik 2001]. Des études DFT ont montré que les phases ferroélectriques les plus stables sont les phases orthorhombique $Pca2_1$ (n° 29) et rhomboédrale $R3m$ (n° 160) [Zhang 2020]. Ces phases ne peuvent être stabilisées que pour des couches minces de HfO_2 (111), composées de moins de 6 monocouches [Zhang 2020, Qi 2020], comme le montre la figure 5.1.

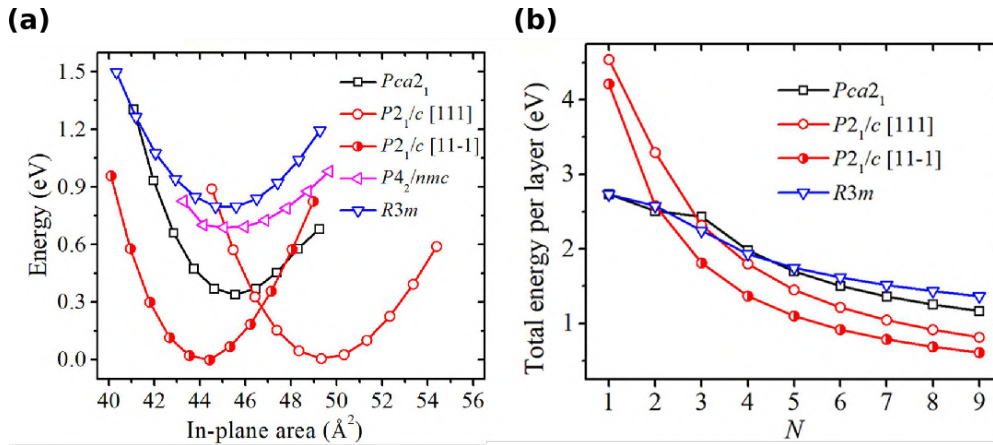


FIGURE 5.1 – Énergie totale de HfO₂ pour plusieurs phases cristallographiques en fonction (a) d'une contrainte biaxiale imposé au cristal massif et (b) en fonction du nombre N de cellules de HfO₂ en couche mince. Ici, une cellule correspond à 3 monocouches de HfO₂. [Zhang 2020].

Expérimentalement, la première phase ferroélectrique observée correspond à la phase orthorhombique $Pca2_1$, obtenue en dopant le système avec du SiO₂ et présentant une polarisation électrique de 10 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [Böscke 2011, Mueller 2012]. En substituant un atome d'hafnium par un atome de zirconium (Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂), tout en appliquant une contrainte épitaxiale sur le système, il est possible d'augmenter la polarisation électrique à une valeur de l'ordre de 40 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [Estandia 2019, Lyu 2019b], permettant de stabiliser la phase rhomboédral $R3m$ avec une polarisation hors-plan de 34 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [Wei 2018].

L'étude théorique de Dutta *et al.* [Dutta 2020] montre que la substitution des atomes de Hf par d'autres atomes (Hf_xA_{1-x}O₂) n'affecte pas directement la polarisation électrique du matériau, mais affecte la stabilité des phases ferroélectriques et provoque certaines distorsions dans HfO₂, qui elles modifient la valeur de la polarisation électrique. D'autres travaux ont établi que la polarisation électrique finale du matériau dépend de la température et de la pression partielle en oxygène lors de la croissance [Lyu 2019b]. La polarisation électrique décroît lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche mince [Wei 2018, Estandia 2019], ou lorsqu'une contrainte compressive est appliquée [Estandia 2019, Zhang 2020]. Les variations de la polarisation électrique sont principalement dues aux tailles respectives des domaines ferroélectriques ($Pca2_1$ et $R3m$) et des domaines non-ferroélectriques (tétraonaux et monocliniques) [Wei 2018, Lyu 2019b, Estandia 2019].

En plus des propriétés ferroélectriques décrites précédemment, il a été prédit que des couplages spin-orbite non négligeables pourraient se trouver sur les bandes de valence et de conduction d'un cristal massif de HfO₂ adoptant la phase cristallographique $Pca2_1$ [Tao 2017]. Tao *et al.* ont calculé un couplage spin-orbite de type Rashba, avec un coefficient $\alpha_R = 0.05 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$ sur les bandes de valence de caractère p des atomes d'oxygène et un couplage de type Dresselhaus de $\alpha_D = 0.58 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$ sur les bandes de conduction, correspondant aux bandes d des atomes d'hafnium.

L'ensemble des propriétés de HfO₂ en couche mince que nous venons de décrire, rend ce matériau particulièrement intéressant du point de vue applicatif. En particulier, il a été montré que ce composé peut présenter des facteurs d'endurance élevés ($> 10^9$ cycles) et des temps de rétention de la polarisation important (> 10 ans) [Lyu 2019a]. HfO₂ pourrait alors remplacer à terme des composés polluant à base de plomb (PbTiO₃ ou PbZrO₃), utilisés dans des FeRAM [Böscke 2011, Mueller 2013] ou des condensateurs [Park 2014, Payne 2020]. L'oxyde HfO₂ pourrait aussi mener à des architectures de calculs autres que celles de Von Neumann [Breyer 2021], par exemple, le contrôle de la polarisation électrique de différents domaines ferroélectriques conduirait à plusieurs états stables, permettant de coder et stocker l'information dans des architectures types « neuromorphiques » [Kim 2021].

Dans cette étude, nous proposons de manipuler les effets spin-orbite d'une couche de métal lourd, par renversement de la polarisation électrique d'une couche de HfO₂ adjacent, comme cela a été fait dans l'étude DFT de l'interface entre une monocouche de bismuth (Bi) et un substrat de BaTiO₃(001) [Mirhosseini 2010]. Pour cette interface, Mirhosseini *et al.* ont en effet calculé un couplage spin-orbite important et anisotrope, menant à une levée de dégénérescence de 2.8 eV·Å sur les bandes 6p du bismuth, comme le montre la figure 5.2. Ils ont montré par ailleurs que la texture de spin pourrait être renversée en retournant la polarisation électrique de BaTiO₃, orientée dans la direction [001].

Dans les sections suivantes, nous présenterons les résultats DFT que nous avons obtenus durant cette thèse. Nous avons utilisé la fonctionnelle PBESol, les autres paramètres de calculs sont donnés dans le tableau A.1 de l'appendice A.

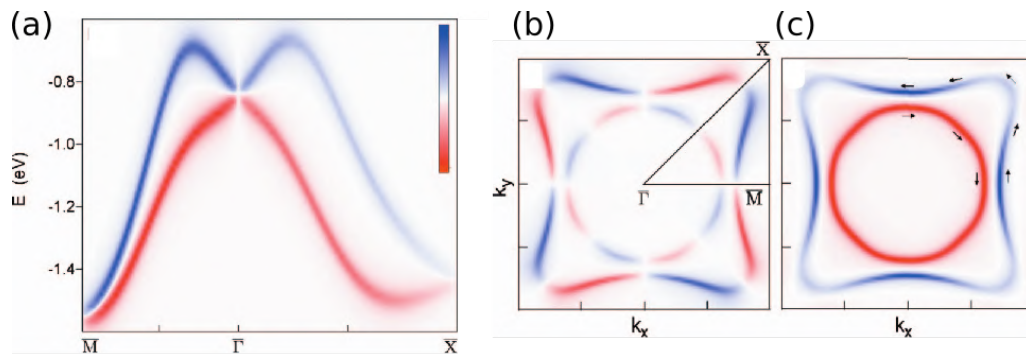


FIGURE 5.2 – (a) États électroniques de surface résolus en spin, correspondant aux états 6p de Bi sur BaTiO_3 pour un état de polarisation donné $P_\uparrow$. Projection radiale (b) et tangentielle (c) de la polarisation en spin dans la zone de Brillouin des états de surface de Bi sur BaTiO_3 pour un état de polarisation $P_\uparrow$ et pour une isoénergie de -1.30 eV [Mirhosseini 2010].

5.2 Étude des phases ferroélectriques d'un cristal massif de l'oxyde HfO_2

5.2.1 Structure rhombohedrale de groupe d'espace $R3m$

Structure atomique

La structure atomique de la phase $R3m$ est représentée dans les figures 5.3 (a) pour la cellule primitive et 5.3 (b) pour la cellule hexagonale. Le passage de la cellule primitive à la cellule hexagonale s'effectue en multipliant les vecteurs du réseau direct par la matrice $M_{\text{cub} \rightarrow \text{hex}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$. La structure se caractérise par un paramètre de maille de 4.999 Å, avec une distance entre deux atomes d'hafnium (Hf) de 3.53 Å. La distance entre deux plans (111) de Hf est estimée à 2.88 Å. Nous avons déterminé une polarisation électrique de 0.06 $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ suivant la direction $[111]$ de la cellule pseudo-cubique.

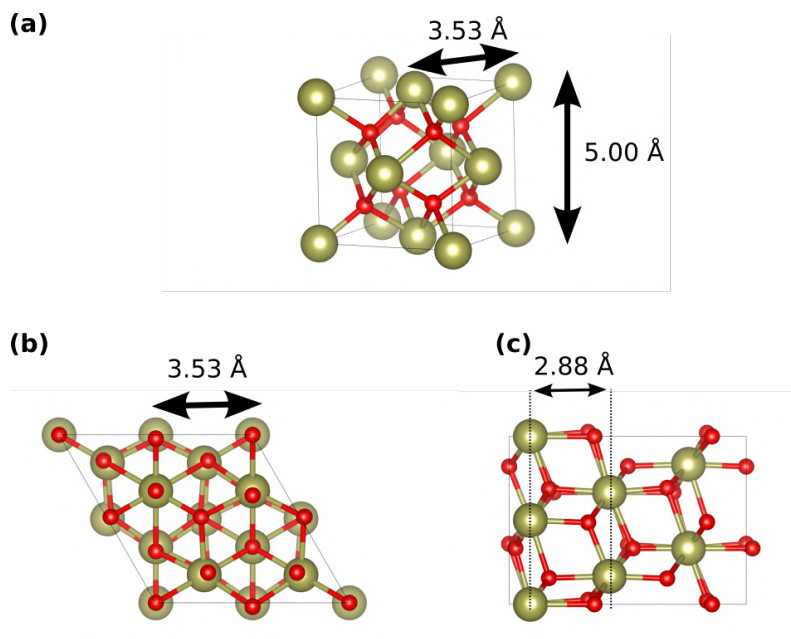


FIGURE 5.3 – Structures atomiques de (a) la cellule primitive et la cellule hexagonale vue du plan (b) (111) et (c) (011) de HfO_2 dans sa phase rhombohedrale $R3m$.

Structure de bandes

La structure de bandes de la cellule primitive de la phase $R3m$ de HfO₂ est tracée dans la figure 5.8. Nous obtenons une largeur de bande interdite de 4.3 eV, inférieure à la valeur expérimentale comprise entre 5.1 et 6.0 eV qui apparaît pour une cellule monoclinique de HfO₂ [Bersch 2008]. Les bandes de conduction du système sont associées aux orbitales d de l'atome d'hafnium, avec un minimum situé au point Γ , tandis que les bandes de valence correspondent aux orbitales p des atomes d'oxygène, avec un maximum au point L . Nous avons estimé une masse effective de $0.8 m_0$ pour la première bande de conduction du cristal au point Γ .

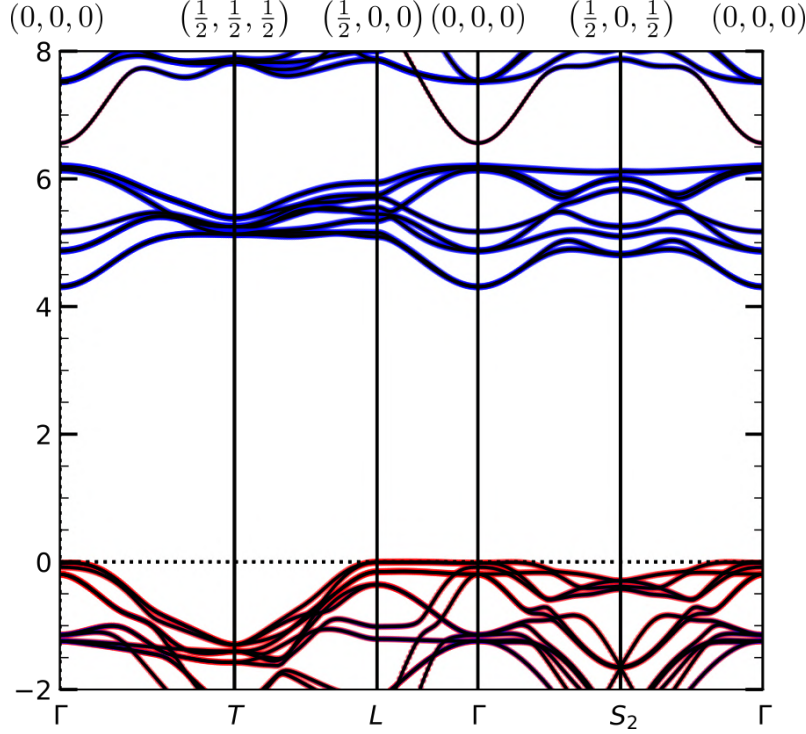


FIGURE 5.4 – Structure de bandes de la phase $R3m$ calculée pour la cellule primitive et projetée sur les atomes de Hf (bleu) et d'O (rouge).

La figure 5.5(a) présente la structure de bandes des premières bandes de conduction avec et sans couplages spin-orbite. Afin de quantifier les levées de dégénérescence en spin $\Delta E_{\pm}$, nous avons appliqué une régression linéaire et cubique en $\mathbf{k}$, sur les différentes directions de haute symétrie :

$$\Delta E(k_i) = a_i^{(1)} \cdot k_i + b_i^{(3)} \cdot k_i^3 \quad (5.1)$$

où $a_i^{(1)}$ et $b_i^{(3)}$ sont respectivement les coefficients linéaire et cubique dans la direction définie par k_i .

Le couplage spin-orbite le plus important se situe près du point S_2 et dans la direction $S_{2 \rightarrow \Gamma}$, avec une levée de dégénérescence en spin linéaire de 0.06 eV.Å et cubique de 2.70 eV.Å³. Près du point Γ , nous pouvons déceler un couplage spin-orbite relativement faible, engendrant une levée de dégénérescence en spin linéaire de 0.01 eV.Å.

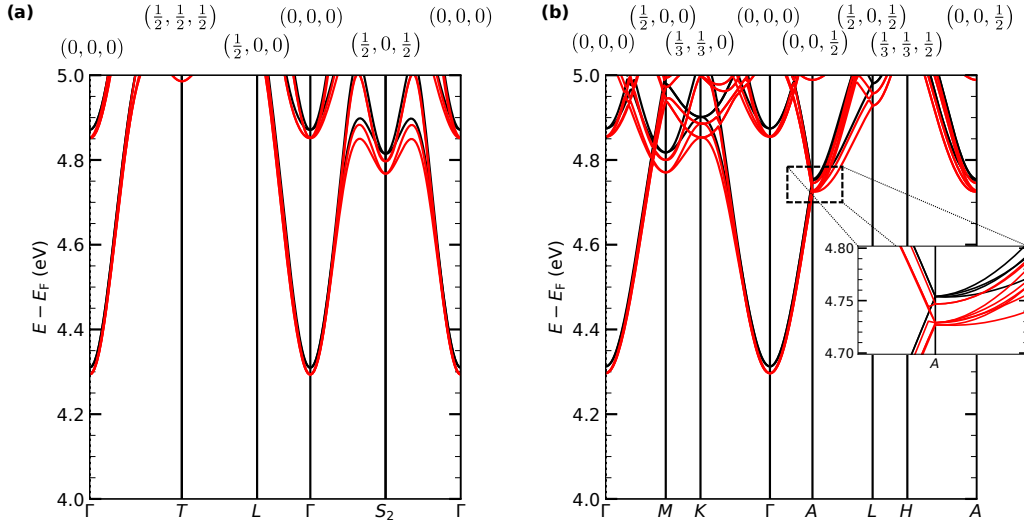


FIGURE 5.5 – Structure de bandes de la phase $R3m$ dans la cellule (a) primitive et (b) hexagonale avec (courbes rouge) et sans (courbes noires) considérer les interactions spin-orbite.

Afin de faire l'étude des couplages spin-orbite pour une couche mince (111) de HfO_3 , il est intéressant de comprendre les repliement de bandes que peut engendrer le passage d'une maille cubique à une cellule hexagonale. La figure 5.5(b) présente la structure de bandes avec et sans couplage spin-orbite de la cellule hexagonale de HfO_2 dans la phase $R3m$. Les matrices de passage entre les vecteurs des réseaux réciproques des deux cellules sont :

$$M_{\mathbf{k}, cub \rightarrow hex} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{pmatrix} ; \quad M_{\mathbf{k}, hex \rightarrow cub} = \begin{pmatrix} 3 & -3 & 0 \\ -2 & 3 & -1 \\ -1 & 3 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

En particulier, le point S_2 (figure 5.5(a)) correspond au point M de la cellule hexagonale (figure 5.5(b)).

En ce qui concerne les couplages spin-orbite, on observe que la levée de dégénérescence en spin la plus importante dans la maille hexagonale se trouve près du point A et dans la direction $A \rightarrow L$, avec un coefficient linéaire de 0.05 eV.Å et cubique de 2.69 eV.Å^3 . Ces valeurs sont très similaires à celles que nous avons obtenues près du point S_2 de la maille cubique. On suppose que le point A provient du repliement du point de coordonnée $(0, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ de la maille cubique.

5.2.2 Structure orthorhombique de groupe d'espace $Pca2_1$

Structure atomique

Afin de pouvoir comparer les deux phases cristallographiques plus facilement, en particulier pour l'étude des surfaces, HfO_2 dans sa phase $Pca2_1$ a été contraint au paramètre de maille de la cellule primitive $R3m$ (à savoir $a = b = c = 4.999 \text{ eV}$) et nous avons optimisé la position des atomes, afin de minimiser l'énergie totale du système. La structure est représentée par la figure 5.6(a) pour la cellule primitive et (b) pour la cellule hexagonale. La distance entre deux atomes de hafnium premiers voisins varie de 3.30 à 3.36 Å , tandis que la distance relative entre deux plans de HfO_2 (111) est comprise entre 2.59 et 3.17 Å . En utilisant le formalisme des phases de Berry, nous avons calculé une polarisation électrique de $-58.151 \text{ μC.cm}^{-2}$ dans la direction $[001]$, en accord avec la littérature [Tao 2017].

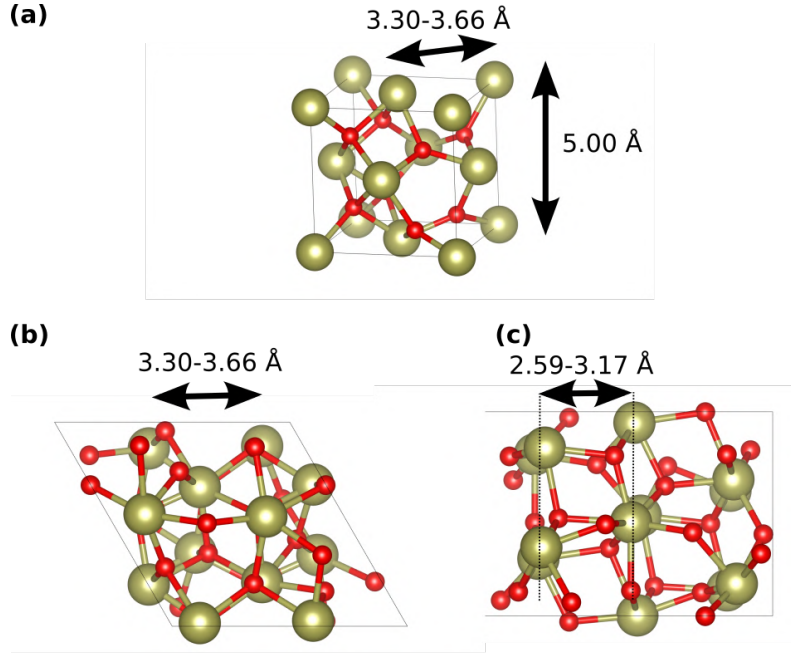


FIGURE 5.6 – Structures atomiques de (a) la cellule primitive et la cellule hexagonale vue du plan (b) (111) et (c) (011) de HfO_2 dans sa phase orthorhombique $Pca2_1$.

Structure de bandes

La structure de bandes du matériau est donnée dans la figure 5.7. Cette structure est similaire à celle de la phase $R3m$, avec des bandes de conduction issues des orbitales d de l'hafnium et des bandes de valence correspondant aux orbitales p de l'oxygène. Elle présente cependant une largeur de bande interdite légèrement plus importante de 4.4 eV (contre 4.3 eV pour la phase $R3m$). De plus, le minimum de la bande de conduction est proche du point de haute symétrie T , dans la direction $T \rightarrow R$, tandis que le maximum de la bande de valence est située au point Γ .

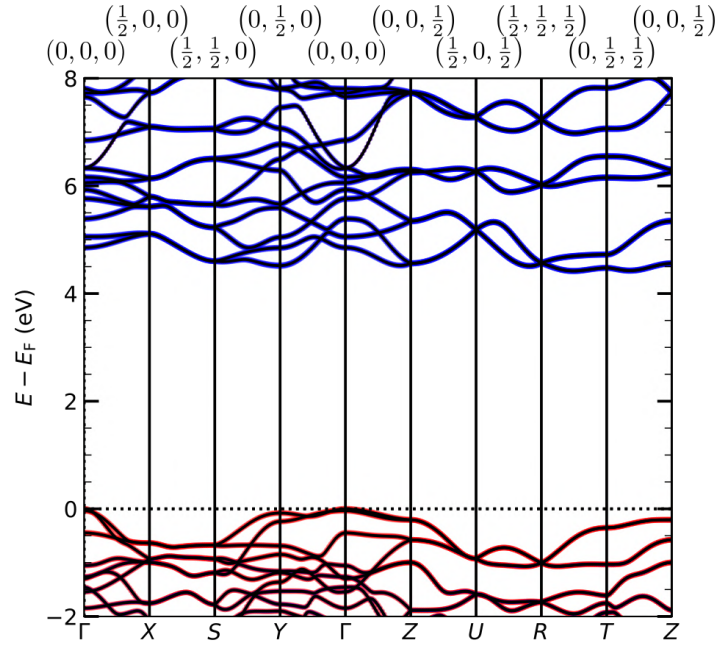


FIGURE 5.7 – Structure de bandes de la phase $Pca2_1$ calculée pour la cellule primitive et projetée sur les atomes de Hf (bleu) et d'O (rouge).

Comparé à la phase $R3m$, la phase $Pca2_1$ de HfO_2 présente des couplages spin-orbite importants, en particulier près du point T , où on observe des levées de dégénérescence linéaires en k de coefficient $a_{T \rightarrow R}^{(1)} = 0.20 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ pour

la direction $T \rightarrow R$, $a_{T \rightarrow Z}^{(1)} = 0.60 \text{ eV.Å}$ pour la direction $T \rightarrow Z$ et $a_{T \rightarrow Y}^{(1)} = 0.66 \text{ eV.Å}$ pour la direction $T \rightarrow Y$. Ces valeurs sont différentes de celles données par Tao *et al.* [Tao 2017], qui trouvent respectivement : $a_{T \rightarrow R}^{(1)} = 1.21 \text{ eV.Å}$, $a_{T \rightarrow Z}^{(1)} = 1.10 \text{ eV.Å}$ et $a_{T \rightarrow Y}^{(1)} = 0.33 \text{ eV.Å}$. Contrairement à nous Tao *et al.* ont d'une part utilisé la fonctionnelle PBE, tandis que nous avons utilisé la fonctionnelle PBESol ; et d'autre part ils n'ont pas contraint le système à une cellule cubique. Ils ont calculé les paramètres de maille suivants : $a = 5.234, b = 5.010$ et $c = 5.043$, ce qui pourrait en partie expliquer les différences par rapport à nos valeurs de coefficient spin-orbite.

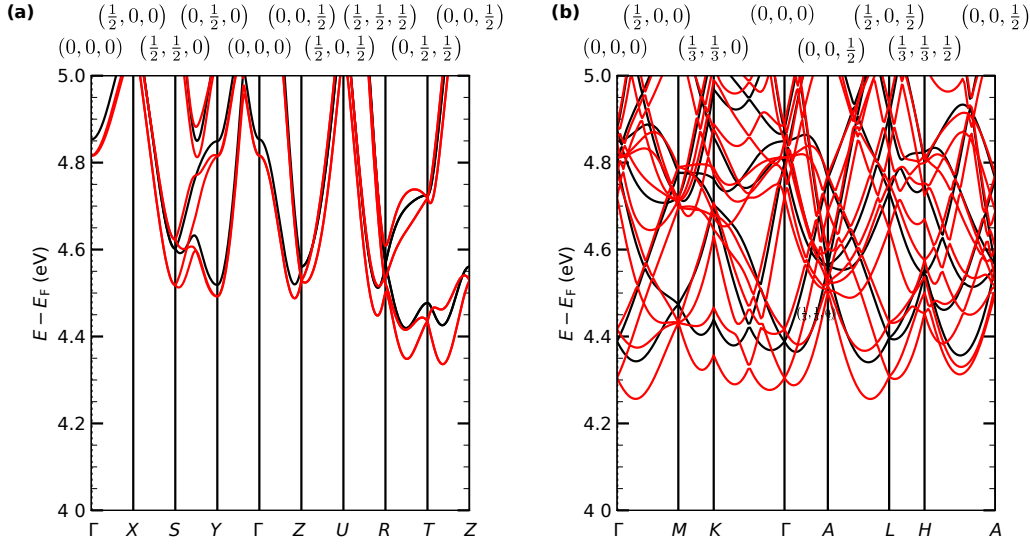


FIGURE 5.8 – Structure de bandes de la phase $R3m$ dans la cellule (a) primitive et (b) hexagonale avec (courbes rouge) et sans (courbes noires) considérer les interactions spin-orbite.

Le minimum de la bande de conduction de la cellule hexagonale se situe aux alentours du point Γ et semble être issu d'un repliement de bandes, mais nous n'avons pas encore réussi à déterminer quel point de haute symétrie de la cellule primitive a été replié. Néanmoins, il ne semble pas correspondre au point T , qui quant à lui est replié au point Z .

Concernant les couplages spin-orbite, près du point Γ , on observe une levée de dégénérescence aussi importante que celle observée au point T de la cellule primitive, avec un coefficient linéaire de 0.58 eV.Å dans la direction $\Gamma \rightarrow M$, 0.44 eV.Å dans la direction $\Gamma \rightarrow K$ et 0.43 eV.Å dans la direction $\Gamma \rightarrow A$.

Ainsi, pour la phase $Pca2_1$, des couplages spin-orbite importants sont susceptibles d'apparaître pour des couches minces (111) de HfO_2 . Le but de la section suivante est de présenter les effets de la création de surfaces sur les couplages spin-orbite des phases $R3m$ et $Pca2_1$.

5.3 Étude des phases ferroélectriques de l'oxyde HfO_2 en couche mince

Afin de modéliser une couche mince de HfO_2 , nous avons utilisé N plans atomiques (111) de HfO_2 correspondant aux structures hexagonales de la figure 5.3 (b) pour la phase $R3m$ et de la figure 5.6(b) pour la phase $Pca2_1$. Nous avons appliqué un vide initial de 15 Å . Pour des raisons de simplicité, nous n'avons pas appliqué de correction dipolaire sur les systèmes étudiés, ce qui peut être justifié par l'absence de courbure du potentiel local dans le vide, comme le montre la figure 5.9.

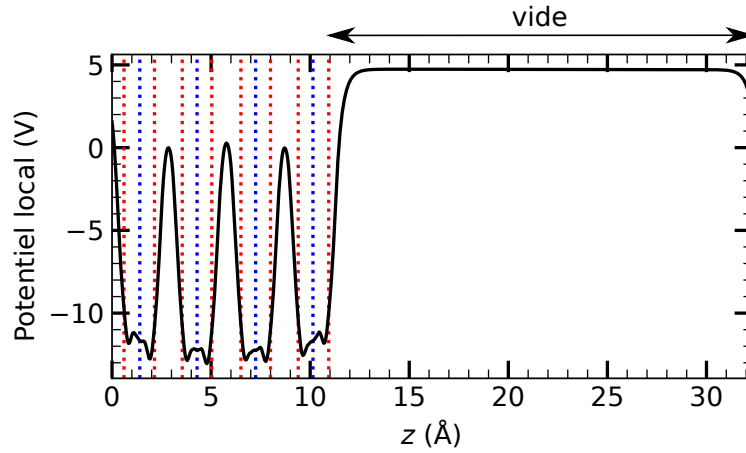


FIGURE 5.9 – Variation du potentiel local (ionique et Hartree) moyenné dans le plan xy (111) en fonction de la position z suivant l'axe [111]. Les lignes en pointillé représentent la position moyenne suivant z des plans des atomes d'oxygène (rouge) et des atomes d'hafnium (bleue).

5.3.1 Couches minces obtenues à partir de la phase $R3m$

Structure atomique

La structure utilisée pour modéliser une couche mince de HfO_2 dans la phase $R3m$ est représentée par la figure 5.10. Nous avons fait varier le nombre de monocouches de HfO_2 de $N = 3$ à 9.

Avec la présence de surfaces (111), la phase cristallographique du cristal devient $P3m$ (n°156), qui dispose des mêmes symétries que la phase $R3m$ sans les translations suivant l'axe [111]. Nous obtenons deux surfaces que nous avons nommées S_A et S_B (voir 5.10).

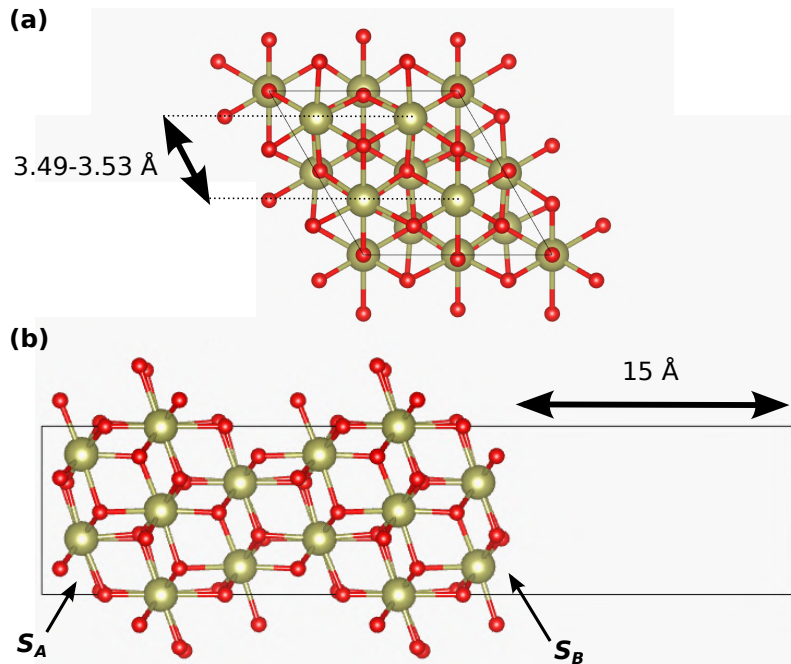


FIGURE 5.10 – Structure atomique d'une couche mince de HfO_2 dans la phase $P3m$ (a) vu de dessus, (b) vu sur le côté.

La création des surfaces semble augmenter la polarisation électrique de HfO_2 par rapport au cristal massif, avec une polarisation électrique orientée dans la direction [111] et qui pointe en dehors de la couche de HfO_2 , comme le montre la figure 5.11(a), qui présente la variation de la polarisation électrique de chaque plan (111) de HfO_2 pour plusieurs épaisseurs N . La polarisation électrique a été calculée en utilisant les charges effectives de Born calculées

pour la structure non-ferroélectrique $Fm-3m$ ($n^\circ 225$). La polarisation électrique $\mathbf{P}_{i_{HfO_2}}$ d'un plan i_{HfO_2} de HfO₂ (111) est alors obtenue en utilisant la formule suivante :

$$\mathbf{P}_{i_{HfO_2}} = \frac{1}{V_{i_{HfO_2}}} \sum_i^{\epsilon_{i_{HfO_2}}} Z_{eff,Fm-3m,i}^* \cdot (\mathbf{R}_{S,i} - \mathbf{R}_{B,i}) \quad (5.3)$$

où $V_{i_{HfO_2}}$ est le volume du plan i_{HfO_2} , $Z_{eff,Fm-3m,i}^*$ est la charge effective de borne de l'atome i , calculé dans la cellule centrosymétrique, $\mathbf{R}_{S,i}$ et $\mathbf{R}_{B,i}$ sont respectivement la position de l'atome i dans la structure en couche mince $P3m$ et dans le cristal massif de phase $Fm-3m$.

La figure 5.11(b) montre que la polarisation électrique des deux surfaces augmentent en norme lorsque l'épaisseur augmente, passant d'une valeur de 2 pour $N = 3$ à 6 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ pour $N = 9$ pour la surface S_B .

Il est finalement important de nuancer les valeurs de polarisation électrique données dans la figure 5.11. En effet, il est difficile de calculer la polarisation électrique dans un tel système, puisque les méthodes conventionnelles ne sont utilisées que pour des systèmes périodiques (formalisme de Berry, Centres de Wannier ou charges effectives de Born). Ici, nous avons fait le choix d'utiliser les charges effectives de Born, mais nous aurions pu utiliser d'autres méthodes, comme celle utilisant les fonctions de Wannier, où la position des électrons est assimilée aux centres de ces fonctions.

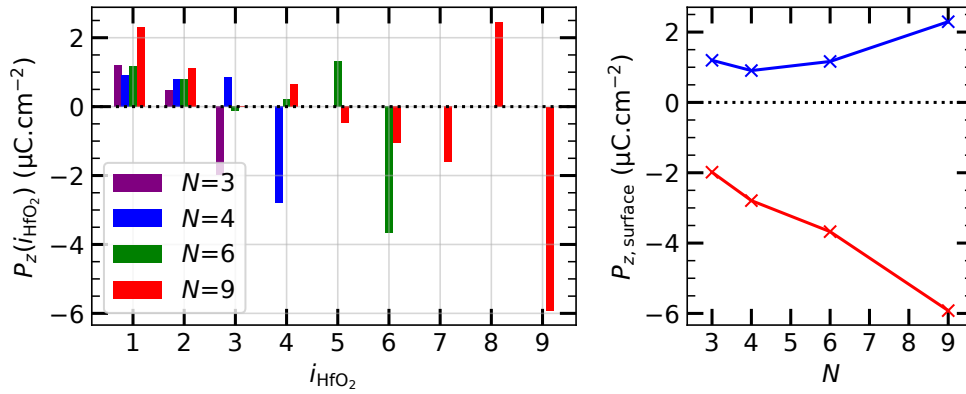


FIGURE 5.11 – (a) Variation de la composante z de la polarisation électrique interne dans le plan i ème plan (111) i_{HfO_2} de HfO₂. (b) Variation de la composante z de la polarisation électrique de la surface A (bleue) et B (rouge) en fonction de l'épaisseur n de HfO₂.

Structure de bandes

Les structures de bandes des couches minces de HfO₂ dans la phase $P3m$ (figures 5.12(a) et (b)) sont similaires à celle du cristal massif de groupe d'espace $R3m$. Les premières bandes de conduction correspondent essentiellement aux bandes du cristal massif, tandis que les états de surface se situent plus haut en énergie, aux environs de 6 eV dans une zone de bande interdite du cristal massif de HfO₂. La largeur de la bande interdite est légèrement inférieure à celle du cristal massif, et décroît lorsque l'épaisseur de HfO₂ augmente, passant de 4.12 eV pour $N = 3$ à 3.87 eV pour $N = 9$, comme le montre la figure 5.13.

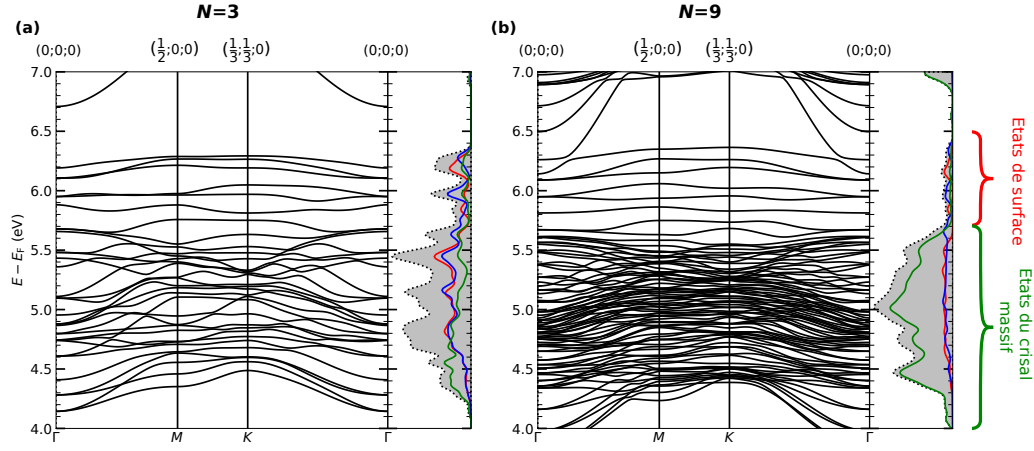


FIGURE 5.12 – Structure de bandes (gauche) et densité d'états (droite) projetées sur les plans atomiques de HfO_2 . La contribution de la surface S_A est donnée en rouge, celle de la surface S_B en bleu, tandis que la contribution des autres plans est en vert. (a) Pour une épaisseur de 3 monocouches de HfO_2 et (b) pour une épaisseur de 9 plans atomiques (111).

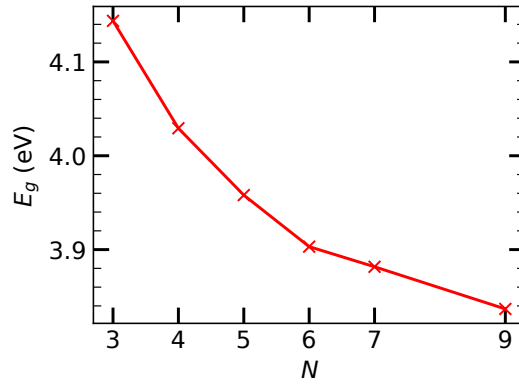


FIGURE 5.13 – Variation de la largeur de bande interdite E_g en fonction de l'épaisseur N de HfO_2 .

Comme pour le cristal massif, les couplages spin-orbite apparaissant sur les bandes de conduction sont relativement faibles, de l'ordre de $0.02 \text{ eV.}\text{\AA}$, et ne varient pas en fonction de l'épaisseur de HfO_2 . On trouve néanmoins un couplage spin-orbite plus important sur les états de surfaces, avec des levées de dégénérescence de l'ordre de $0.1 \text{ eV.}\text{\AA}$.

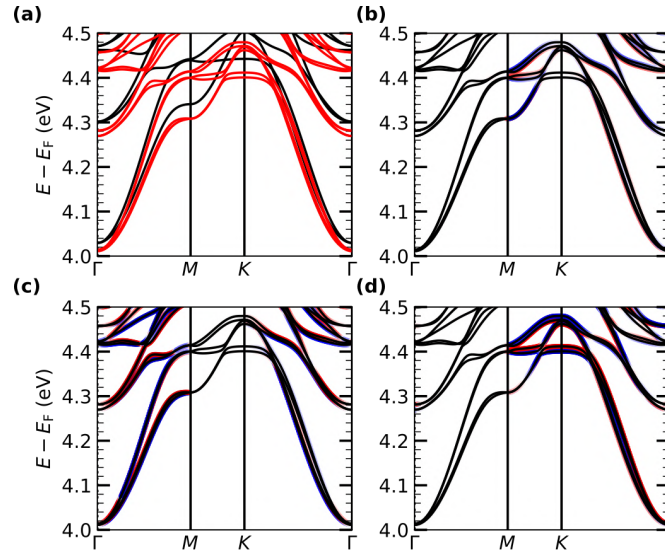


FIGURE 5.14 – (a) Structure de bandes sans (courbes noires) et avec (courbes rouges) l'interaction spin-orbite de HfO_2 dans la phase $P3m$ pour une épaisseur de 3 monocouches de HfO_2 . Structure de bandes projetées suivant les composantes x (b), y (c) et z (d) de l'aimantation $\mathbf{m}_n$, $\mathbf{m}_n = \langle \varphi_n | \boldsymbol{\sigma} | \varphi_n \rangle$. La couleur rouge correspond aux états de spin up ($|+\rangle$), tandis que la couleur bleue correspond aux états de spin $down$ ($|-\rangle$).

5.3.2 Couches minces obtenues à partir de la phase $Pca2_1$

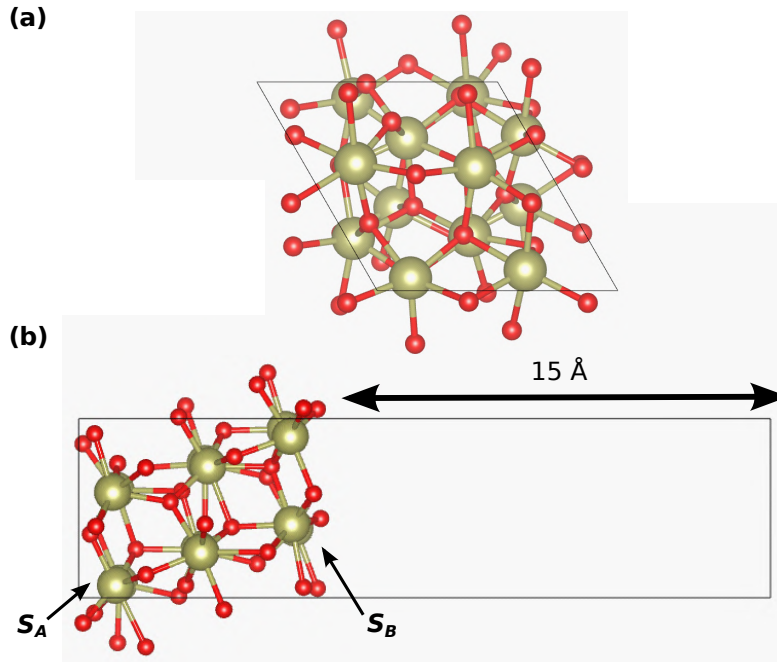


FIGURE 5.15 – Structure atomique d'une couche mince de HfO_2 dans la phase $Pca2_1$ (a) vu de dessus, (b) vu sur le côté.

Nous avons tenté de calculer les propriétés électroniques des surfaces de $Pca2_1$. Cependant, nous avons eu des difficultés à faire converger nos calculs. Nous n'avons obtenu que quelques résultats pour des épaisseurs de 3 à 5 couches de $Pca2_1$. Ces difficultés à faire converger la structure atomique et électronique pourraient provenir de la perte des symétries du cristal, lorsqu'on passe à une couche mince (111) (groupe d'espace $P1$).

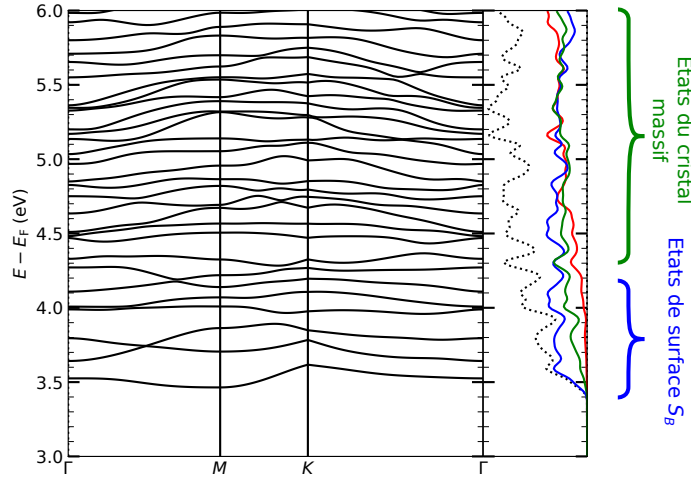


FIGURE 5.16 – Structure de bandes (gauche) et densité d'états (droit) projetés sur les plans atomiques de HfO_2 (b) pour une épaisseur de 3 monocouches. La contribution de la surface S_A est donnée en rouge, celle de la surface S_B en bleu, tandis que la contribution des autres plans est en vert.

Contrairement à une surface de groupe d'espace $P3m$, les surfaces issues de la phase $Pca2_1$ font apparaître des états de surface dans la bande interdite, comme le montre la figure 5.16, réduisant la largeur de bande interdite à 3.5-3.6 eV pour $N = 3, 4$ et 2.6 pour $N = 5$. Ces états de surface présentent des couplages spin-orbite intéressants (figure 5.17), menant à des levées de dégénérescence linéaires en Γ de 0.10 à 0.14 eV.Å pour $N = 3$ ou 4 et jusqu'à 0.27 eV.Å pour une épaisseur de 5 plans de HfO_2 (111).

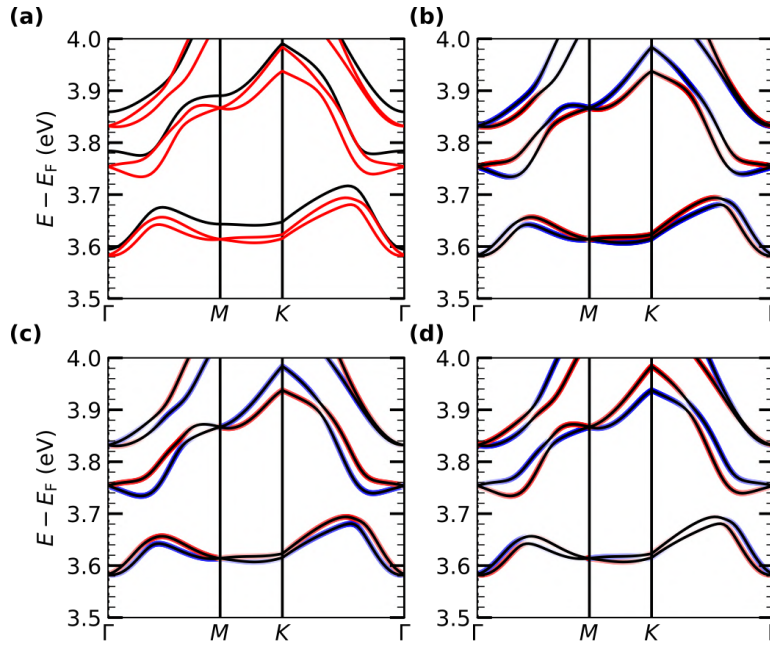


FIGURE 5.17 – (a) Structure de bandes sans (courbes noires) et avec (courbes rouges) l'interaction spin-orbite. Structure de bandes projetées suivant les composantes x (b), y (c) et z (d) de l'aimantation $\mathbf{m}_n$, $\mathbf{m}_n = \langle \varphi_n | \boldsymbol{\sigma} | \varphi_n \rangle$. La couleur rouge correspond aux états de spin up ($|+\rangle$), tandis que la couleur bleue correspond aux états de spin $down$ ($|-\rangle$).

Ainsi, la phase ferroélectrique de HfO_2 en couche mince qui présente les couplages spin-orbite et la largeur de bande interdite la plus faible correspond à la phase $Pca2_1$. Quelques questions restent cependant en suspens : quel est la phase cristallographique la plus stable en couche mince ? D'après Tao *et al.*, les deux phases disposent d'une énergie similaire, quel que soit l'épaisseur de HfO_2 considérée [Tao 2017]. On peut aussi se demander quelle est la structure qui présente la polarisation électrique la plus importante (probablement la surface $Pca2_1$), mais aussi laquelle des deux surfaces a la polarisation la plus facilement renversable, en supposant que plusieurs états de polarisation stables existent.

On peut aussi se demander comment peuvent être adressées les bandes de conduction du système qui présentent des couplages spin-orbite non-négligeables sur les états de surfaces de la phase *Pca2₁*. Un élément de réponse sera donné dans la section suivante, bien que l'objectif principal de cette section soit de présenter les propriétés spin-orbite d'une interface entre un métal lourd et une surface de HfO₂ (111) dans la phase *P3m*.

5.4 Étude de l'interface Pb/HfO₂ (*R3m*) (111)

5.4.1 Choix du plomb comme électrode à base de métal lourd

Afin de modéliser la déposition épitaxiale d'un métal lourd sur une surface de HfO₂, nous avons cherché des matériaux avec une structure qui puissent être compatible avec un plan (111) de HfO₂, c'est à dire avec des atomes séparés par une distance multiple de 3.53 (distance entre deux atomes de Hf dans la structure *R3m*) et formant des angles de 60°. Le tableau 5.1 présente quelques métaux lourds de structure cubique, qui dans un plan (111) pourraient satisfaire les conditions que nous recherchons, des métaux lourds de structure hexagonale avec des paramètres de maille proches de 3.5 Å pourraient aussi répondre à nos critères. D'autres structures plus complexes pourraient aussi être envisagées [Zhou 2021], mais nous avons dans un premier temps décidé de considérer les structures les plus simples possibles.

Métal	Groupe d'espace	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d</i> _{min,(111)} (Å)
Structure cubique					
Au (fcc)	<i>Fm</i> – 3 <i>m</i>	4.07	4.07	4.07	2.87
Pt (fcc)	<i>Fm</i> – 3 <i>m</i>	3.92	3.92	3.92	2.77
Ir (fcc)	<i>Fm</i> – 3 <i>m</i>	3.83	3.83	3.83	3.03
Pb (fcc)	<i>Fm</i> – 3 <i>m</i>	4.95	4.95	4.95	3.50
W (bcc)	<i>Im</i> – 3 <i>m</i>	3.16	3.16	3.16	4.46
Structure hexagonale					
La (hcp)	<i>P63/mmc</i>	3.77	3.77	12.14	
Lu (hcp)	<i>P63/mmc</i>	3.50	3.50	5.55	
Tl (hcp)	<i>P63/mmc</i>	3.46	3.46	5.52	

TABLE 5.1 – Paramètres structuraux de quelques métaux de structure cubique et hexagonale. *a*, *b* et *c* sont les paramètres de maille. *d*_{min,(111)} est la distance entre 2 atomes dans le plan (111) pour une structure cubique.

Le plomb semble être un bon candidat, il dispose d'une structure cubique de paramètre de maille de 4.95 Å ce qui correspond à une distance entre deux atomes de plomb de 3.50 Å dans les plans atomiques (111) (voir figure 5.18). De plus, nous avons montré dans le chapitre précédent que les orbitales p du plomb présentent des levées de dégénérescence en spin dans la structure PbTiO₃, ce qui nous laisse supposer que le plomb pourrait donner lieu à des couplages spin-orbite, lorsqu'il est en contact avec les oxygènes d'une surface de HfO₂.

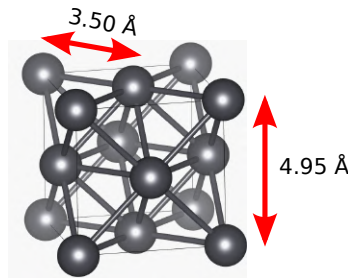


FIGURE 5.18 – Structure atomique du plomb dans sa phase cristalline *Fm* – 3*m*.

Les structures de bandes du plomb massif et en couche mince sont données dans les figures 5.19 (a) et (b) avec et sans spin-orbite. Pour le cristal massif ou pour des couches minces de *M* plans atomiques (111) (où nous avons fait varier *M* de 1 à 6), nous n'observons pas de levée de dégénérescence en spin sur les différentes directions de haute symétrie.

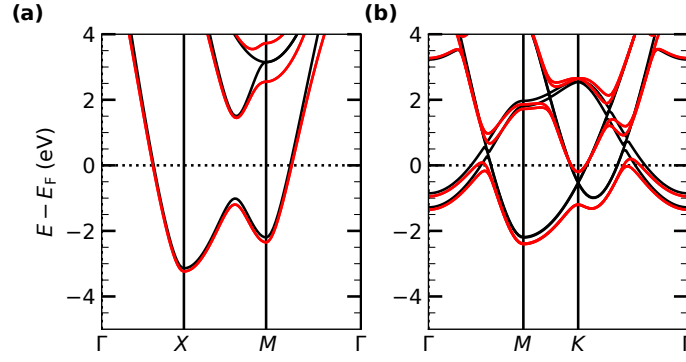


FIGURE 5.19 – Structure de bandes avec (courbes rouges) et sans (courbes noires) couplage spin-orbite (a) du cristal massif de Pb et (b) d'une couche mince composée de deux plans atomiques (111) de plomb.

5.4.2 Interface Pb/ HfO_2 (111)

Nous avons considéré un système en couche mince $\text{Pb}_M/\text{HfO}_{2N=4}$. Ici, HfO_2 est de structure cristallographique $R3m$ et les atomes de plomb sont alignés avec la position des hafniums de la surface. Nous avons fait varier l'épaisseur M du plomb de 1 à 6, une telle structure est représentée dans la figure 5.20.

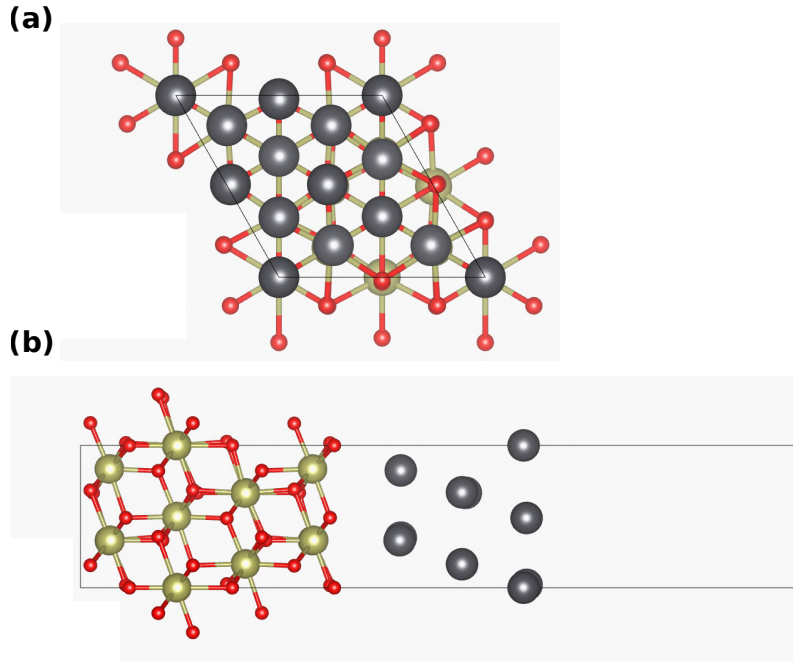


FIGURE 5.20 – Structure atomique d'une interface entre une couche mince de HfO_2 dans la phase $P3m$ et le plomb (a) vu de dessus, (b) vu sur le côté.

La structure de bandes de l'interface $\text{Pb}_M/\text{HfO}_{2N=4}$ est donnée dans les figures 5.21 (a-c) pour $M = 1$ et (d-f) pour $M = 2$. Pour $M = 1$, le système reste isolant, mais avec les états p du plomb dans la bande interdite de HfO_2 et avec une faible largeur de bande interdite de 0.28 eV, qui semble provenir d'un évitement de bandes. Pour une épaisseur de plomb supérieure ou égale à 2, on obtient des structures de bandes similaires à la figure 5.21(d-f), avec des bandes conductrices issues des orbitales p du plomb situées dans la bande interdite de HfO_2 . Les bandes de conduction de HfO_2 sont relativement proches du niveau de Fermi, avec une position relative variant de 0.92 à 1.08 eV en fonction de l'épaisseur du plomb. Ce résultat est d'ailleurs encourageant quant à la possibilité de contacter les bandes de conduction de HfO_2 dans la phase $Pca2_1$ par un métal. Dans $\text{Pb}_M/\text{HfO}_{2N=4}$, la largeur de la bande interdite dans HfO_2 est de 4.18 eV pour $M = 2$ et proche de 4.52 eV pour les autres épaisseurs M du plomb.

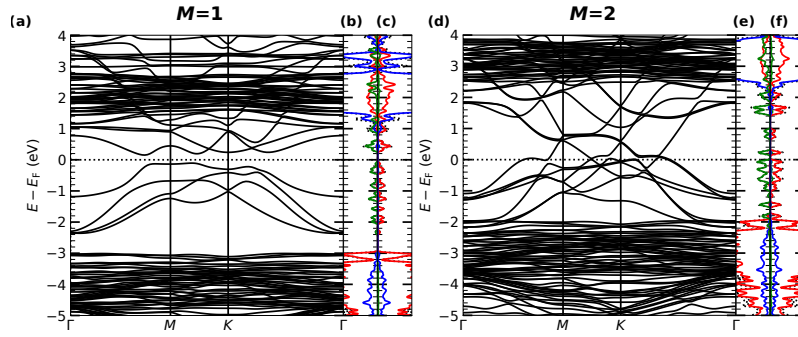


FIGURE 5.21 – (a,d) Structure de bandes de $\text{Pb}_M/(\text{HfO}_2)_{n=4}$. Densité d'états (b,e) projetée sur les atomes Hf (bleu), O (rouge) et Pb (vert) et (c,f) projetée sur les orbitales s (vert), p (rouge) et d (bleu). Les figures (a-c) correspondent aux résultats pour 1 monocouche de plomb ($M = 1$), tandis que les figures (d-f) correspondent à une épaisseur de plomb $M = 2$.

Nous avons observé des couplages spin-orbite non négligeables sur les bandes p du plomb qui croisent le niveau de Fermi, comme le montre la figure 5.22. On trouve en particulier des couplages intéressants près de certains anticroisements de bandes qui sont observables au niveau de Fermi. On trouve aussi des couplages spin-orbite près du point Γ à une énergie proche de $E_F + 0.5$ eV (bandes de couleur rouge, bleue et verte sur la figure 5.22(a)), qui mènent à des levées de dégénérescence en spin linéaire et cubique en k dont les coefficients varient de 0.03 à 0.40 eV.Å pour la partie linéaire et de -57.64 à 23.24 eV.Å³ pour le paramètre cubique en fonction de l'épaisseur. Ces variations sont respectivement représentées sur la figure 5.23 pour les directions $\Gamma \rightarrow M$ et $\Gamma \rightarrow K$.

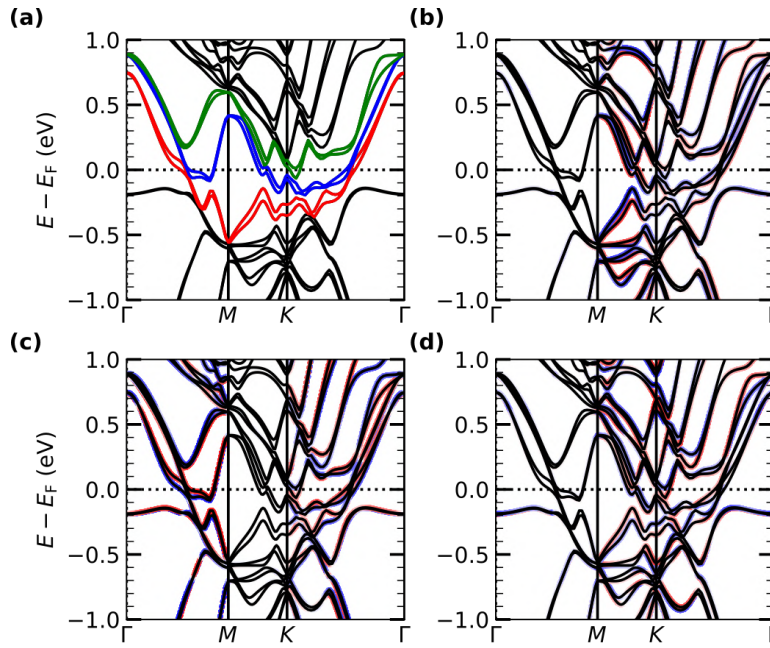


FIGURE 5.22 – (a) Structure de bandes avec l'interaction spin-orbite pour l'interface $\text{Pb}_{M=3}/\text{HfO}_{2N=4}$. Structure de bandes projetées suivant les composantes x (b), y (c) et z (d) de l'aimantation $\mathbf{m}_n$, $\mathbf{m}_n = \langle \varphi_n | \boldsymbol{\sigma} | \varphi_n \rangle$. La couleur rouge correspond aux états de spin *up* ($|+\rangle$), tandis que la couleur bleue correspond aux états de spin *down* ($|-\rangle$).

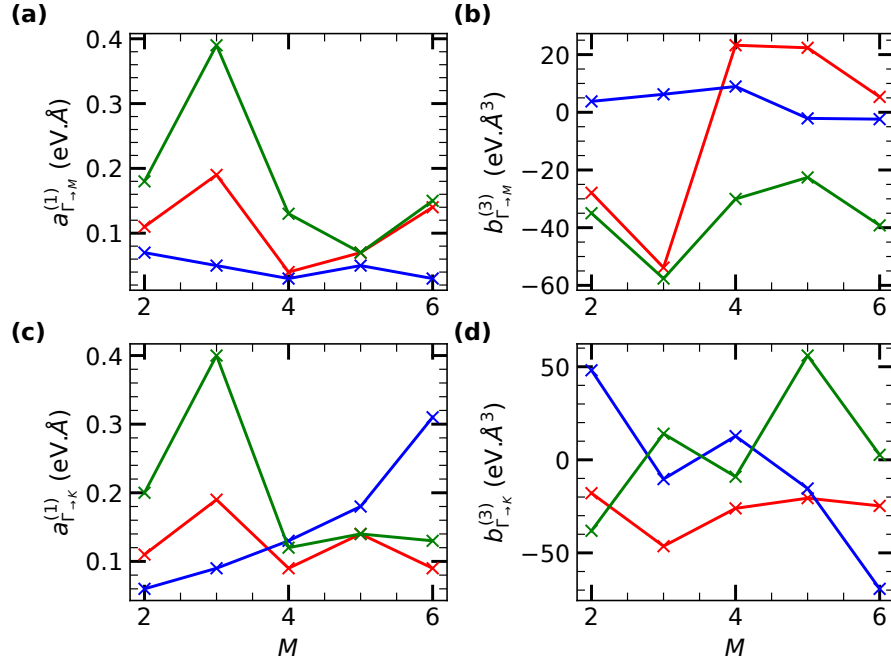


FIGURE 5.23 – Variation des paramètres spin-orbite en fonction de l'épaisseur M du plomb. Paramètres linéaires (a) et cubiques (b) en $\mathbf{k}$, évalués dans la direction $\Gamma \rightarrow M$. Paramètres linéaires (c) et cubiques (d) en $\mathbf{k}$, évalués dans la direction $\Gamma \rightarrow K$. Les couleurs correspondent aux bandes étudiées dans la figure 5.21(a), la couleur rouge représente la première bande au dessus du niveau de Fermi, la couleur bleue correspond à la seconde et la courbe verte s'assimile à la troisième bande au dessus de E_F .

Ainsi, les bandes p du plomb présentent des levées de dégénérescence en spin relativement importantes à l'interface avec des couches minces de HfO₂ de groupe d'espace $P3m$, contrairement au cas où on considère une surface seule de plomb. On a calculé des paramètres linéaires allant jusqu'à 0.40 eV.Å dans les directions $\Gamma \rightarrow M$ et $\Gamma \rightarrow K$ pour une épaisseur de 3 plans atomiques (111) de plomb. Il est cependant important de noter que les bandes du plomb qui croisent le niveau de Fermi, sont délocalisées sur toute la couche du plomb. Ainsi, en supposant que plusieurs états de polarisation stables sont possibles pour la phase $R3m$ de HfO₂ en couche mince, il est probable que retourner la polarisation électrique à l'interface n'ait qu'un effet mitigé sur les couplages spin-orbite du plomb pour des épaisseurs de plomb trop grandes. Autrement dit, pour contrôler les couplages spin-orbite du plomb avec la polarisation de HfO₂, et ainsi rendre fonctionnelle les couplages de cette interface, il serait nécessaire d'utiliser une faible épaisseur de plomb.

5.5 Conclusion et perspectives

5.5.1 Résumé

Nous avons effectué des calculs DFT préliminaires sur les couplages spin-orbite dans des couches minces ferroélectriques de HfO₂ et au niveau d'une interface avec un métal lourd.

Nous avons considéré deux phases ferroélectriques pour les couches minces de HfO₂ (111) de groupe d'espace $R3m$ et $Pca2_1$. Nous avons montré que la phase $R3m$ présente des couplages spin-orbite relativement faibles à la fois dans le cristal massif et en surface, si on les compare à ceux de la phase $Pca2_1$ qui présente des levées de dégénérescence en spin linéaires d'environ 0.5 eV.Å pour le cristal massif et de l'ordre de 0.10 à 0.27 eV.Å pour les couches minces.

En interfaçant une surface (111) $R3m$ de HfO₂ avec du plomb, nous avons montré que :

1. les états p du plomb se situent dans la bande interdite de HfO₂, rendant ainsi conducteur l'interface.
2. les bandes de conduction de HfO₂ sont relativement proches du niveau de Fermi, ce qui est un résultat encourageant afin d'adresser les bandes de conduction d'une surface $Pca2_1$ de HfO₂, qui présentent de bons couplages spin-orbite.
3. les états p du plomb possèdent des levées de dégénérescence en spin linéaires et cubiques allant jusqu'à 0.40 eV.Å et -57.64 eV.Å³.

Nous avons montré aussi que les états p du plomb sont délocalisés sur toute la couche de plomb, laissant supposer que seuls les systèmes avec un faible nombre de couche de plomb auront des couplages spin-orbite contrôlables par la polarisation électrique à l'interface.

5.5.2 Perspectives

Bien que nos résultats préliminaires semblent encourageants sur la possibilité d'interfacer HfO_2 avec un métal lourd pour donner lieu à des dispositifs spinorbitroniques fonctionnels, où les couplages spin-orbite à l'interface seraient contrôlables via la polarisation électrique. Néanmoins, il est nécessaire de poursuivre ces travaux pour approfondir plusieurs points.

1) Renversement de la polarisation électrique

Parmi les points les plus importants, il faudrait (1) savoir s'il existe plusieurs états de polarisation électrique stables au niveau du plan de HfO_2 de l'interface et (2) connaître les variations des couplages spin-orbite pour un changement de l'état de polarisation du système.

Une des premières étapes à accomplir est de correctement calculer la polarisation électrique en surface. Dans la section 5.3, nous avons déterminé que la polarisation électrique des deux surfaces de la couche mince de la phase $R3m$ est orientée vers l'extérieur de la couche de HfO_2 et augmente en norme avec l'épaisseur de la couche mince, avec des valeurs de l'ordre du $\mu\text{C.cm}^{-2}$. Ces valeurs ont été déterminées en calculant les charges effectives de Born d'une cellule de HfO_2 centrosymétrique, ne présentant pas de polarisation électrique, et les différences de position entre les atomes de cette cellule et ceux du système étudié. Cependant, cette méthode peut ne pas être adaptée à l'étude de couches minces et d'autres méthodes pourraient présenter des résultats différents. Par exemple, nous avons aussi tenté de calculer la polarisation électrique des surfaces de HfO_2 en calculant le déplacement relatif des centres de Wannier, par rapport à une structure centro-symétrique. Nous avons trouvé des valeurs de polarisation électrique de l'ordre du $\mu\text{C.cm}^{-2}$, mais dont la direction pointe vers l'intérieur de la couche de HfO_2 , contrairement au calcul avec les charges effectives de Born. Il est donc primordial de déterminer la méthode la plus adaptée pour calculer la polarisation électrique en surface de HfO_2 . De plus la géométrie utilisée peut aussi avoir une influence sur la polarisation du système ; ici nous avons considéré une couche mince asymétrique sans appliquer de correction dipolaire. Il est possible que l'absence de cette correction engendre un retournement de la polarisation électrique d'une des deux surfaces. Nous devrions donc tester l'effet de la correction dipolaire sur la polarisation du système ou alors tester une géométrie symétrique vide/ HfO_2 /vide/ HfO_2 /vide, où chacune des couches de HfO_2 aurait une polarisation électrique opposée.

Une fois cette étape validée, nous tenterons de renverser la polarisation électrique du matériau et d'observer les changements induits sur les couplages spin-orbite à la fois pour une surface de HfO_2 dans les phases $R3m$ et $Pca2_1$, ainsi que pour l'interface avec le plomb.

2) Variation de l'épaisseur de HfO_2 et interface avec la phase $Pca2_1$

Les calculs que nous avons effectués dans la section 5.4 pour déterminer les propriétés spin-orbite d'une interface entre HfO_2 et le plomb, portent uniquement sur le cas d'une couche mince de HfO_2 , composée de 4 plans atomique (111) et correspondant au groupe d'espace $R3m$. Il serait intéressant, d'une part, de calculer les variations des couplages spin-orbite du plomb en fonction de l'épaisseur de la couche mince, puisque nous avons vu dans la section 5.3 que la polarisation électrique en surface de HfO_2 varie avec l'épaisseur. D'autre part, il serait important de modéliser une interface HfO_2 dans le groupe d'espace $Pca2_1$ et de calculer les paramètres spin-orbite qui apparaissent à l'interface.

3) Taux de conversion spin-charge

Nous avons vu dans la section 5.4 que plusieurs bandes du plomb présentant des couplages spin-orbite non négligeables croisent le niveau de Fermi. Les processus de conversion spin-charge font intervenir l'ensemble des bandes situées au niveau de Fermi et les différentes contributions de chacune de ces bandes pourraient « interférer » destructivement. Il serait donc important de déterminer les effets de chacune de ces bandes sur les conversions spin-charge en utilisant un modèle semi-classique de Boltzmann, comme cela a pu être effectué dans différentes études pour un effet Rashba-Edelstein [Vaz 2019, Johansson 2021] ou Hall de spin [Bhowal 2019, Wang 2020].

4) Reconstructions atomiques et autres terminaisons d'interface

Jusqu'à présent, nous avons considéré des surfaces et interfaces parfaites, sans aucun défaut de structure. La présence de défauts peut cependant altérer les différentes propriétés d'une surface ou d'une interface. Nous pourrions

donc aussi calculer la stabilité de différents défauts (lacune d'oxygène ou reconstruction atomique par exemple) et leurs effets sur la polarisation électrique et les propriétés spin-orbite des systèmes étudiés.

5) Autres choix d'électrode

Finalement, nous avons considéré uniquement l'interface avec une électrode de plomb qui dispose d'une structure compatible avec HfO₂. Néanmoins, comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent, il s'agit d'un élément toxique qu'on cherche à éviter dans les différents dispositifs, bien qu'il soit adapté pour des études fondamentales. Nous pourrions aussi nous intéresser à l'étude d'autres composés lourds moins toxiques.

Chapitre 6

Autres systèmes étudiés

Les travaux décrits dans les chapitres précédents ont constitué le cœur de cette thèse et ont eu pour but d'étudier les effets résultants de l'interaction spin-orbite dans différentes structures à base d'oxydes. En marge de ces travaux, nous avons été amenés à participer à d'autres études, souvent initiées ou motivées par les différentes collaborations que nous avons nouées, et pour une partie d'entre elles, associées à la physique des oxydes au sens large. Plus particulièrement, les systèmes envisagés ont soit concerné des surfaces ou interfaces d'oxydes présentant un gaz bidimensionnel d'électrons, de la même manière que l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ décrite dans le chapitre 3, des composés massifs sans symétrie d'inversion spatiale, comme dans le chapitre 4, ou des interfaces métal/oxyde (chapitre 5). Une partie de ces études a mis en jeux des systèmes complexes dans lesquels un effort tout particulier a été réalisé pour montrer le rôle primordial des défauts de structure, ce qui a rendu l'étude des effets spin-orbite plus compliqués ou voire même impossible pour ces structures. Dans ce chapitre, nous ferons donc un résumé succinct des résultats obtenus au cours de ces différentes études, tout en essayant de les connecter à notre thématique initiale.

6.1 Gaz bidimensionnel d'électrons aux surfaces et interfaces d'oxydes

6.1.1 Interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ dopée avec des atomes d'iridium

Dans le chapitre 3, nous avons étudié les effets de l'interaction spin-orbite sur la structure électronique associée au gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG) à l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ (LAO/STO) et nous avons discuté comment cette propriété pourrait être modifiée, soit en appliquant un champ électrique, soit en modifiant la structure atomique. Une autre méthode bien connue pour modifier les propriétés électroniques d'un système est de changer sa composition chimique ou de le doper.

Différentes études se sont déjà intéressées aux effets du dopage sur les propriétés de transport à l'interface LAO/STO. La nature chimique des dopants utilisés est relativement variée et il est à noter que des effets différents peuvent être observés en fonction de la zone choisie pour le dopage, qu'il s'agisse de la couche de SrTiO_3 , de celle de LaAlO_3 ou des plans atomiques d'interfaces. Il a été ensuite montré expérimentalement que des effets divers pouvaient (ou non) être obtenus par dopage, comme des variations de la conductivité ou de la densité de porteur, de l'épaisseur critique pour obtenir la transition isolant-métal ou l'apparition d'un ordre magnétique mis en évidence par la présence d'un effet Kondo ou d'un effet Hall anomal [Fix 2009, Fix 2010, Gray 2015, Sanders 2015, Yan 2018]. Peu de calculs numériques ont été à ce jour publiés sur l'étude des propriétés d'interfaces LAO/STO dopées [Nazir 2015, Nazir 2016].

Parmi les références citées ci-avant, deux d'entre elles font référence à des variations de l'effet Rashba à l'interface LAO/STO en fonction de la concentration en dopants de Cr introduits dans LaAlO_3 . Il est notamment montré que la présence d'atomes de Cr augmente significativement le temps de relaxation de spin dû à l'interaction spin-orbite, diminue la densité de charge, et peut entraîner une augmentation de la résistance à basse température par effet Kondo [Kumar 2015]. Les résultats obtenus suggèrent également que le désordre induit par le dopage est à l'origine de la décroissance de la température de transition vers l'état supraconducteur [Singh 2017].

Durant sa thèse, Lee [Lee 2017, Lee 2018] s'est intéressée à l'étude de l'interface LAO/STO dopée par des éléments de transition. Parmi les deux éléments étudiés, l'iridium est apparu comme particulièrement prometteur compte tenu de la physique des iridates, dont la richesse provient de la compétition entre corrélations électroniques et couplages spin-orbite des électrons peuplant les bandes 5d [Rau 2016, Zhang 2018].

Expérimentalement, les hétérostructures étudiées étaient $\text{LaAlO}_3/\text{SrTi}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_3$ (1 couche)/ SrTiO_3 (avec $x = 0$ à 5%). La caractérisation structurale par microscopie électronique des interfaces LAO/STO dopées Ir n'a pas été aisée et il s'est avéré compliqué de déterminer la position des atomes d'Ir une fois la croissance terminée. Il a été en revanche possible de mettre en évidence diverses modifications de l'état de contrainte, certainement résultant

du dopage [Lee 2017]. Cette première étude a donc montré qu'en plus de potentiellement modifier directement la structure électronique du 2DEG, un effet indirect *via* une modification de la structure atomique d'interface pourrait être attendue. Les mesures de transport ont quant à elles établi une variation non linéaire de la densité de porteurs en fonction de la quantité de dopants, tandis que la mobilité restait quasiment constante.

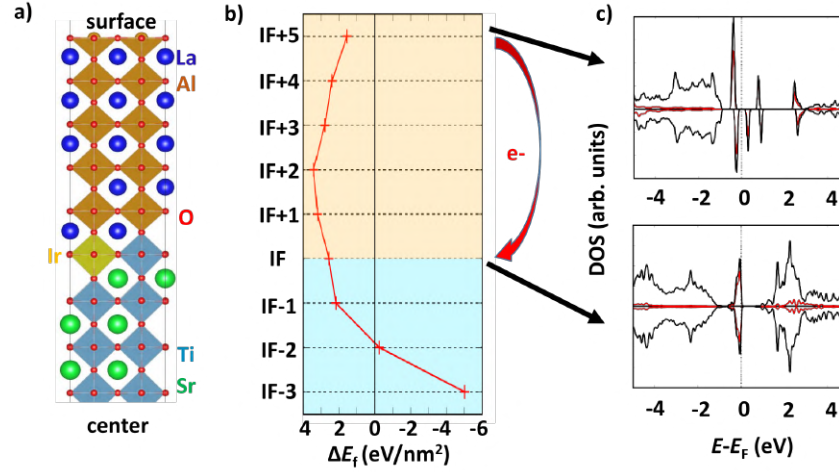


FIGURE 6.1 – (a) Exemple de structure atomique utilisée pour le calcul des propriétés de l'interface LaAlO₃/SrTiO₃(001) dopée avec un atome d'Ir. Dans cet exemple, l'impureté est située dans le plan de TiO₂ d'interface. Seule la moitié de l'hétérostructure est montrée. (b) Energie de formation de la substitution en fonction de la position de l'atome d'Ir dans l'hétérostructure. Le calcul prend en compte les variations de potentiel chimique des atomes substitués (Ti ou Al), afin que les cristaux massifs de SrTiO₃ et LaAlO₃ restent stables. (c) Densité d'états projetée dans le plan de l'impureté, dans le cas où l'atome d'Ir se situe en surface de LaAlO₃ (haut) ou dans le plan de TiO₂ d'interface (bas).

Nous avons effectué des calculs DFT en utilisant une hétérostructure de dimension dans le plan (2×2) et symétrique vide/(LAO)_{M=5}/(STO)_{N=6.5}/(LAO)_{M=5}/vide avec deux interfaces de terminaisons identiques LaO/TiO₂. Deux atomes d'Ir ont été introduits dans cette structure, à des positions variables, et de telle sorte à conserver le plan miroir (001) au centre de la couche de STO. Les atomes d'Ir ont toujours été introduits en substitution des atomes de Ti ou de Al, car ces positions sont énergétiquement plus favorables. La moitié de la structure atomique utilisée pour le calcul peut être visualisée dans la figure 6.1(a). Les calculs ont tous été réalisés dans l'approximation PBE.

Les résultats des calculs montrent que les positions atomiques dans les plans proches de l'interface donnent des énergies de substitution plus élevées que celles au centre de la couche de SrTiO₃ ou en surface de LaAlO₃, la position près du centre de SrTiO₃ étant la plus basse en énergie (voir figure 6.1(b)). Comme nous pouvons le voir sur la figure 6.1(c), lorsqu'un atome de Ir est introduit dans SrTiO₃ ou LaAlO₃, il crée un état de défauts dans la bande interdite, proche du niveau de Fermi. Celui-ci, va agir comme un piège pour les charges transférées lors de la création du gaz 2D d'électrons. Ainsi, en substitution d'un cation de Ti⁴⁺ dans le centre de la couche de STO, l'iridium adoptera également un degré d'oxydation 4+ ($5d^5 6s^0$), alors qu'il se transformera en Ir³⁺ ($5d^6 6s^0$) en piégeant un électron s'il est situé à la place d'un atome de Ti de l'interface. De la même manière, nous avons calculé la formation d'un atome d'Ir de degré d'oxydation 3+ lorsqu'il est en substitution d'un cation Al³⁺, qui se transforme en Ir⁴⁺, lorsqu'il est situé à la surface de LAO. Ce résultat montre que les états de l'Ir dans la bande interdite sont directement impliqués dans le transfert d'électrons qui s'opère entre la surface de LAO et le plan atomique de TiO₂ de l'interface du fait de la catastrophe polaire. Toujours d'après nos calculs, les cations d'Ir se stabilisent dans un état bas spin, de moment magnétique de spin égal à $1 \mu_B$ pour Ir⁴⁺ ou $0 \mu_B$ pour Ir³⁺.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que si les atomes d'Ir restaient près de l'interface, ils devraient être responsables d'un piégeage des charges, ce qui devrait globalement diminuer la conductivité du 2DEG. Le fait qu'expérimentalement la conductivité ait été trouvée inchangée en fonction du dopage pourrait confirmer l'idée d'une migration des atomes de Ir hors de l'interface.

Cette étude nécessite encore d'être complétée afin de pouvoir être publiée. D'une part, il pourrait être nécessaire de vérifier si ces résultats dépendent fortement ou non de l'application d'une correction de type $+U$ sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Il pourrait également être intéressant de vérifier si le couplage magnétique entre les atomes d'Ir est bien ferromagnétique (choix effectué par défaut). Finalement, la présence de défauts chargés n'est pas à exclure et pourrait modifier le résultat obtenu. Quant au calcul des effets spin-orbite, ils pourraient s'avérer compliqués du fait du grand nombre d'atomes dans notre cellule (332 atomes) et de la dimension latérale (2×2) à

prendre en compte.

6.1.2 Etats électroniques polarisés en spin et reconstructions atomiques aux surfaces polaires de l'antiperovskite $\text{Sr}_3\text{SnO}(001)$

Les matériaux de structure antipérovskite, ou également appelée pérovskite inverse, possèdent la même structure cristallographique que des matériaux de structure pérovskite normaux, mais avec une inversion de la position respective des cations et des anions [Krivovichev 2008].

L'oxyde de structure antiperovskite Sr_3SnO a été prédit comme étant un semimétal de Dirac 3D, avec une structure de bandes présentant un cône de Dirac dans chacune des six directions $\Gamma - X$ [Nakamura 2020]. Ce matériau est formellement considéré comme étant un isolant topologique cristallin, *i.e.* présentant des états de surface dans sa bande interdite qui sont préservés par la symétrie d'inversion du cristal [Hsieh 2014]. Des états supraconducteurs [Oudah 2016] ou la présence d'un ordre magnétique [Lee 2013] ont également déjà été rapportés pour ce matériau.

En considérant les degrés d'oxydation formels +2, -4 et -2, respectivement pour les cations de Sr et les anions de Sn et O, Sr_3SnO devrait être constitué d'une alternance de plans atomiques polaires $(\text{SrSn})^{2-}$ et $(\text{Sr}_2\text{O})^{2+}$ dans la direction (001). Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3 pour l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$, du fait de cette alternance de plans chargés et de la discontinuité de charge à l'interface avec le vide, nous pouvons nous attendre à voir apparaître des reconstructions électroniques ou atomiques de surface. L'impact de ces reconstructions sur les propriétés des états de surface n'avait pas encore été étudié en détails. En conséquence, nous avons effectué des calculs *ab initio* pour essayer de déterminer quelles terminaisons des surfaces (001) peuvent être les plus stables et quelles sont les propriétés qui leurs sont associées [Arras 2021].

Nous avons identifié plusieurs terminaisons de surface qui pourraient être stabilisées en fonction des conditions de croissance. Les surfaces de terminaison SrSn et $\text{SrSn}_{0.5}$ apparaissent comme étant énergétiquement les plus stables pour des conditions de croissance permettant la formation de Sr_3SnO . Du fait des faibles énergies de surface qui les séparent, d'autres terminaisons (Sr_2O et $\text{Sr}_2\text{O}_{1.5}$) restent tout de même probables. Nous avons calculé que des reconstructions (2×1) sont énergétiquement plus stables que des reconstructions $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$.

Dans notre étude, nous avons détaillé les propriétés électroniques de ces quatre terminaisons. Chacune de ces surfaces présente des états électroniques dans la bande interdite, avec une forte contribution de la surface près des points de haute symétrie M et X , ce qui confirmerait la capacité de ce matériau à former un isolant topologique d'ordre plus élevé. Ces états croisent le niveau de Fermi et sont fortement localisés à la surface (voir figure 6.2(a)), formant un gaz bidimensionnel d'électrons. Les reconstructions électroniques ou atomiques favorisant les transferts d'électrons à la surface induisent la présence d'états hybridés Sn-p et Sr-d, alors que le transfert de trous implique que seul des états de caractère purement Sn-p croisent le niveau de Fermi, et sont de fait plus délocalisés perpendiculairement à la surface (*i.e.* présentent une extension plus grande du gaz 2D d'électrons dans la couche).

Nous avons ensuite trouvé que dans le cas d'une surface parfaite de terminaison Sr_2O , un ordre ferromagnétique peut se stabiliser en raison de l'occupation des orbitales 4d des atomes de Sr. Du fait de la faible localisation des orbitales 4d, les moments magnétiques de spin par atome ont été calculés comme étant presque nuls. Cet ordre magnétique ne semble de fait pas robuste et nous avons montré que la présence de défauts peut suffire à le faire disparaître. La différence d'énergie entre l'état magnétique et non magnétique a été calculée égale à $-0.43 \text{ eV}/a_0^2$.

En considérant une structure asymétrique, nous avons aussi calculé que des levées de dégénérescence en spin des états de surface apparaissent, comme le montre la texture de spin représentée dans la figure 6.2(b). Ces levées de dégénérescence ont été caractérisées en effectuant une régression de la différence d'énergie entre les deux bandes de spins différents, suivant le polynôme $\Delta E_{\pm}(k) = a \cdot k + b \cdot k^3$. Les coefficients a et b calculés sont donnés dans le tableau 6.1. Il est intéressant de noter que ces levées de dégénérescence sont particulièrement visibles au voisinage du point M, de petit groupe C_{4v} , où le coefficient a correspond au paramètre Rashba multiplié par un facteur 2 : $a = 2\alpha_R$. Sr_3SnO pourrait donc être ajouté la liste des candidats potentiels pour réaliser des dispositifs de conversion spin-charge.

TABLE 6.1 – Masses effectives m^* et paramètres de séparation des spins a et b , calculés pour les bandes d'énergie E , les plus proches du niveau de Fermi E_F aux points X et M .

Direction	$E - E_F$ (eV)	m^* (m_0)	a (eV Å)	b (eV Å ³)
Terminaison Sr ₂ O				
X $\rightarrow$ Γ	0.042	-0.54	0.10	-2.2
X $\rightarrow$ M	0.042	1.34	0.16	-1.6
M $\rightarrow$ X	0.606	-0.23	0.07	0
M $\rightarrow$ Γ	0.606	-0.33	0.08	-0.33
Terminaison SrSn				
X $\rightarrow$ Γ	-0.077	4.04	0.04	0.47
X $\rightarrow$ M	-0.077	-2.03	0.21	-1.68
M $\rightarrow$ X	0.204	-0.69	0.05	-1.42
M $\rightarrow$ Γ	0.204	-0.88	0.05	-2.48

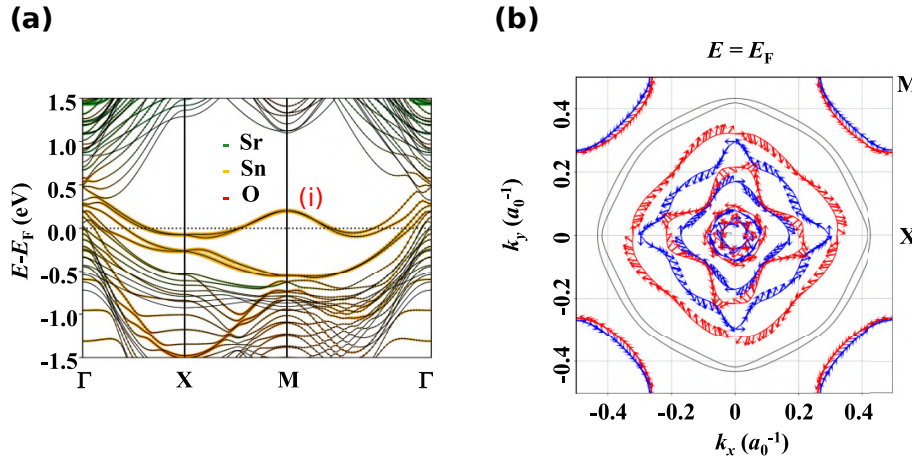


FIGURE 6.2 – (a) Structure de bandes d'une surface de Sr₃SnO (001) de terminaison SrSn, projetée sur les atomes de Sr (vert), Sn (orange) et O (rouge) de surface. L'état (i) correspond à l'état de surface. (b) Isoénergie projetée dans la zone de Brillouin 2D, avec la texture de spin associée. Les couleurs bleue et rouge aident à distinguer les bandes scindées par la perturbation spin-orbite et de moments de spin opposés. Les lignes grises représentent les bandes n'appartenant pas à la surface. [Arras 2021]

Un résumé plus détaillé des résultats obtenus a été publié dans le journal Phys. Rev. B en 2021 [Arras 2021].

6.2 Effets spin-orbite dans les cristaux massifs

Dans le cadre de notre collaboration avec le groupe de Laurent Bellaïche, nous avons effectué une série d'études sur les effets spin-orbite de type Rashba dans des composés massifs. Les travaux décrits dans le chapitre 4 ont été menés dans le cadre de discussions assez larges, qui nous ont permis d'être associés aux deux études supplémentaires mentionnées dans cette section.

6.2.1 Large levée de dégénérescence due au degré de liberté dans le matériau ferroélectrique LaWN₃

Dans cette étude, menée par H. Zhao [Zhao 2020a], il a été montré que le matériau ferroélectrique LaWN₃, de groupe d'espace $R3c$ (n° 161), présente des levées de dégénérescence en spin des bandes de conduction, dont les valeurs peuvent atteindre 2.7 eV.Å.

La structure de bandes de LaWN₃ est présentée dans la figure 6.3(a). LaWN₃ possède d'après le calcul une largeur de bande interdite de 0.85 eV, avec une polarisation électrique de 61.5 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sans le couplage spin-orbite, les bandes de conduction sont dégénérées 4 fois aux points L et Γ : 2 fois pour les spins et deux fois pour les orbitales (figures 6.3(a) et (b)). En incluant la perturbation spin-orbite, la dégénérescence des orbitales se lève aux points L et Γ , tandis que celle des spins ne se lève que suivant les directions de haute-symétrie hors de ces points,

laissant apparaître des dispersions en $\mathbf{k}$ de ces levées de dégénérescence de l'ordre de 0.08-0.13 eV.Å près du point Γ et de 1.6-2.7 eV.Å près du point L (figure 6.3(a)).

L'origine de la force du couplage spin-orbite provient de l'interaction des deux bandes dégénérées en L et en Γ (figure 6.3(c)). En particulier, un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ à 4 bandes, contenant les degrés de liberté du spin et les degrés de liberté des orbitales, est nécessaire pour correctement décrire les couplages spin-orbite près des points de haute symétrie L et Γ , comme le montrent les figures 6.3(d) à (g), qui présentent une comparaison entre un modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ à 4 et 2 bandes près de ces points.

Finalement, il a été montré que l'énergie de la bande au point L peut être abaissée de 0.25 eV en appliquant une contrainte épitaxiale de 3 %.

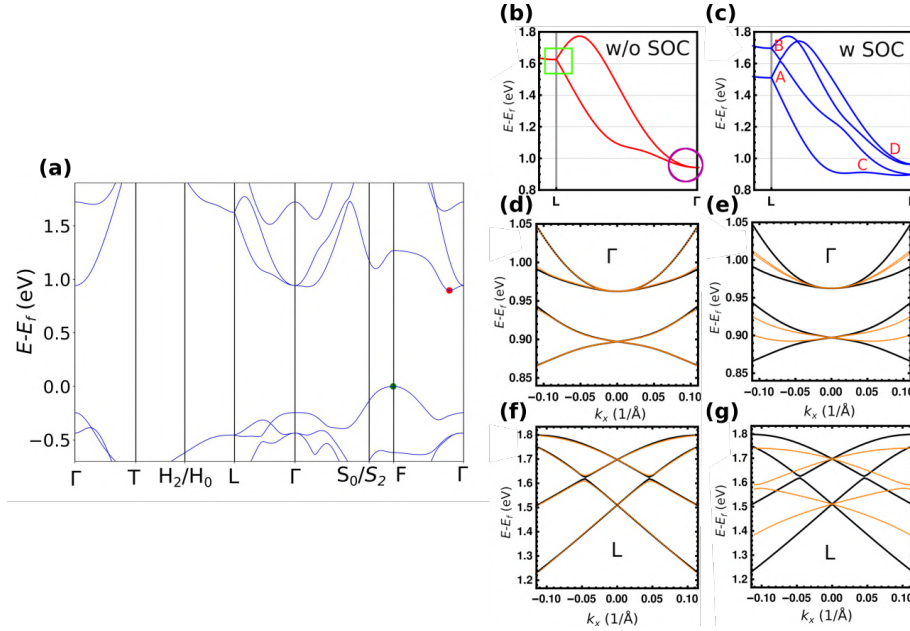


FIGURE 6.3 – (a) Structure de bandes de LaWN_3 . (b) et (c) Bandes de conduction du système dans la direction $L \rightarrow \Gamma$ respectivement avec et sans spin-orbite. (d) et (f) Bandes de conduction respectivement près des points Γ et L . Les courbes noires représentent les résultats DFT, tandis que les courbes oranges correspondent au modèle à 4 bandes. (e) et (g) Bandes de conduction respectivement près des points Γ et L . Les courbes noires représentent les résultats DFT, tandis que les courbes oranges correspondent au modèle à 2 bandes. [Zhao 2020a]

Les résultats de cette étude sont résumés en détail dans l'article [Zhao 2020a].

6.2.2 Levée de dégénérescence purement cubique avec une texture de spin persistant

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que la plupart des couplages spin-orbite dans les cristaux non-magnétiques provoquent une levée de dégénérescence en spin linéaire et cubique, qui peut être majoritairement linéaire ou majoritairement cubique en fonction de la valeur des coefficients spin-orbite. Nous avons également vu dans la section 1.2.3 que l'effet Dresselhaus cubique, apparaissant dans les systèmes de groupe d'espace $F43m$, présente uniquement une levée de dégénérescence cubique en $\mathbf{k}$.

Concernant les textures de spin, il a été discuté que deux cas de figures pouvaient mener à une texture de spin persistant : 1) soit certains coefficients spin-orbite se compensent mutuellement, ne laissant que des coefficients non-nuls pour les termes d'interaction alignant les spins suivant une direction donnée [Tao 2018], 2) soit les seuls coefficients permis par les opérations de symétrie forcent automatiquement un alignement parallèle des spins [Tao 2018]. Dans le premier cas, la texture de spin persistant sera fortement dépendante du système, et notamment des effets de contrainte ; dans le second cas, la texture sera robuste tant que le groupe d'espace reste inchangé.

De ces différents constats, il apparaît naturel de se poser la question de savoir s'il existe des groupes d'espace dont les symétries imposeraient des levées de dégénérescence purement cubiques, et si des textures de spin persistant pourraient leur être associées. Le but de l'étude a justement été de tenter de répondre à cette question [Zhao 2020b].

Il a été montré que des levées de dégénérescence purement cubiques en $\mathbf{k}$ et forcées par la symétrie, c'est à dire sans aucun terme linéaire possible en $\mathbf{k}$, sont permises dans des systèmes de groupes ponctuels $\bar{6}$ (C_{3h}) et $\bar{6}m2$ (D_{3h}). Ces levées de dégénérescence entraînent des textures de spin persistant (voir figure 6.4 (i)), avec des moments de spin orientés dans la direction de l'axe de symétrie de plus grand ordre (C_6) et dont la forme dépend de deux

	Ge ₃ Pb ₅ O ₁₁	Pb ₇ Br ₂ F ₁₂	Pb ₇ Cl ₂ F ₁₂
E ₀ (eV)	2.13	3.76	3.98
ξ (eV.Å ³)	-5.24	-2.92	1.75
λ (eV.Å ³)	-3.43	-5.04	8.65

TABLE 6.2 – Position en énergie E_0 de la bande de conduction et des paramètres spin-orbite ξ et λ calculés près du point de haute symétrie Γ pour différents composés [Zhao 2020b].

paramètres ξ et λ (analogues aux paramètres cubiques Rashba $\alpha_R^{(3)}$ et Dresselhaus $\alpha_D^{(3)}$). L'Hamiltonien spin-orbite correspondant est de la forme :

$$H_{SOC}(k_x, k_y, k_z) = \xi k_x (k_x^2 - 3k_y^2) \cdot \sigma_z + \lambda k_y (3k_x^2 - k_y^2) \cdot \sigma_z \quad (6.1)$$

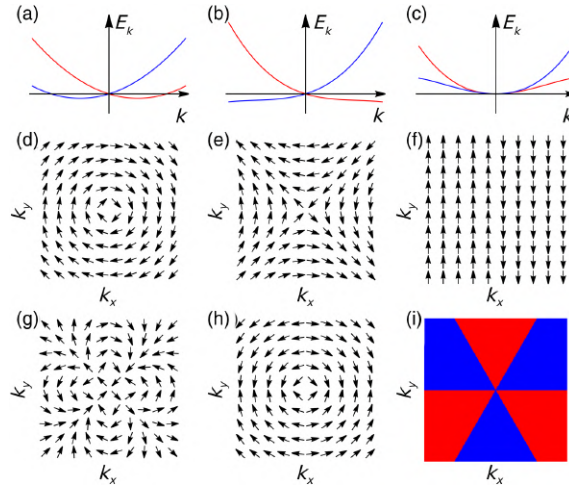


FIGURE 6.4 – Schémas de structures de bandes et textures de spin dues à des levées de dégénérescence linéaires et/ou cubiques. Les panneaux (a) à (c) décrivent la variation en énergie E_k des bandes en fonction de k pour des couplages spin-orbite (a) linéaire $E_k = \alpha k^2 \pm \lambda k$, (b) linéaire et cubique $E_k = \alpha k^2 \pm \lambda k \pm \eta k^3$ et (c) cubique $E_k = \alpha k^2 \pm \eta k^3$, les différentes couleurs représentent les deux états de spin. Les panneaux (d) à (f) représentent les textures de spin pour (d) un effet Bychkov-Rashba, (e) un effet Dresselhaus linéaire et (g) un effet Bychkov-Rashba et Dresselhaus linéaire avec des coefficients $\alpha_R = \pm \alpha_D$. Les panneaux suivants représentent les couplages cubiques en $\mathbf{k}$, avec (g) un effet Rashba cubique, (h) un effet Dresselhaus, tandis que le panneau (i) représente la texture de spin correspondant à l'équation 6.1, obtenue pour les systèmes adoptant un groupe ponctuel $\bar{6}$ (C_{3h}) ou $\bar{6}m2$. les couleurs rouge et bleue correspondent à des moments de spin opposés dans la direction z . [Zhao 2020b]

Des exemples de composés à base de plomb, tels que Ge₃Pb₅O₁₁, Pb₇Br₂F₁₂ ou Pb₇Cl₂F₁₂, et présentant le groupe ponctuel $\bar{6}$ ou $\bar{6}m2$ au point de haute symétrie Γ ont été proposés et étudiés dans cette étude. Les valeurs de leurs coefficients spin-orbite sont données dans le tableau 6.2.

L'ensemble de ces résultats est décrit plus en détail dans l'article [Zhao 2020b].

6.3 Interfaces métal/oxyde : Formation de barrières Schottky à l'interface Fe/SrTiO₃(001)

L'association d'un métal et d'un isolant ou semi-conducteur est centrale dans la réalisation de dispositifs pour l'électronique tels que les condensateurs et les diodes Schottky, constituants de bases des mémoires DRAM ou des transistors MOSFET. L'étude de ces interfaces est alors cruciale afin d'utiliser ces matériaux dans des dispositifs de plus en plus performants.

L'étude de l'interface Fe/SrTiO₃(001) a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Philippe Schieffer. Préalablement à notre étude numérique, Catrou *et al.* ont étudié expérimentalement des interfaces Fe/SrTiO₃(001). Leurs échantillons présentaient majoritairement une terminaison de TiO₂, avec une proportion de 10 à 20 % de terminaison SrO. Les auteurs de cette publication ont montré qu'en dessous de 10 monocouches de fer déposées sur SrTiO₃, le minimum de la bande de conduction (CBM) se situe sous le niveau de Fermi, ce qui

correspond à une métallisation de la couche de SrTiO₃ (soit un régime ohmique), alors qu'au delà de 15 monocouches de fer, une hauteur de barrière de Schottky (SBH) de l'ordre de 0.05 ± 0.07 eV est formée. Ces résultats expérimentaux ne semblaient pas être directement comparables avec les calculs théoriques réalisés pour l'interface Co/SrTiO₃, qui prédisent une SBH de 1.3 (1.0) eV pour une interface de terminaison TiO₂ (SrO) [Mrovec 2009]. L'hypothèse que la SBH puisse être réduite par la présence de lacunes d'oxygène a alors été avancée par Catrou *et al.* afin d'expliquer ces différences. Dans notre étude, nous avons tenté de vérifier cette hypothèse à l'aide de calculs numériques [Arras 2020b].

Nous avons effectué des calculs DFT+*U* afin d'étudier différentes configurations possibles de l'interface Fe/SrTiO₃(001) et afin d'essayer de définir quels sont les paramètres clés qui permettent d'expliquer les faibles mesures de hauteurs de barrière de Schottky de type n [Catrou 2018].

Il a d'abord été montré que la terminaison d'interface, Fe/TiO₂ ou Fe/SrO pour des interfaces parfaites, est le facteur qui semble être le plus important pour expliquer les observations expérimentales. Nous avons en effet calculé une SBH proche de 1.2 eV pour une interface parfaite de terminaison Fe/TiO₂, alors qu'une interface Fe/SrO aboutit au calcul d'une SBH quasiment nulle.

Pour une interface de terminaison TiO₂, la présence de lacunes d'oxygène peut aussi altérer la barrière de Schottky, mais dans des proportions moindres, les modifications étant limitées par la localisation spatiale des lacunes. Il a en effet été trouvé que la création d'une lacune d'oxygène est énergiquement plus stable dans le plan de TiO₂ de l'interface (voir figure 6.5(a)), et que dans ce cas précis, elle ne modifie pas du tout la valeur de la SBH. Uniquement dans le cas où les lacunes sont localisées dans des plans plus éloignés de l'interface, il est possible d'observer une réduction de la SBH en raison de la localisation d'une partie des charges au voisinage de la lacune (entraînant une distorsion de la maille et la formation d'états de défauts dans la bande interdite, voir figure 6.5(b)).

De plus, il a été prouvé dans cette article, que l'oxydation de la première couche de fer au contact de l'interface améliorerait cette valeur.

La suppression des lacunes d'oxygène par des processus de recuit, ou en effectuant la croissance dans un environnement riche en oxygène devrait donc aider à conserver de hautes valeurs de SBH. Un bon contrôle de la terminaison d'interface reste le point primordial.

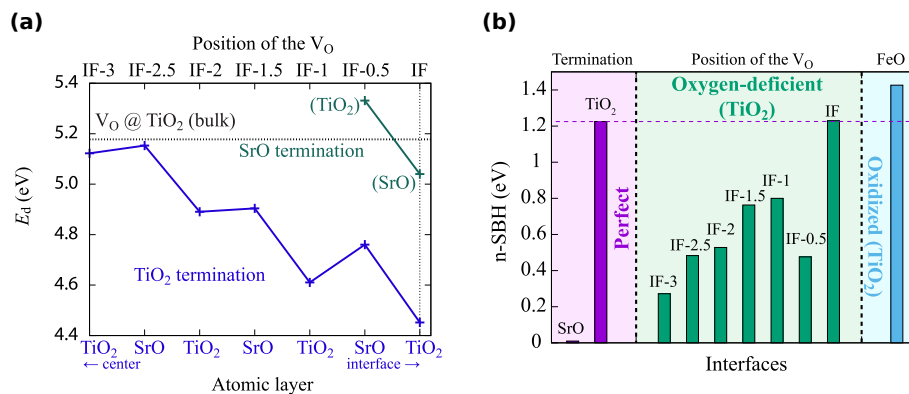


FIGURE 6.5 – (a) Énergie de formation des lacunes d'oxygène en fonction de leur position par rapport à l'interface de terminaison TiO₂ (bleue) et SrO (verte). La ligne noire en pointillés correspond à l'énergie de formation (5.18 eV) d'une lacune d'oxygène dans une supercellule $2 \times 2 \times 5$, avec la lacune située sur un plan de TiO₂ (001). (b) Résumé des différentes hauteurs de barrière de Schottky (SBH) de type n, calculées pour les interfaces parfaites de terminaison SrO ou TiO₂ (gauche), avec une lacune d'oxygène située à IF-*i* plans de l'interface (centre) ou avec une monocouche oxydée de fer (droite). [Arras 2020a]

Pour plus de détails sur ces résultats, le lecteur peut se référer à l'article que nous avons publié en 2020 dans Phys. Rev. B [Arras 2020a]. Bien que cette étude n'a pas donné lieu à l'étude de phénomènes physiques associés à l'interaction spin-orbite, elle est liée à ce sujet de thèse par plusieurs aspects. Tout d'abord, cette interface met en jeu l'oxyde SrTiO₃ que nous avons évoqué plusieurs fois au cours de ce manuscrit, et notamment dans le chapitre 3. Ensuite, les études des interfaces métal / oxyde isolant sont apparues intéressantes à la fin du chapitre précédent. Finalement, le rôle des défauts, peu évoqué jusqu'à présent dans nos calculs, est un paramètre important à prendre en compte pour comparer les résultats numériques avec des mesures expérimentales sur des systèmes réels. Comme décrit dans l'annexe de notre article [Arras 2020a], la présence de lacunes d'oxygène dans SrTiO₃ et/ou l'oxydation de la couche métallique à l'interface, en plus de modifier les hauteurs de barrières de Schottky, peut aussi affecter les propriétés magnétiques de la couche adjacente et, même si nous ne l'avons pas étudié, pourrait modifier l'anisotropie magnétique de la couche de Fe [Hallal 2013, Dieny 2017].

Conclusion

Les travaux numériques réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans la recherche et la compréhension de matériaux aux couplages spin-orbite adaptés aux applications en spinorbitronique.

Pour approfondir nos connaissances sur ces propriétés, nous avons choisi de nous focaliser sur des éléments de la famille des oxydes de métaux de transition, matériaux déjà connus pour présenter une large variété de propriétés physiques. Trois types de systèmes ont été retenus et comparés pour cette étude :

1. *une interface entre deux oxydes*, comme siège d'un gaz bidimensionnel d'électrons, avec, à titre d'exemple, l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ [Rubi 2020], qui, fortement étudiée depuis 2004, reste la plus emblématique ;
2. *un matériau massif ferroélectrique*, avec encore une fois, le choix d'un véritable cas d'école dans cette famille de matériaux, à savoir PbTiO_3 ; ces travaux ont permis la publication de deux articles [Arras 2019, Gosteau 2021].
3. *l'interface métal/oxyde ferroélectrique* $\text{Pb}/\text{HfO}_2(111)$.

Ces trois systèmes ont été étudiés à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permettent à la fois d'optimiser les structures atomiques et d'extraire divers paramètres clés pour analyser entre autre les distorsions structurales dans la maille, mais aussi de calculer avec plus ou moins de précision la structure électronique des matériaux, tout en incluant l'effet de l'interaction spin-orbite. Dans certains cas, ces calculs ont été complétés par des modèles de liaisons fortes ou des hamiltoniens modèles basés sur la théorie des invariants, les premiers afin de déterminer plus facilement les interactions dominantes entre orbitales atomiques dans les effets spin-orbite, et les seconds afin d'analyser la forme des couplages spin-orbite (ou des textures de spin) à partir d'arguments de symétrie.

Résumé et comparaison des propriétés spin-orbite des systèmes étudiés

Afin de comparer les couplages spin-orbite dans les systèmes étudiés, nous nous aiderons du tableau 6.3, qui présente les principales caractéristiques de ces couplages.

Tout d'abord, nous avons étudié *l'interface conductrice* $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ [Rubi 2020]. Nous avons déterminé une densité de charge de l'ordre de $1.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, correspondant au gaz 2D d'électrons pour une épaisseur de couche de LaAlO_3 de 5 formules unités. Les électrons localisés proches de l'interface occupent majoritairement les orbitales d_{xy} des atomes de titane. Pour ces bandes, l'interaction spin-orbite induit des levées de dégénérescence en spin de type Bychkov-Rashba linéaire en k , dont l'amplitude est de l'ordre de 7 meV.Å et 4 meV.Å pour les deux bandes de conduction les plus basses en énergie. De plus, conformément à la littérature, nous avons trouvé que la levée de dégénérescence en spin la plus importante se situe au niveau de l'anticroisement entre les bandes de caractère d_{xy} et $d_{yz/zx}$, où l'interaction entre ces deux bandes est la plus importante. Dans ces zones, la différence d'énergie entre les deux états de spin est de l'ordre de 3 meV pour la bande de caractère d_{xy} la plus basse en énergie (notée $1d_{xy}$), alors qu'elle est près de deux fois supérieure (7 meV) pour la seconde bande, $2d_{xy}$; cette différence notable d'énergie semble s'expliquer par la différence de localisation des électrons correspondant aux bandes $1d_{xy}$, localisées à l'interface et aux bandes $2d_{xy}$ localisées en profondeur de la couche de STO, ce qui pourrait permettre une plus forte interaction avec les bandes de caractère $d_{yz/zx}$, associées à des charges délocalisées sur plusieurs plans atomiques en profondeur.

Par la suite, nous avons modélisé l'effet d'une tension de grille perpendiculaire à l'interface et nous avons montré une augmentation / diminution de la densité de charge en fonction du signe de la tension appliquée, qui entraîne un décalage en énergie non-rigide des bandes de caractère d_{xy} et $d_{yz/zx}$ par rapport au niveau de Fermi. Nous avons aussi montré que les couplages spin-orbite ne sont que faiblement impactés par le champ électrique appliqué, qui reste négligeable par rapport au champ électrique interne du système. Les variations des propriétés dues à l'interaction spin-orbite mesurées expérimentalement sont donc plus probablement à attribuer à des variations du niveau de Fermi, ce qui implique que les contributions aux effets spin-orbite mesurés puissent provenir d'un nombre différent de bandes ou pour des vecteurs d'onde k plus ou moins proches de points d'anticroisement.

Les effets de contrainte mécanique dans le plan de l'interface, pouvant résulter d'une croissance épitaxiale, peuvent se traduire par une augmentation (diminution) des paramètres spin-orbite des bandes d_{xy} pour une contrainte en compression (tension). Un comportement inverse a été calculé quant à la variation de la différence d'énergie au point d'anticroisement des bandes. Nous n'arrivons pas encore à comprendre l'origine de ces variations, mais nous espérons qu'une étude avec un modèle de liaisons fortes pourra aider à lever certaines interrogations.

L'étude des effets spin-orbite à l'interface LAO/STO s'est avérée compliquée, principalement du fait du choix complexe de la meilleure géométrie pour modéliser l'hétérostructure, mais aussi du fait de la taille des systèmes étudiés, comportant un trop grand nombre d'atomes.

Dans sa structure d'équilibre, l'oxyde ferroélectrique $PbTiO_3$ [Arras 2019, Gosteau 2021] cristallise dans une structure quadratique de groupe d'espace $P4mm$, avec une polarisation électrique calculée de $91 \mu C.cm^{-2}$. Nos calculs ont montré, au point de haute symétrie Z, des couplages spin-orbite relativement importants sur les états p_z des atomes de plomb et les bandes d_{xy} des atomes de titane, l'hamiltonien spin-orbite décrivant ces couplages présente un terme dominant de type Rashba linéaire (avec un paramètre $\alpha_R = 0.15 \text{ eV.Å}$) pour ces premiers et un caractère anisotrope et cubique en $\mathbf{k}$ (avec un paramètre de 3.9 eV.Å^3) pour les seconds.

L'utilisation d'un modèle de liaisons fortes nous a permis de démontrer que l'interaction entre les orbitales p des atomes de plomb et d des atomes de titane est essentielle à l'apparition des effets spin-orbite sur les bandes d_{xy} . Ces couplages spin-orbite semblent être plus importants que ceux calculés sur les états d_{xy} à l'interface de LAO/STO, comme le montre le tableau comparatif 6.3. De ces résultats, nous pouvons donc conclure que la polarisation électrique n'est pas suffisante pour obtenir des effets spin-orbite sur les bandes d_{xy} des atomes de Ti, mais que la présence d'un atome lourd est primordiale. En comparant avec l'interface LAO/STO, nous pouvons nous rendre compte qu'une étude plus approfondie serait nécessaire afin d'expliquer pourquoi le couplage spin-orbite est linéaire en $\mathbf{k}$ dans STO, alors qu'il est principalement cubique dans PTO.

Nous avons montré qu'une contrainte biaxiale en compression sur PTO ($\eta < 0\%$) conserve le groupe d'espace $P4mm$ de la structure d'équilibre et provoque une augmentation de la polarisation électrique, liée à l'augmentation du ratio c/a . Tout comme dans STO, l'intensité des couplages spin-orbite s'intensifie sur les états d_{xy} du titane avec une contrainte en compression. Nos calculs montrent au contraire une diminution du paramètre Rashba linéaire des bandes p_z des atomes de plomb, en raison de l'augmentation de la différence d'énergie de ces bandes avec les bandes p_x et p_y .

Appliquer une contrainte en tension dans le plan ($\eta > 0\%$) provoque plusieurs transitions de phase cristallographique dans PTO, en raison de la rotation de la polarisation électrique. Ces changements dans la structure atomique ont des effets sur les couplages spin-orbite : en plus de modifier la valeur de certains paramètres spin-orbite, comme dans le cas de la contrainte en compression, ils peuvent induire de nouvelles levées de dégénérescence et changer la forme des textures de spin. Ainsi, pour une contrainte $\eta < 1\%$, la polarisation électrique est toujours suivant la direction hors-plan [001], garantissant un groupe d'espace $P4mm$. Pour une contrainte $1 < \eta < 2.5\%$, on obtient une phase Cm avec la polarisation électrique tournant dans un plan (110), pour s'aligner avec la direction [110] (groupe d'espace $Amm2$) lorsque la contrainte est au dessus de 2.5% .

Une fois le système dans la phase $Amm2$, nous avons montré qu'il est possible d'avoir une texture de spin persistant associée aux bandes de caractère d_{yz-zx} , peu importe la valeur de la contrainte et avec des levées de dégénérescences en spin majoritairement linéaires et anisotropes de coefficient variant de 0.4 eV.Å pour $\eta = 2.5$ à 1.2 eV.Å lorsque la bande d_{yz-zx} croise la bande d_{xy} pour $\eta = 3.8 \%$. Grâce au modèle de liaisons fortes, nous avons vu que les interactions entre ces bandes d et les orbitales p du plomb sont importantes pour l'obtention de coefficients spin-orbite élevés.

Ainsi, $PbTiO_3$ pourrait être un matériau intéressant pour des applications spinorbitroniques. Il est cependant à noter que ce matériau présente tout de même un certain nombre de désavantages. A cause de sa largeur de bande interdite importante et de la difficulté à trouver des métaux ayant les caractéristiques nécessaires pour adresser les bandes de conduction du système, PTO pourrait être compliqué à utiliser dans des applications à base de conversion spin-charge. Néanmoins, grâce à ses propriétés ferroélectriques, il pourrait être utilisé en tant que barrière isolante dans des jonctions tunnel magnétiques, où la barrière isolante ferroélectrique permet d'analyser, via les couplages spin-orbite et l'orientation de la polarisation électrique, le moment magnétique d'un spin injecté par une couche ferromagnétique adjacente [Gould 2004, Tao 2021].

Finalement, nous avons présenté des résultats préliminaires des effets de couplage spin-orbite à l'interface métal/oxyde Pb/HfO_2 . L'oxyde HfO_2 présente des phases ferroélectriques stables lorsque le système est en couche mince, qui sont soit rhomboédrale $R3m$ ou orthorhombique $Pca2_1$. En interfaçant une couche mince de HfO_2 avec un métal lourd, on pourrait imaginer contrôler les couplages spin-orbite élevés du métal via la polarisation électrique de HfO_2 , ce qui pourrait mener à des dispositifs spinorbitroniques de taille réduite.

Nous avons commencé par étudier les couplages spin-orbite apparaissant sur les phases ferroélectriques d'un cristal massif de HfO_2 , puis nous avons étudié ce même matériau en couche mince. Nos résultats ont montré que

des couplages spin-orbite importants sont obtenus lorsque le système adopte une phase $Pca2_1$, avec des coefficients spin-orbite linéaires de l'ordre de 0.6 eV.Å pour le cristal massif et de 0.1-0.2 eV.Å pour des couches minces, tandis que lorsque HfO_2 est dans la phase $R3m$, on trouve des levées de dégénérescence 10 fois plus faibles de l'ordre de 0.06 eV.Å que ce soit dans le cristal massif ou en couche mince.

Nous avons par la suite montré que lorsque une couche de plomb est déposée sur un substrat de HfO_2 en couche mince, les états conducteurs p du plomb acquièrent des levées de dégénérescence en spin importantes allant de 0.1 à 0.4 eV.Å en fonction de l'épaisseur de la couche de plomb, ce qui correspond au même ordre de grandeur que la levée de dégénérescence des orbitales p_z des atomes de plomb dans PTO (voir tableau 6.3).

Nos résultats préliminaires sur l'interface Pb/HfO_2 montrent que ce système pourrait être un candidat intéressant pour des applications spinorbitroniques. En particulier, si plusieurs états de polarisation électrique peuvent être stabilisés en surface de HfO_2 , rendant possible le contrôle des taux de conversions spin-charge de manière non-volatile.

Les matériaux principalement étudiés dans cette thèse semblent donc être prometteurs pour diverses applications spinorbitroniques et nous avons essayé de décrire et comprendre au mieux leurs propriétés. Afin de confirmer cet intérêt, nous avons d'ores et déjà proposé plusieurs pistes tout au long de ce manuscrit afin d'approfondir nos études ; nous en proposons une synthèse dans la section suivante.

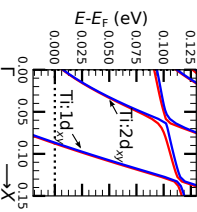
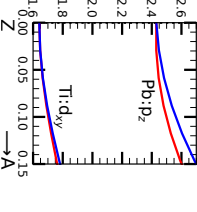
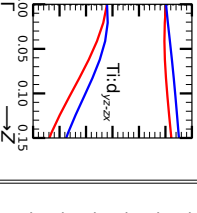
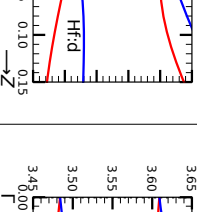
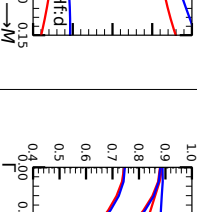
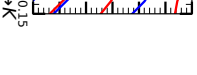
	(LaAlO ₃) _{m=5} /(SrTiO ₃) _{n=20}	PbTiO ₃			HfO ₂						
		<i>P4mm</i>	<i>Amm2</i> (<i>η</i> = 2.5%)	Massif (<i>Pca2₁</i>)	Couche mince (<i>Pca2₁</i>)	Interface avec Pb (<i>R3m</i>)					
Info Système	<i>n_c</i> = 1.9 × 10 ¹⁴ cm ⁻²	<i>P</i> = 91 μC.cm ⁻² [001] <i>E_g</i> = 1.65 eV	<i>P</i> = 75 μC.cm ⁻² [110] <i>E_g</i> = 1.84 eV TSP pour d _{yz-zx}	<i>P</i> = 58 μC.cm ⁻² [001] <i>E_g</i> = 4.4 eV	<i>P</i> = ? <i>E_g</i> = 3.5 eV	<i>P</i> = ?					
Structure de bandes											
états électroniques	Ti :1d _{xy}	Ti :2d _{xy}	Ti :d _{xy}	Pb :p _z	Ti :d _{yz-zx}	Hf :d	Hf :d	Pb :i			
SOC	lin (eV.Å)	0.014	0.006	0	0.3	0.4	0.6	0.1	0.4		
	(<i>α_R</i> = 0.007)	(<i>α_R</i> = 0.003)									
	cub (eV.Å ³)	0	0	3.9	0	0.4	0	0	15		
	<i>k</i> = 0.06 Å ⁻¹ <i>k</i> = 0.12 Å ⁻¹ <i>k</i> = 0.18 Å ⁻¹	0.8 1.7 2.5	0.3 0.7 1.1	0.8 6.7 23	18 36 54	24 48 72	36 72 108	6 12 18	27 73 159		
ΔSOC(<i>k</i>) (meV)	croisement	3	7	-	-	-	-	-	-		
Variation SOC	Tension de grille	Faible variation			-			-			
	Compression	Augmentation <i>α_R</i> Diminution ΔSOC _{croisement}	Augmentation	Diminution	-	Perspective					
	Tension	Diminution <i>α_R</i> Augmentation ΔSOC _{croisement}	Diminution	Augmentation	Augmentation jusqu'au croisement avec les d _{xy} (<i>a_{max}</i> ⁽¹⁾ = 1.2 eV.Å)	Perspective					

TABLE 6.3 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus au cours de cette thèse, portant sur l'étude des couplages spin-orbite de trois oxydes de métaux de transition : l'interface LaAlO₃/SrTiO₃ (LaO/STO), l'oxyde ferroélectrique PbTiO₃ (PTO) dans les phases *P4mm* et *Amm2*, ainsi que les phases ferroélectriques de l'oxyde HfO₂ dans le cristal massif, en couche mince ou interface avec du plomb. Pour chaque système, nous avons indiqué quelques unes de leurs propriétés que ce soit : la densité de charge n_c , la polarisation électrique P et son orientation, la largeur de bande interdite E_g , ou encore la présence de texture de spin persistant (TSP). Nous avons aussi donné les structures de bandes résolues en spin proches des points de haute symétrie étudiés et pour la direction où la levée de dégénérescence en spin est la plus importante ; l'axe des ordonnées représente l'énergie des bandes par rapport au niveau de Fermi (en eV), tandis que l'axe des abscisses correspond à la norme du vecteur d'onde (en Å⁻¹). Pour caractériser les levées de dégénérescence en spin, nous avons fait une régression linéaire et cubique en k de la différence en énergie des deux états de spin $\Delta\text{SOC}(k) = a^{(1)} \cdot k + b^{(3)} \cdot k^3$ pour les états électroniques indiqués sur les structures de bandes. Lorsque nous avons identifié un couplage Rashba, nous avons indiqué la valeur du paramètre α_R correspondant, sinon nous avons donné le coefficient linéaire $a_{max}^{(1)}$ ou cubique en k de la levée de dégénérescence en spin. Afin de faire une comparaison simple entre les différents systèmes, que ce soit avec un couplage linéaire ou cubique en k , nous avons aussi indiqué la différence d'énergie entre deux états de spin $\Delta\text{SOC}(k)$, calculée à partir des coefficients spin-orbite pour quelques points k particuliers. Dans le cadre de LaO/STO, nous avons aussi indiqué la valeur de la levée de dégénérescence en spin $\Delta\text{SOC}_{\text{croisement}}$ au niveau de l'anticroisement des bandes d_{xy} et d_{yz-zx}. Enfin, nous avons aussi indiqué comment évolue les couplages spin-orbite en fonction d'une tension de grille, d'une contrainte biaxiale en compression ou en tension pour quelques systèmes.

Perspectives

A la fin de chaque chapitre, diverses perspectives, spécifiques à chaque étude, ont déjà été présentées. Un certain nombre de ces perspectives apparaissent communes à tous les travaux réalisés :

Nous avons identifié qu'un approfondissement ou une généralisation des méthodes utilisées pour mieux comprendre les *propriétés fondamentales* des systèmes étudiés est nécessaire. L'utilisation plus systématique de modèles types « liaisons fortes » ou l'extension à des calculs basés sur la théorie $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ pourrait permettre de mieux comprendre comment obtenir des couplages spin-orbite importants, en fonction de la composition chimique et de la structure cristallographique du système, ceci afin de pouvoir sélectionner plus efficacement des matériaux adéquats pour une application donnée.

Certaines des perspectives évoquées sont une continuation logique vers l'étude des *propriétés fonctionnelles*, telles que les propriétés de transport, les conversions spin-charge ou les processus *spin-orbit torque*, propriétés plus pertinentes pour juger de la pertinence des systèmes étudiés pour des applications en spinorbitronique.

Finalement, les calculs numériques réalisés devraient permettre autant que possible une description des propriétés physiques de systèmes aux *structures réalistes*, incluant des imperfections, ceci afin de faciliter une *comparaison avec des mesures expérimentales*, prérequis à la validation de nos résultats.

1) Modèle des liaisons fortes

Nous avons vu dans le chapitre 4 que des modèles de liaisons fortes sont particulièrement utiles pour décrire les effets des interactions entre orbitales sur les couplages spin-orbite dans PbTiO_3 . Une application générale de ces modèles pourrait permettre de mieux comprendre l'origine des couplages spin-orbite dans le gaz 2D d'électrons à l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ou aux surfaces et interfaces des couches minces de HfO_2 . Par rapport à des méthodes DFT, les calculs basés « liaisons fortes » ont pour avantage de permettre l'étude de systèmes étendus car ils requièrent beaucoup moins de ressources de calcul. Ces calculs sont également utiles pour calculer avec une meilleure résolution la structure électronique des matériaux, ce qui est indispensable pour des calculs de certaines propriétés de transport.

2) Modèle $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

La méthode des invariants nous a permis de décrire la forme des champs spin-orbite apparaissant dans PTO en considérant uniquement des arguments de symétrie. Cependant, cette méthode simplifiée présente des limites et ne permet pas par exemple d'expliquer pourquoi nous obtenons systématiquement une texture de spin persistant sur les états d_{yz-zx} des atomes de titane dans la phase $Amm2$.

Nous pensons qu'utiliser une méthode de type $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, plus complexe que la méthode des invariants, pourrait permettre de donner plus de détails sur les formes des textures de spin permises par les symétries en fonction de la nature des orbitales. De plus, des modèles $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ prenant en compte l'interaction entre plusieurs états permettraient de compléter les résultats des modèles de liaisons fortes, mais avec des arguments de symétrie.

3) Conversion spin-charge

Afin de savoir si les matériaux étudiés sont effectivement des candidats potentiels pour des applications spinorbitroniques, il serait intéressant de calculer certaines propriétés de transport. Plusieurs travaux dans la littérature ont eu recours à des calculs basés sur des équations semi-classiques de Boltzmann afin de déterminer les taux de conversion spin-charge, *via* un effet Rashba-Edelstein [Vaz 2019, Johansson 2021] ou un effet Hall de spin [Bhowal 2019, Wang 2020]. Ces méthodes ont l'avantage de prendre en compte les contributions de toutes les bandes croisant le niveau de Fermi, sur l'intégralité de la zone de Brillouin. Il est important de noter que ces calculs nécessitent un échantillonnage précis de la zone de Brillouin, qui peut être obtenu par l'utilisation de calculs types liaisons fortes ou à partir des fonctions de Wannier.

4) Effets des reconstructions atomiques aux surfaces/interfaces

Dans les principales études réalisées au cours de cette thèse, nous avons considéré des cristaux, des surfaces et des interfaces parfaites, *i.e.* sans défauts de structure et en particulier sans lacunes d'oxygène, dont la présence serait fortement probable dans des échantillons. Ces défauts pourraient avoir un impact non-négligeable sur les effets spin-orbite, notamment en introduisant des distorsions de la maille ou en dopant électroniquement le matériau. Ainsi, si nous souhaitons faire des comparaisons avec l'expérience, il serait particulièrement intéressant de 1) déterminer la stabilité des défauts potentiels et 2) d'analyser les modifications que ces défauts induisent sur les effets spin-orbite.

5) Comparaison avec l'expérience

Pour une comparaison avec nos résultats numériques, plusieurs méthodes expérimentales pourraient être utilisées pour mesurer les couplages spin-orbite et ainsi, vérifier si ces matériaux sont réellement adaptés pour des applications spinorbitroniques. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer des mesures de magnétorésistance, ARPES, optique par effet Kerr-Faraday ou de conversion spin-charge.

Annexe A

Paramètres de calcul pour l'étude des différents systèmes

A.1 Calculs DFT

Le tableau A.1 présente les paramètres de calcul qui ont été utilisés dans le logiciel VASP pour l'étude des différents systèmes :

1. Interface conductrice $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ (LAO/STO, voir chapitre 3), modélisée à partir :
 - (a) d'une supercellule (SC, voir annexe B).
 - (b) d'une structure symétrique vide/LAO/STO/LAO/vide (Sym, voir chapitre 3)
 - (c) d'une structure asymétrique vide/STO/LAO/vide (Asym, voir chapitre 3 et annexe C)
2. Cristal massif de PbTiO_3 (PTO, voir chapitre 4)
3. oxyde HfO_2 (voir chapitre 5) sous la forme :
 - (a) d'un cristal massif (Massif, voir section 5.2)
 - (b) d'une couche mince seule ou interfacée avec un métal (CM, voir sections 5.3 et 5.4).

Dans ce tableau :

- « E_{xc} » représente la fonctionnelle d'échange et corrélation utilisée.
- « ENCUT » correspond à l'énergie de coupure définie dans l'équation 2.18.
- « Relax Ion » représente un calcul de relaxation atomique.
- « Relax Elec » représente un calcul de relaxation électronique.
- « EDIFF » et « EDIFFG » critères de convergence en énergie pour deux itérations électroniques et ioniques.
- « BZ » correspond à l'échantillonnage de la zone de Brillouin pour des calculs de densité de charge avec et sans couplage spin-orbite (« CHG »), de densité d'états (« DOS »), de structure de bandes (« BS ») ou de texture de spin (« ST »); une notation $i \times i \times i$ correspond à une grille de Monkhorst-Pack [Monkhorst 1976].

A.2 Ajustement des modèles sur le spectre en énergie

Pour tous les systèmes étudiés, la détermination des paramètres spin-orbite a été effectuée en ajustant les modèles sur des points de la zone de Brillouin situés à un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de norme inférieure ou égale à $0.06 \text{ \AA}^{-1}$ du point de haute symétrie étudié.

Afin d'ajuster les différents modèles, nous avons utilisé la méthode « Nelder-Mead » [Nelder 1965] disponible dans la librairie *Scipy* de python.

	LAO/STO			PTO	HfO ₂		
	SC	Sym	Asym		Massif	CM	
E_{xc}	PBESol	PBE	PBE	PBESol	PBESol	PBESol	
ENCUT (eV)	500			750	750		
Relax Ion	EDIFF (eV)	10^{-7}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-5}	
	EDIFFG (eV)	10^{-6}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-4}	
	BZ	$6 \times 6 \times 2$	$6 \times 6 \times 1$	$6 \times 6 \times 1$	$10 \times 10 \times 10$	$4 \times 4 \times 1$	
	EDIFF (eV)	10^{-7}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	
Relax Elec	BZ	CHG	$6 \times 6 \times 2$	$6 \times 6 \times 1$	$6 \times 6 \times 1$	$10 \times 10 \times 10$	$4 \times 4 \times 1$
		DOS	$10 \times 10 \times 4$	-	$6 \times 6 \times 1$	$12 \times 12 \times 12$	$10 \times 10 \times 10$
	BS	40 points par direction de haute symétrie					
		ST	-	-	-	1691 points	-

TABLE A.1 – Paramètres de calcul pour les différents systèmes étudiés.

Annexe B

Étude des interfaces LAO/STO modélisées par une supercellule

La supercellule qui a été utilisée dans cette section est représentée dans la figure B.1, elle est composée de n couches de STO et m couches de LAO et de deux interfaces IF_n et IF_p , respectivement de type n (de terminaison TiO_2/LaO) ou p (SrO/AlO_2).

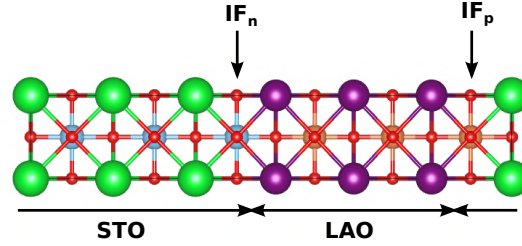


FIGURE B.1 – Structure atomique d'une supercellule LAO/STO.

Nous avons effectué les calculs DFT en utilisant la fonctionnelle PBESol. Nous avons fixé le paramètre de maille dans le plan au paramètre de maille calculé pour STO (3.898 Å) et nous avons optimisé le paramètre de maille hors-plan. Plusieurs épaisseurs de STO et de LAO ont été envisagées ($n = 6 - 8$ et $m = 6 - 7$).

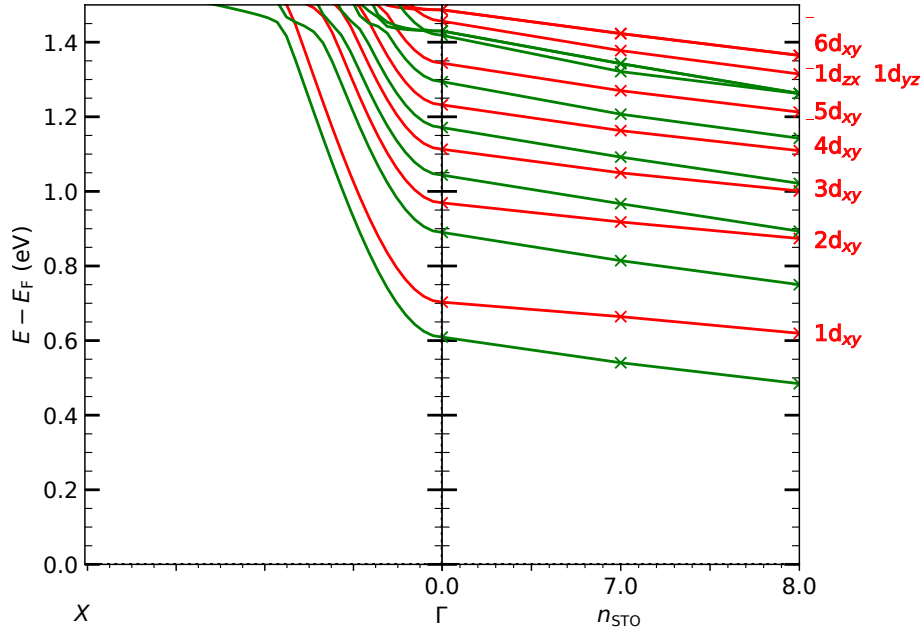


FIGURE B.2 – (a) Structure de bandes dans la direction $X - \Gamma$. (b) Variation de l'énergie de chaque bande en Γ en fonction du nombre de monocouches de STO n_{STO} . Les couleurs rouges et vertes représentent respectivement le système avec $m = 6$ et 7 monocouches de LAO.

La figure B.2 présente la variation en énergie des bandes t_{2g} constituant les bandes de conduction de plus basses énergies en fonction du nombre de couches de STO et de LAO. Nous n'avons observé aucun état conducteur pour les nombres de couches de LAO/STO considérés ($m_{\text{LAO}} < t_c$). Cependant, on observe que la largeur de la bande interdite diminue lorsqu'on augmente l'épaisseur de LAO ou le nombre de couche de STO. En considérant une évolution linéaire de la largeur de bande interdite en fonction du nombre de couche $m = n$ (correspondant à une variation de 0.17 eV par couche de LAO et de STO), nous estimons qu'il est nécessaire d'avoir aux alentours de 10 à 11 couches de STO et de LAO pour obtenir un gaz 2D à l'interface, cette valeur est cohérente avec les travaux de Bristowe *et al.* [Bristowe 2014], qui en faisant varier les épaisseurs de LAO et STO ont obtenu un gaz 2D d'électrons pour une hétérostructure comportant 12 couches de LAO et de STO (calcul en LDA). Certaines études montrent que des états conducteurs peuvent être obtenus pour une épaisseur de couche plus fine (LAO₆/STO₆) [Park 2006] [Yamaguchi 2017]. Cependant dans ces études le paramètre hors-plan est fixé. De plus, dans les travaux de Park *et al.*, un état conducteur est atteint uniquement si la position des atomes est fixe [Park 2006], lorsque les coordonnées des atomes sont optimisées afin de minimiser les forces, Park *et al.* obtiennent une transition métal-isolant. Les travaux de Yamaguchi *et al.* correspondent à des calculs en GGA-PBE en gardant le paramètre de maille de STO expérimental et à volume fixe (correspondant au volume expérimentale) [Yamaguchi 2017], cela engendre un effet de contrainte hydrostatique, qui peut altérer l'épaisseur critique de STO et de LAO pour cette structure.

La figure B.3 présente la projection p_{n_i} des bandes de conduction φ_n sur chacune des monocouches n_i de STO ($p_{n_i} = \sum_{at}^{n_i} |\langle at | \varphi_n \rangle|^2$), elle montre que chacune des bandes de type d_{xy} est localisée sur une monocouche de TiO₂. De plus, plus une bande est basse en énergie plus elle est localisée proche de l'interface de type n . Les bandes de nature d_{yz} ou d_{zx} (dégénérées au point Γ) sont quant à elles délocalisées sur plusieurs plans proches de l'interface de type n . On peut corrélérer ces observations avec les variations en dent de scie du potentiel local représentées sur la figure B.4. En effet, on y observe un gradient du potentiel dans STO avec un potentiel plus haut en énergie (1.88 eV) proche de l'interface de type p et un potentiel plus bas au niveau de l'interface de type n (1.67 eV), ce qui se traduit par un champ électrique E_{STO} interne dans STO de 68 mV.cm⁻¹. Ce potentiel sépare en énergie les bandes d_{xy} des atomes de titane et réduit aussi les interactions des orbitales d_{xy} de deux plans adjacents, permettant de localiser chacune des bandes d_{xy} sur un plan précis de TiO₂. Ainsi les bandes d_{xy} les plus stables sont celles localisées dans les plans de TiO₂ les plus proches de l'interface.

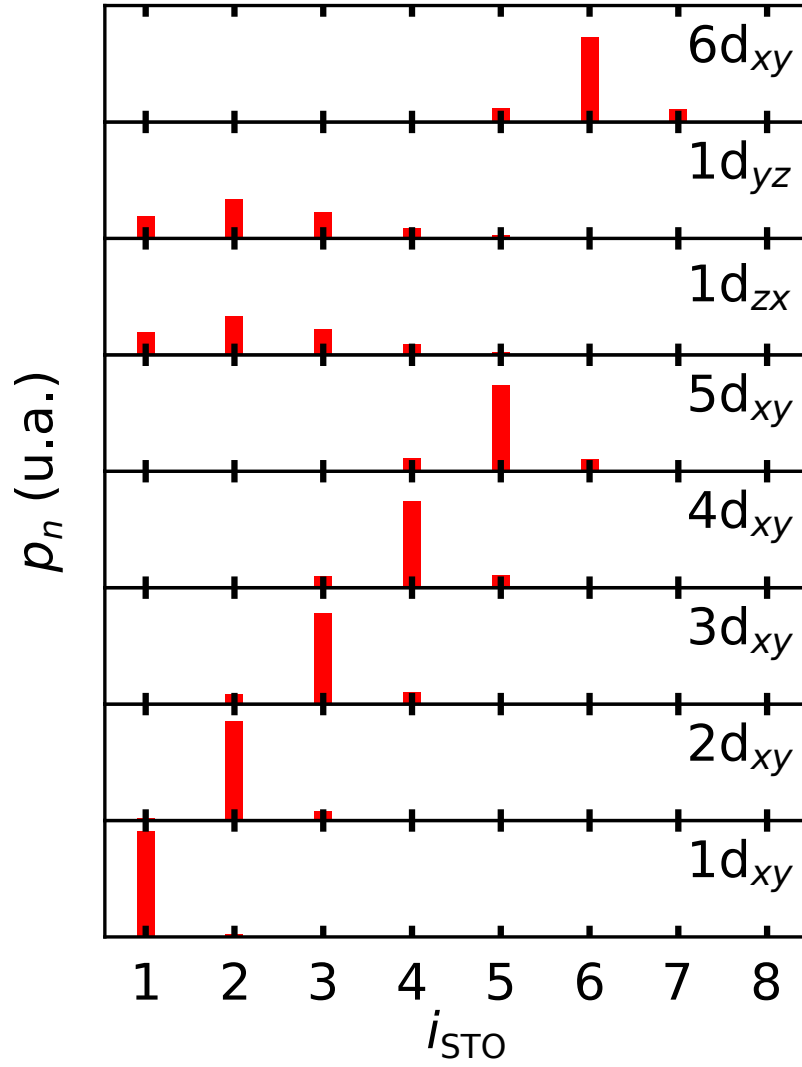


FIGURE B.3 – Profil des projections $p_n(i_{\text{STO}})$ (en unité arbitraire) des fonctions d'onde φ_n , correspondant aux bandes de conduction, sur chaque plan atomique i_{STO} . $p_n(i_{\text{STO}})$ est défini par $p_n(i_{\text{STO}}) = \sum_{\alpha \in i_{\text{STO}}} \sum_{l,m} p_{\alpha,l,m}^{n,k}$, avec $p_{\alpha,l,m}^{n,k} = \left| \langle Y_{l,m}^\alpha | \varphi_{n,k=0} \rangle \right|^2$, où $Y_{l,m}^\alpha$ est l'harmonique sphérique centrée sur l'atome α et de moment orbital l et magnétique m .

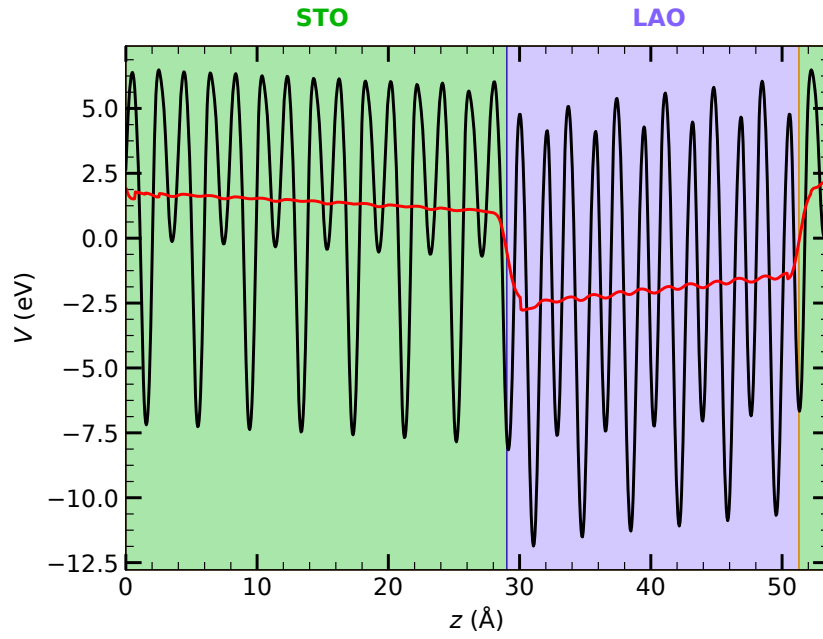


FIGURE B.4 – Variation du potentiel local moyenné sur les directions x et y en fonction de la coordonnée z pour l'hétérostructure $\text{STO}_{m=8}/\text{LAO}_{n=6}$. La courbe rouge représente la moyenne macroscopique suivant la direction z , calculée en faisant la moyenne du potentiel local entre deux plans atomiques. Les zones verte et violette représentent respectivement les couches de STO et de LAO.

Annexe C

Étude de l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) modélisée par une structure asymétrique avec du vide

La seconde géométrie utilisée pour étudier l'interface LAO/STO est une structure asymétrique en couche mince, constituée d'une interface de type n de terminaison LaO/TiO_2 et de deux surfaces de terminaison AlO_2 et SrO , voir figure C.1.

Nous allons discuter dans cette annexe de l'effet de l'épaisseur des couches de STO et LAO sur les propriétés du système, c'est à dire les variations des propriétés électroniques et spin-orbite en fonction de l'épaisseur de STO et de LAO.

Dans les différents calculs que nous présenterons dans cette section, nous avons considéré le paramètre de maille calculé de SrTiO_3 en PBE, correspondant à $a_0 = 3.94 \text{ \AA}$. Excepté les deux premiers plans de la surface de STO, qui ont été fixés à la structure cubique de STO, afin de simuler l'effet d'un substrat, nous avons permis aux atomes de la structure de relaxer leur position suivant l'axe [001], dans le but de minimiser l'énergie totale du système. Nous avons considéré un vide initial de $15 \text{ \AA}$ et nous avons ajouté une correction dipolaire dans la direction [001] afin de supprimer les interactions entre les deux surfaces [Bengtsson 1999]. Plus de détails sur les paramètres de calculs sont donnés dans l'annexe A.

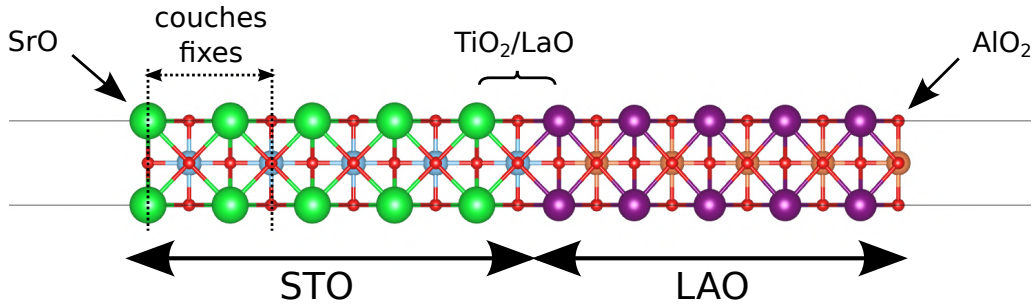


FIGURE C.1

Dans cette annexe, nous présenterons l'effet de l'épaisseur des couches de STO et de LAO sur les propriétés électroniques et spin-orbite de l'interface LAO/STO.

C.1 Densité de charge et épaisseur critique

Les figures C.2 et C.3 représentent les variations de la densité de charge à l'interface de LAO/STO respectivement en fonction du nombre de monocouches de LAO (avec $n_{\text{STO}} = 5$) et de l'épaisseur de STO (avec $m_{\text{LAO}} = 8$). Les densités de charge ont été obtenues en intégrant la densité d'états jusqu'au niveau de Fermi E_F sur tous les plans de STO dans les figures C.2(a) et C.3(a) et pour quelques plans de STO précis pour les figures C.2(b) et C.3(b).

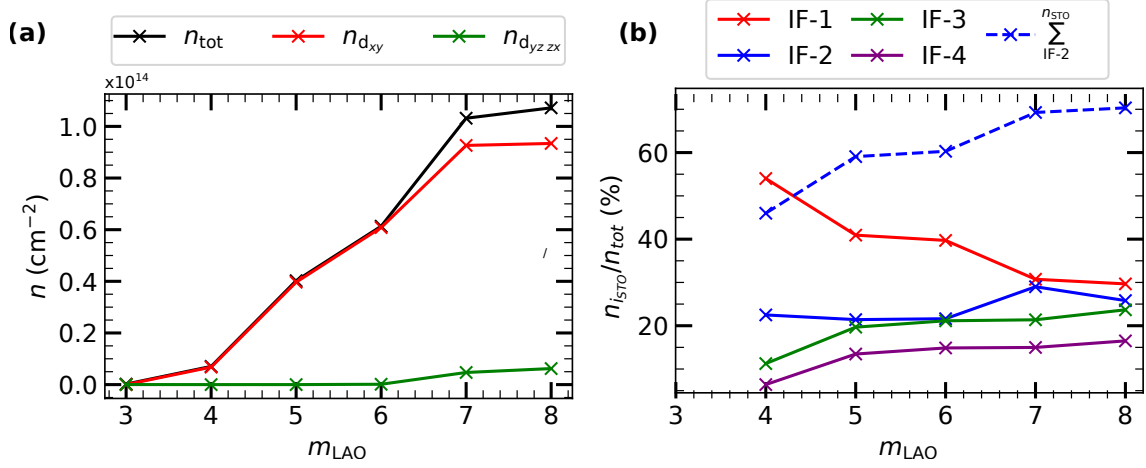


FIGURE C.2 – Variation de la densité de charge n en fonction du nombre de monocouche m_{LAO} de LAO (pour une épaisseur de 5 monocouches de STO). (a) Densité de charge calculée en intégrant la densité d'états sur toute la couche de STO. Les couleurs noire, rouge et verte représentent respectivement la densité de charge totale, de nature d_{xy} et de nature $d_{yz,zx}$. (b) Densité de charge des quatre premières monocouches de STO et de la somme des densités de toutes les monocouches autres que celle de l'interface, où IF-1 représente la couche de STO de l'interface.

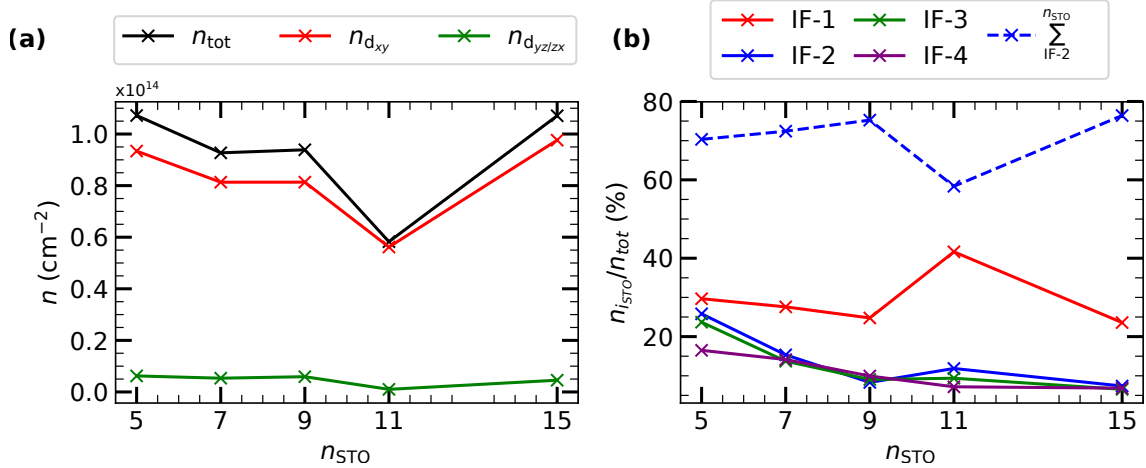


FIGURE C.3 – Variation de la densité de charge n en fonction du nombre de monocouches n_{STO} de STO (pour une épaisseur de 8 monocouches de LAO). (a) Densité de charge calculée en intégrant la densité d'états sur toute la couche de STO. Les couleurs noire, rouge et verte représentent respectivement la densité de charge totale, de nature d_{xy} et de nature $d_{yz,zx}$. (b) Densité de charge des quatre premiers plans atomiques de STO et de la somme des densités de toutes les monocouches autres que celle de l'interface, où IF-1 représente la couche de STO de l'interface.

Nous avons trouvé une épaisseur critique de 4 monocouches de LAO, afin d'obtenir un état conducteur à l'interface. On observe en effet sur la figure C.2(a) une densité de charge non nulle dans STO à partir de 4 couches de LAO, avec une densité de charge de $0.07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, uniquement gouvernée par les bandes de caractère d_{xy} . La densité de charge des bandes d_{xy} augmente de manière quasi-linéaire entre $m_{\text{LAO}} = 4$ à $m_{\text{LAO}} = 7$, variant respectivement de $0.07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ à $1.03 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. A partir de 7 monocouches de LAO, la densité de charge des bandes $d_{yz/zx}$ devient non-négligeable avec une valeur de $0.04 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour 7 monocouches de LAO et $0.06 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour 8 monocouches.

La figure C.2(b) montre que la densité de charge totale du système correspond majoritairement au plan de STO de l'interface, mais se diffuse aussi sur les autres plans de STO. Plus la densité de charge totale du système est grande, plus les charges transférées sont diffusées à l'intérieur de la couche de STO.

La figure C.3(a) montre que la densité de charge du système, ainsi que la proportion des bandes d_{xy} et $d_{yz/zx}$ reste relativement stable en fonction de l'épaisseur de STO, avec des valeurs de densité variant de $1.07 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour $n_{\text{STO}} = 5$ à $0.92 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pour 7 monocouches de STO, excepté pour le cas de 11 monocouches de STO. Ces variations sont associées à des transferts de charge plus diffus dans les couches de STO lorsque l'épaisseur de STO augmente, avec une diminution de la contribution du plan de STO (passant de 30 % pour $n_{\text{STO}} = 5$ à 24 %

pour $n_{\text{STO}} = 15$) de l'interface et une augmentation de la contribution de tous les autres plans de STO (variant de 70 % pour $n_{\text{STO}} = 5$ à 76 % pour $n_{\text{STO}} = 15$).

Le système avec 11 monocouches de STO dispose d'un comportement différent, en effet pour $n_{\text{STO}} = 11$, la densité de charge atteint son minimum ($0.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) et correspond uniquement aux orbitales d_{xy} des atomes de titane (figure C.3(a)). De plus, cette densité de charge est majoritairement issue du plan de STO de l'interface avec une contribution de 42% (figure C.3(b)), la densité de charge est donc plus localisée à l'interface que pour les systèmes avec des épaisseurs de STO différentes.

C.2 Structure de bandes

La figure C.4 représente une structure de bandes typique de LAO/STO dans une géométrie asymétrique avec une interface de type n, une surface de STO et une surface de LAO. Les bandes de valence sont issues des orbitales p des atomes d'oxygène en surface, tandis que les bandes de conduction correspondent aux orbitales d des atomes de titane. En particulier, les bandes de conduction de plus basses énergie sont de caractère d_{xy} avec une masse effective de $0.4 m_0$ (où m_0 est la masse de l'électron), les premières bandes de caractère d_{yz} et d_{zx} sont situées au même niveau que les bandes d_{xy} , avec des masses effectives de l'ordre de $1.6 m_0$ (moyenne géométrique). Ici nous considérons que les bandes participant à la densité de charge représentée dans les figures C.2 et C.3 sont celles qui sont situées à une énergie inférieure au niveau de Fermi plus ou moins $\sigma = 0.05 \text{ eV}$, où σ est la largeur à mi-hauteur des gaussiennes que nous avons utilisées pour calculer l'occupation des bandes. La position en énergie des bandes de conduction ainsi que la localisation des charges dans la couche de STO dépend de l'épaisseur de LAO et de STO, comme le montrent les figures C.5 et C.6.

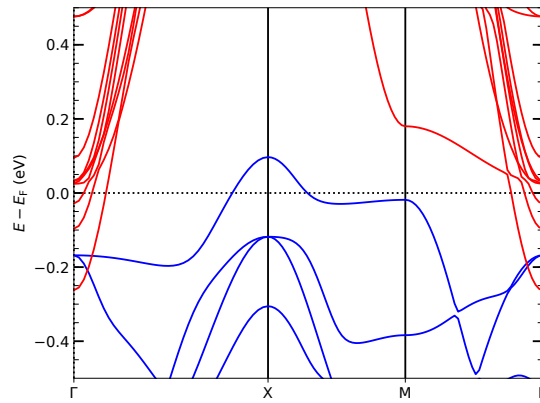


FIGURE C.4 – Structure de bandes de $\text{STO}_{m=5}/\text{LAO}_{n=8}$. Les bandes rouges correspondent aux bandes des atomes de titane de STO tandis que les bandes bleues sont issues des orbitales p des atomes d'oxygène en surface de LAO.

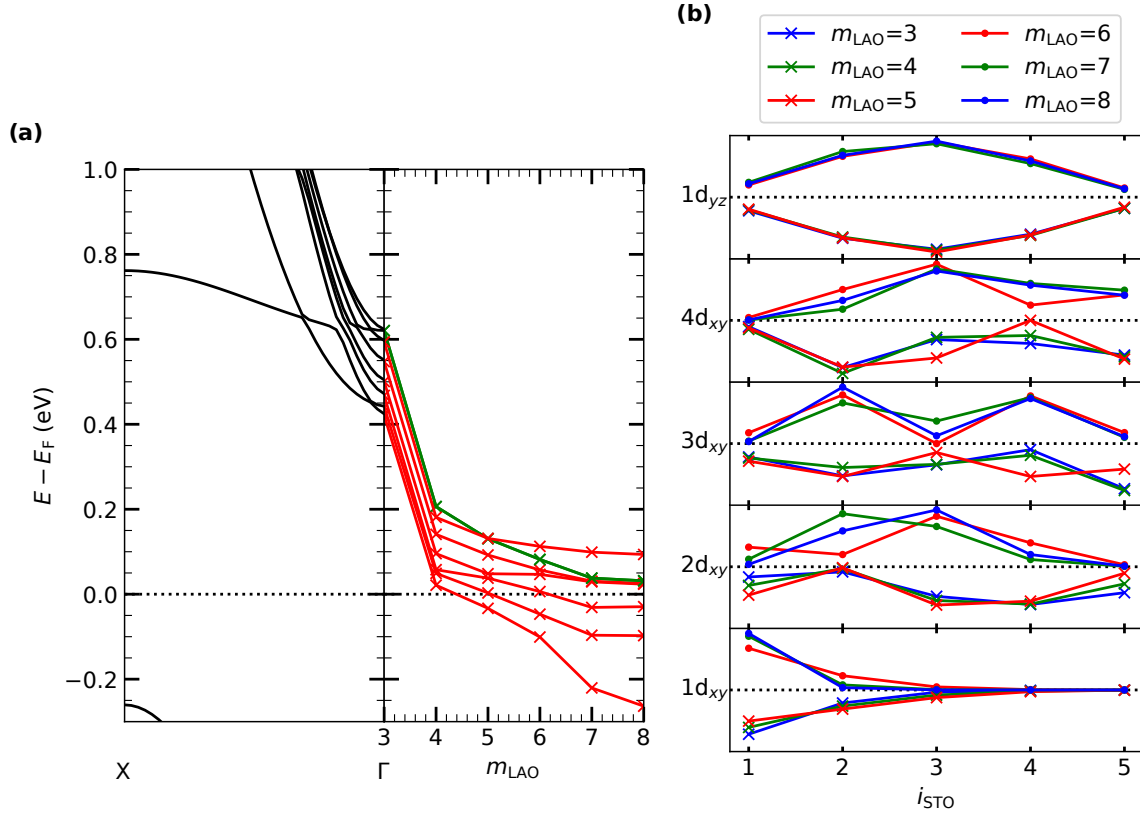


FIGURE C.5 – (a) Gauche : Structure de bandes de $\text{STO}_{n=5}/\text{LAO}_{m=3}$. Droite : variation de la position en énergie par rapport au niveau de Fermi des bandes de conduction du système au point Γ en fonction de l'épaisseur de LAO, avec $n_{\text{STO}} = 5$ monocouches de STO. La couleur rouge correspond aux bandes de caractère d_{xy} , tandis que la couleur verte représente les bandes de caractère d_{yz} et d_{zx} . (b) Profil des projections $p_n(i_{\text{STO}})$ (en unité arbitraire) des fonctions d'onde φ_n , correspondant aux bandes de conduction, sur chaque plan atomique i_{STO} . $p_n(i_{\text{STO}})$ est défini par $p_n(i_{\text{STO}}) = \sum_{\alpha \in i_{\text{STO}}} \sum_{l,m} p_{\alpha,l,m}^{n,k}$, avec $p_{\alpha,l,m}^{n,k} = \left| \langle Y_{l,m}^\alpha | \varphi_{n,k=0} \rangle \right|^2$, où $Y_{l,m}^\alpha$ est l'harmonique sphérique centrée sur l'atome α et de moment orbital l et magnétique m . Pour un soucis de lecture, les signes des courbes $m_{\text{LAO}} = 4, 5$ et 6 sont inversés.

La figure C.5(a) montre un saut de la position des bandes de conduction du titane quand on passe de 3 à 4 monocouches de STO, on trouve alors des bandes de caractère d_{xy} proches du niveau de Fermi d'une énergie inférieure à 0.05 eV. Il en résulte un état conducteur, avec des densités de charge uniquement constituées de bandes d_{xy} comme nous l'avons décrit précédemment. Lorsqu'on augmente l'épaisseur de LAO, on observe une stabilisation des différentes bandes de conduction dont l'énergie diminue de manière homogène jusqu'à 7 monocouches de LAO, correspondant au moment où les bandes d_{yz} et d_{zx} sont à une énergie inférieure à 0.05 eV du niveau de Fermi et participent alors à la conduction du système. Au delà de 7 monocouches, seule la première bande d_{xy} se stabilise. La figure C.5(b) montre en particulier que plus on augmente l'épaisseur de LAO, plus la première bande d_{xy} se trouve localisée à l'interface. Elle montre aussi que les autres bandes d_{xy} sont délocalisées sur plusieurs plans atomiques de STO. Enfin les bandes d_{yz} (équivalent à d_{zx}) sont elles aussi délocalisées sur plusieurs plans de STO, mais avec une position moyenne située sur le plan central de la couche de STO. Ainsi, la première bande d_{xy} contribue majoritairement à la densité de charge de la couche de STO de l'interface, tandis que les autres bandes d_{xy} ainsi que les bandes de caractère d_{yz} et d_{zx} contribuent aux densités de charge observables à l'intérieur de STO.

Ces résultats ne sont pas cohérents, avec ceux que nous avons obtenus pour une structure symétrique en couche mince vide/LAO/STO/LAO/vide (figure 3.18(b) section 3.2) ou une supercellule LAO/STO (figure B.3 de l'annexe B), où chacune des bandes d_{xy} est localisée sur un plan atomique de STO, alors qu'ici, seule la première bande de conduction $1d_{xy}$ est localisée à l'interface. De plus, les bandes $d_{yz/zx}$ sont délocalisées sur plusieurs de STO, mais avec une contribution maximale au niveau du centre de la couche de STO pour le système asymétrique vide/LAO/STO/vide, tandis qu'elles sont délocalisées sur quelques plans atomiques proches de l'interface pour un système vide/LAO/STO/LAO/vide ou une supercellule LAO/STO. On suppose que cette différence provient de la correction dipolaire que nous avons appliquée à ce système afin de supprimer l'interaction entre les surfaces. Malheureusement, cette correction pourrait perturber le champ électrique interne dans STO et ainsi délocaliser les diverses bandes d des atomes de titane sur toute la couche de STO.

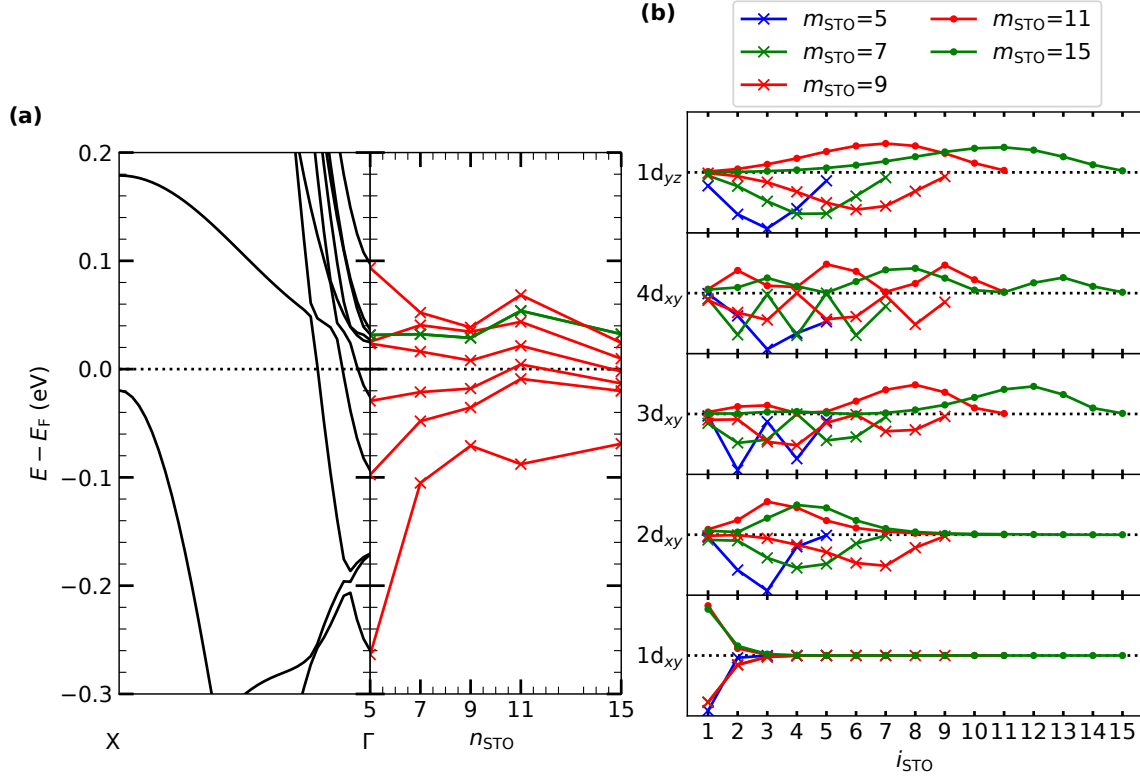


FIGURE C.6 – (a) Gauche : Structure de bandes de $STO_{n=5}/LAO_{n=8}$. Droite : variation de la position en énergie par rapport au niveau de Fermi des bandes de conduction du système au point Γ en fonction de l'épaisseur de STO, avec $m_{LAO} = 8$ monocouches de LAO. La couleur rouge correspond aux bandes de caractère d_{xy} , tandis que la couleur verte représente les bandes de caractère d_{yz} et d_{zx} . (b) Profil des projections $p_n(i_{STO})$ (en unité arbitraire) des fonctions d'onde φ_n , correspondant aux bandes de conduction, sur chaque plan atomique i_{STO} . $p_n(i_{STO})$ est défini par $p_n(i_{STO}) = \sum_{\alpha \in i_{STO}} \sum_{l,m} p_{\alpha,l,m}^{n,k}$, avec $p_{\alpha,l,m}^{n,k} = \left| \langle Y_{l,m}^\alpha | \varphi_{n,k=0} \rangle \right|^2$, où $Y_{l,m}^\alpha$ est l'harmonique sphérique centrée sur l'atome α et de moment orbital l et magnétique m . Pour un soucis de lecture, les signes des courbes $n_{STO} = 5, 7$ et 9 sont inversés.

La figure C.6(a) montre que, excepté dans le cas où $n_{STO} = 11$, les différentes bandes de conduction de caractère d_{xy} tendent à se rapprocher proche du niveau de Fermi, engendrant une décroissance en énergie des bandes au dessus du niveau de Fermi et une augmentation pour les bandes en dessous de E_F . Les bandes d_{yz} et d_{zx} restent quant à elles au même niveau d'énergie ($\simeq 0.03$ eV). De plus, on observe que la première bande d_{xy} subit les plus fortes variations, passant de -0.26 eV pour $n_{STO} = 11$ à -0.11 eV pour $n_{STO} = 7$ et -0.07 eV pour $n_{STO} = 15$. Le cas de $n_{STO} = 11$ est plus complexe, en effet, la troisième bande d_{xy} passe au dessus du niveau de Fermi, réduisant ainsi la densité de charge du système, en particulier pour les charges localisées à l'intérieur de STO. De plus, on observe que la bande $d_{yz/zx}$ est située à plus de 0.05 eV du niveau de Fermi, expliquant pourquoi la contribution des orbitales $d_{yz/zx}$ sur la densité de charge est nulle pour cette épaisseur. En observant la figure C.6(b), on remarque que hormis la première bande d_{xy} , localisée à l'interface, toutes les autres bandes sont délocalisées sur plusieurs plans de STO et se comportent comme des fonctions d'onde dans une boîte quantique. En effet, on observe $j - 1$ maximums sur les courbes de dispersion suivant i_{STO} des bandes $j \geq 2d_{xy}$. Cela laisse suggérer qu'avoir un système de taille fini à une influence non négligeable sur les bandes $d_{yz/zx}$, mais aussi sur les bandes d_{xy} , autre que la bande d_{xy} de plus basse énergie.

Pour $n_{STO} < 11$, le profil des projections sur les plans de STO des bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz}$ est similaire, avec une position moyenne au centre de la couche de STO, tandis que pour $n_{STO} \geq 11$, la position moyenne de la bande $2d_{xy}$ est proche de l'interface, alors que celle des bandes $1d_{yz/zx}$ est plutôt située proche de la surface de SrO. On peut alors supposer que nous avons une interaction entre les bandes $2d_{xy}$ et $1d_{yz/zx}$ plus forte à faible épaisseur de STO, mais aussi une interaction plus faible entre les bandes $1d_{xy}$ et $1d_{yz/zx}$ à forte épaisseur, puisque la position moyenne des bandes $1d_{yz/zx}$ s'éloigne de la position de l'interface. Nous verrons dans la suite de cette section que la variation des positions moyennes de ces bandes a un impact sur les propriétés spin-orbite.

C.3 Couplage spin-orbite

La figure C.7 présente la structure de bandes de l'interface $\text{STO}_{n=5}/\text{LAO}_{m=8}$ en prenant en compte l'interaction spin-orbite.

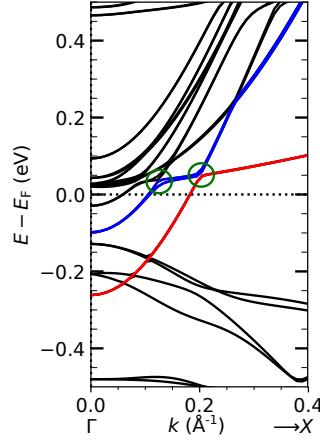


FIGURE C.7 – Structure de bandes de $\text{STO}_{m=5}/\text{LAO}_{n=8}$ calculé en incluant l'interaction spin-orbite et suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$. Les courbes rouge et bleue indiquent les bandes sur lesquelles on a recherché la différence d'énergie maximale Δ_{SOC} située au point $k_{SOC,Max}$ (correspondant aux anticroisements avec les bandes $1d_{yz}$ représentés par les cercles verts), et pour lesquelles on a calculé les coefficients Rashba linéaires α_R en Γ .

De part l'absence de la symétrie d'inversion induite par la présence de l'interface, les bandes de conduction présentent une levée de dégénérescence en spin dépendant du vecteur d'onde en adéquation avec un effet Bychkov-Rashba. Nous avons trouvé un coefficient Rashba de l'ordre de $3 \text{ meV} \cdot \text{\AA}$ pour les bandes $1d_{xy}$ et $2d_{xy}$. Cependant, comme pour le cas d'une cellule symétrique, la levée de dégénérescence la plus importante se situe à l'anticroisement entre les bandes d_{xy} et $d_{yz/zx}$ (en particulier entre la $2d_{xy}$ et la $1d_{yz/zx}$), avec une différence d'énergie maximale $\Delta_{SOC,Max}$ entre les deux états de spin de 12 meV pour la $2d_{xy}$ ($/ 2 \text{ meV}$ pour la $1d_{xy}$), alors qu'on s'attendrait à avoir une différence d'énergie de l'ordre de 1 meV à l'anticroisement, si on ne considérait que l'effet Rashba linéaire en Γ .

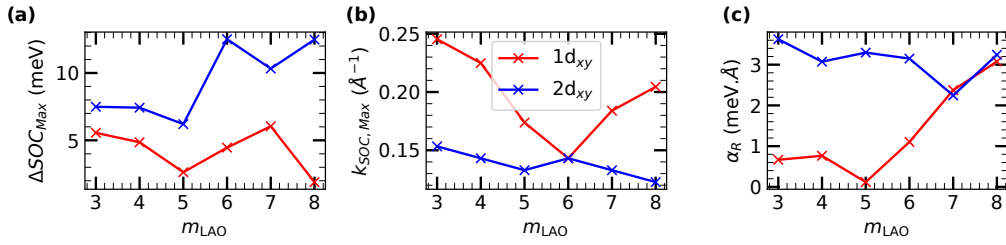


FIGURE C.8 – Variation des propriétés spin-orbite des bandes $1d_{xy}$ (rouge) et $2d_{xy}$ (bleu) en fonction de l'épaisseur de LAO m_{LAO} : (a) Variation de la différence d'énergie maximale entre les deux états de spin $\Delta_{SOC,Max}$ (au niveau de l'anticroisement). (b) Variation du vecteur d'onde $k_{SOC,Max}$ pour lequel $\Delta_{SOC,Max}$ est atteinte. (c) Variation du coefficient Rashba linéaire α_R en Γ .

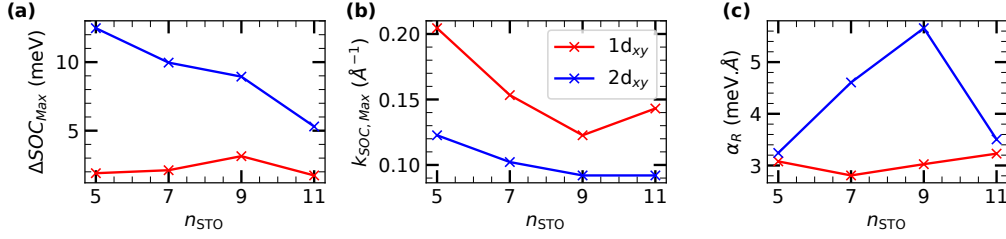


FIGURE C.9 – Variation des propriétés spin-orbite des bandes 1d_{xy} (rouge) et 2d_{xy} (bleu) en fonction de l'épaisseur de STO n_{STO} : (a) Variation de la différence d'énergie maximale entre les deux états de spin ΔSOC_{Max} (au niveau de l'anticroisement). (b) Variation du vecteur d'onde $k_{\text{SOC,Max}}$ pour lequel ΔSOC_{Max} est atteinte. (c) Variation du coefficient Rashba linéaire α_R .

Les figures C.8 et C.9 présentent les variations des paramètres spin-orbite respectivement en fonction de l'épaisseur de LAO et de STO. La figure C.8(a) présente des variations relativement faibles de ΔSOC_{Max} pour la bande 1d_{xy} avec des valeurs entre 2 et 5.5 meV. La bande 2d_{xy} présente une variation importante de ΔSOC_{Max} lorsque l'épaisseur de LAO passe de 5 à 6 monocouches de LAO, avec une valeur augmentant de 6 à 12 meV. Cette variation peut être associée à la localisation des bandes 2d_{xy} et 1d_{yz} : comme le montre la figure C.5(b), pour $m_{\text{LAO}} < 6$, le profil des projections par plan atomique est différent entre les bandes 2d_{xy} et 1d_{yz} (projection nulle sur le plan $i_{\text{STO}} = 2$ pour 2d_{xy}), laissant suggérer qu'il y a une interaction plus faible entre elles que dans les cas $m_{\text{LAO}} \geq 6$, pour lesquelles les profils sont relativement semblables. La figure C.8(c) présente une faible variation du coefficient α_R en fonction du nombre de monocouches de LAO pour la bande 2d_{xy} avec des valeurs très proches de 3 meV.Å, tandis que les pour bandes 1d_{xy}, on observe une augmentation linéaire du coefficient Rashba à partir de 5 monocouches de LAO, passant de 0 à 3 meV.Å pour $m_{\text{LAO}} = 8$. La valeur de $\simeq 3$ meV.Å pour la seconde bande d_{xy} semble être en accord avec la valeur de 4.3 meV.Å que nous avons obtenue pour une structure symétrique vide/LAO/STO/LAO/vide, contrairement à la valeur de α_R de la bande 1d_{xy} qui est quasiment deux fois inférieure à la valeur obtenue pour la cellule symétrique (7.5 meV.Å).

La variation de l'épaisseur de STO semble n'avoir qu'une très faible influence sur les propriétés spin-orbite de la première bande d_{xy}. En effet, la différence d'énergie ΔSOC_{Max} reste à une valeur proche de 2-3 meV pour les différentes épaisseurs de STO testées (figure C.8(a)), de même pour le coefficient Rashba α_R qui reste proche de 3 meV.Å (figure C.8(c)). L'épaisseur de STO a cependant un effet non-négligeable sur les propriétés spin-orbite de la bande 2d_{xy}, que ce soit sur la valeur de ΔSOC_{Max} qui décroît avec l'épaisseur de STO ou sur le coefficient Rashba qui croît avec le nombre de monocouche de STO jusqu'à $n_{\text{STO}} = 9$, avant de décroître fortement pour 11 monocouches de STO. Comme nous l'avons expliqué précédemment, on s'attend à avoir une interaction plus forte entre les bandes 2d_{xy} et 1d_{yz} à faible épaisseur de STO, expliquant ainsi la décroissance que nous observons dans la figure C.8(a) sur la valeur de ΔSOC_{Max} de la bande 2d_{xy}.

C.4 Résumé

Nous avons montré dans cette section que la géométrie asymétrique vide/LAO/STO/vide présente une épaisseur critique de la transition isolant vers conducteur de 4 monocouches de LAO, ce qui est cohérent avec la littérature. Nous avons montré que plus l'épaisseur de LAO est faible plus les charges sont localisées proches de l'interface. Cependant pour des faibles couches de LAO, on trouve des effets spin-orbite plus faibles que pour des épaisseurs de LAO plus importantes. Nous avons montré que la couche de STO se comporte comme une boîte quantique pour les bandes de conduction du système, excepté pour la bande d_{xy} de plus basse énergie (1d_{xy}). L'épaisseur de STO semble avoir une influence relativement faible sur la densité de charge dans la couche de STO, sur le nombre de charges situées à l'interface, ainsi que sur les propriétés spin-orbite de la première bande d_{xy} localisée à l'interface, mais dispose d'une influence non-négligeable sur les effets spin-orbite des autres bandes de conduction, en particulier de la seconde bande d_{xy}.

Annexe D

Matrice des modèles de liaisons fortes pour l'étude de PbTiO₃

Cette annexe présente les matrices des modèles de liaisons fortes que nous avons utilisées dans le chapitre 4.

D.1 Toutes les interactions

L'équation présente le cas d'un modèle de liaisons fortes où toutes les orbitales p des atomes de plomb et d des atomes de titane interagissent entre elles.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_y & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})} \\ \text{Pb : } p_z & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})} \\ \text{Ti : } d_{yz} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})}^* & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} \\ \text{Ti : } d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} \end{pmatrix} \quad (D.1)$$

D.2 $\langle \text{Pb : } p_z | \text{Ti : } d, \text{Pb : } \{p_x, p_y\} \rangle = 0$

L'équation D.2 présente un modèle de liaisons fortes où les orbitales p_z des atomes de plomb sont isolées des autres orbitales du système.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})} \\ \text{Pb : } p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & 0 & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})} \\ \text{Pb : } p_z & 0 & 0 & \bar{d}_{p_z} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti : } d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & 0 & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} \\ \text{Ti : } d_{yz} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})}^* & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})}^* & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})}^* & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})}^* & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} \\ \text{Ti : } d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})}^* & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (D.2)$$

D.3 $\langle \text{Pb} | \text{Ti} \rangle = \langle \text{Ti} | \text{Pb} \rangle = 0$

L'équation D.3 présente un modèle de liaisons fortes où il n'y a pas d'interaction entre les orbitales p des atomes de plomb et d des atomes de titane.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb : } p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb : } p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti : } d_{xy} & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{yz} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})}^* & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{z^2} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.3})$$

D.4 $\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} | \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} \rangle = 0$

L'équation D.4 correspond à un modèle de liaisons fortes avec des orbitales d_{yz} , d_{zx} et d_{z^2} des atomes de titane isolées du reste du système.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})} & 0 \\ \text{Pb : } p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})} & 0 \\ \text{Pb : } p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})} & 0 \\ \text{Ti : } d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & 0 \\ \text{Ti : } d_{yz} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & 0 & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & 0 \\ \text{Ti : } d_{z^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & 0 & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

D.5 $\langle \text{Pb}, \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{z^2}\} | \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$

L'équation D.5 correspond à un modèle de liaisons fortes avec des orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ des atomes de titane isolées du reste du système.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb : } p_x & \text{Pb : } p_y & \text{Pb : } p_z & \text{Ti : } d_{xy} & \text{Ti : } d_{yz} & \text{Ti : } d_{zx} & \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & \text{Ti : } d_{z^2} \\ \text{Pb : } p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})} \\ \text{Pb : } p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & 0 & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})} \\ \text{Pb : } p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & 0 & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{xy} & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{xy}} & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & 0 \\ \text{Ti : } d_{yz} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})}^* & 0 & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{zx} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})}^* & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & 0 & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti : } d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & 0 \\ \text{Ti : } d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})}^* & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & 0 & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

D.6 $\langle \text{Pb} : p_z, \text{Ti} | \text{Pb} : \{p_x, p_y\} \rangle = 0$

L'équation D.6 correspond à un modèle de liaisons fortes avec des orbitales p_x et p_y des atomes de plomb isolées du reste du système.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb} : p_x & \text{Pb} : p_y & \text{Pb} : p_z & \text{Ti} : d_{xy} & \text{Ti} : d_{yz} & \text{Ti} : d_{zx} & \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \text{Ti} : d_{z^2} \\ \text{Pb} : p_x & \bar{d}_{p_x} & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})} \\ \text{Pb} : p_y & 0 & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb} : p_z & 0 & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{yz} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})}^* & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})}^* & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{zx} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})}^* & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})}^* & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})}^* & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.6})$$

D.7 $\langle \text{Ti} : d_{xy}, \text{Pb} | \text{Ti} / \{d_{xy}\} \rangle = 0$

L'équation D.7 présente un modèle de liaisons fortes où les orbitales d_{xy} des atomes de titane interagissent seulement avec les orbitales p des atomes de plomb. Les orbitales p des atomes de plomb n'interagissent pas avec les autres orbitales d des atomes de titane.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb} : p_x & \text{Pb} : p_y & \text{Pb} : p_z & \text{Ti} : d_{xy} & \text{Ti} : d_{yz} & \text{Ti} : d_{zx} & \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \text{Ti} : d_{z^2} \\ \text{Pb} : p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb} : p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Pb} : p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & 0 & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{yz} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{zx} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{z^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.7})$$

D.8 $\langle \text{Ti} : t_{2g}, \text{Pb} | \text{Ti} : \{e_g\} \rangle = 0$

L'équation D.8 présente un modèle de liaisons fortes où les orbitales t_{2g} des atomes de titane interagissent seulement avec les orbitales p des atomes de plomb. Les orbitales p des atomes de plomb n'interagissent pas avec les orbitales e_g des atomes de titane.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb} : p_x & \text{Pb} : p_y & \text{Pb} : p_z & \text{Ti} : d_{xy} & \text{Ti} : d_{yz} & \text{Ti} : d_{zx} & \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \text{Ti} : d_{z^2} \\ \text{Pb} : p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})} & 0 & 0 \\ \text{Pb} : p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})} & 0 & 0 \\ \text{Pb} : p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})} & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{yz} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})}^* & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{zx} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{z^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.8})$$

D.9 $\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, e_g\}, \text{Pb} | \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}\} \rangle = 0$

L'équation D.4 correspond à un modèle de liaisons fortes avec des orbitales d_{yz} et d_{zx} des atomes de titane isolées du reste du système.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb} : p_x & \text{Pb} : p_y & \text{Pb} : p_z & \text{Ti} : d_{xy} & \text{Ti} : d_{yz} & \text{Ti} : d_{zx} & \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \text{Ti} : d_{z^2} \\ \text{Pb} : p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})} \\ \text{Pb} : p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})} \\ \text{Pb} : p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{yz} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{zx} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & 0 & 0 \\ \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{x^2-y^2})} & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{x^2-y^2};d_{z^2})}^* & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.9})$$

D.10 $\langle \text{Ti} : \{d_{xy}, d_{z^2}\}, \text{Pb} | \text{Ti} : \{d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}\} \rangle = 0$

L'équation D.10 correspond à un modèle de liaisons fortes avec des orbitales d_{yz} , d_{zx} et $d_{x^2-y^2}$ des atomes de titane isolées du reste du système.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb} : p_x & \text{Pb} : p_y & \text{Pb} : p_z & \text{Ti} : d_{xy} & \text{Ti} : d_{yz} & \text{Ti} : d_{zx} & \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \text{Ti} : d_{z^2} \\ \text{Pb} : p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})} \\ \text{Pb} : p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})} \\ \text{Pb} : p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{yz} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})} & 0 \\ \text{Ti} : d_{zx} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})}^* & \bar{d}_{d_{zx}} & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})} & 0 \\ \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{x^2-y^2})}^* & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & 0 \\ \text{Ti} : d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.10})$$

D.11 $\langle \text{Ti} / \{d_{x^2-y^2}\}, \text{Pb} | \text{Ti} : d_{x^2-y^2} \rangle = 0$

L'équation D.11 correspond à un modèle de liaisons fortes avec des orbitales $d_{x^2-y^2}$ des atomes de titane isolées du reste du système.

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \text{Pb} : p_x & \text{Pb} : p_y & \text{Pb} : p_z & \text{Ti} : d_{xy} & \text{Ti} : d_{yz} & \text{Ti} : d_{zx} & \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & \text{Ti} : d_{z^2} \\ \text{Pb} : p_x & \bar{d}_{p_x} & \bar{e}_{(p_x;p_y)} & \bar{e}_{(p_x;p_z)} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})} \\ \text{Pb} : p_y & \bar{e}_{(p_x;p_y)}^* & \bar{d}_{p_y} & \bar{e}_{(p_y;p_z)} & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})} \\ \text{Pb} : p_z & \bar{e}_{(p_x;p_z)}^* & \bar{e}_{(p_y;p_z)}^* & \bar{d}_{p_z} & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})} & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})} & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{xy} & \bar{e}_{(p_x;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{xy})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{xy})}^* & \bar{d}_{d_{xy}} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{yz} & \bar{e}_{(p_x;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{yz})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{yz})} & \bar{d}_{d_{yz}} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & 0 & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{zx} & \bar{e}_{(p_x;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{zx})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{zx})} & \bar{e}_{(d_{yz};d_{zx})} & \bar{d}_{d_{zx}} & 0 & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})} \\ \text{Ti} : d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{d_{x^2-y^2}} & 0 \\ \text{Ti} : d_{z^2} & \bar{e}_{(p_x;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_y;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(p_z;d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{xy};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{yz};d_{z^2})}^* & \bar{e}_{(d_{zx};d_{z^2})}^* & 0 & \bar{d}_{d_{z^2}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.11})$$

Bibliographie

- [Aarik 2001] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, K. Kukli & M. Schuisky. *Phase transformations in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition at high temperatures*. Applied Surface Science, vol. 173, no. 1, pages 15–21, 2001.
- [Abakumov 1972] A. Abakumov & I. Yassievich. *Anomalous Hall Effect for Polarized Electrons in Semiconductors*. vol. 34, page 1375, 1972.
- [Adams 1953] E. N. Adams. *Some Consequences of Possible Degeneracy of Energy Bands in Ge*. Physical Review, vol. 92, pages 1063–1064, 1953.
- [Altmeyer 2016] M. Altmeyer, H. O. Jeschke, O. Hijano-Cubelos, C. Martins, F. Lechermann, K. Koepnick, A. F. Santander-Syro, M. J. Rozenberg, R. Valentí & M. Gabay. *Magnetism, Spin Texture, and In-Gap States : Atomic Specialization at the Surface of Oxygen-Deficient SrTiO₃*. Physical Review Letter, vol. 116, page 157203, 2016.
- [Annadi 2013] A. Annadi, Q. Zhang, X. Renshaw Wang, N. Tuzla, K. Gopinadhan, W. M. Lü, A. Roy Barman, Z. Q. Liu, A. Srivastava, S. Saha, Y. L. Zhao, S. W. Zeng, S. Dhar, E. Olsson, B. Gu, S. Yunoki, S. Maekawa, H. Hilgenkamp, T. Venkatesan & Ariando. *Anisotropic two-dimensional electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ (110) interface*. Nature Communications, vol. 4, no. 1, page 1838, 2013.
- [Antons 2005] A. Antons, J. B. Neaton, K. M. Rabe & D. Vanderbilt. *Tunability of the dielectric response of epitaxially strained SrTiO₃ from first principles*. Physical Review B, vol. 71, page 024102, 2005.
- [Apalkov 2016] D. Apalkov, B. Dieny & J. M. Slaughter. *Magnetoresistive Random Access Memory*. Proceedings of the IEEE, vol. 104, no. 10, pages 1796–1830, 2016.
- [Ariando 2011] Ariando, X. Wang, G. Baskaran, Z. Q. Liu, J. Huijben, J. B. Yi, A. Annadi, A. R. Barman, A. Rusydi, S. Dhar, Y. P. Feng, J. Ding, H. Hilgenkamp & T. Venkatesan. *Electronic phase separation at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface*. Nature Communications, vol. 2, no. 1, page 188, 2011.
- [Arras 2010] R. Arras. *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO(001)*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [Arras 2019] R. Arras, J. Gosteau, H. J. Zhao, C. Paillard, Y. Yang & L. Bellaiche. *Rashba-like spin-orbit and strain effects in tetragonal PbTiO₃*. Physical Review B, vol. 100, page 174415, 2019.
- [Arras 2020a] R. Arras, J. Gosteau, S. Tricot & P. Schieffer. *Schottky barrier formation at the Fe/SrTiO₃(001) interface : Influence of oxygen vacancies and layer oxidation*. Physical Review B, vol. 102, page 205307, 2020.
- [Arras 2020b] R. Arras. *Calculs ab initio des propriétés électroniques d'oxydes de métaux de transition pour l'électronique de spin*. Habilitation à diriger des recherches, Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2020.
- [Arras 2021] R. Arras, J. Gosteau, D. Huang, H. Nakamura, H. J. Zhao, C. Paillard & L. Bellaiche. *Spin-polarized electronic states and atomic reconstructions at antiperovskite Sr₃SnO(001) polar surfaces*. Physical Review B, vol. 104, page 045411, 2021.
- [Ashcroft 2002] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, Les Ulis Cedex A, France, 2002.
- [Autieri 2019] C. Autieri, P. Barone, J. Sławińska & S. Picozzi. *Persistent spin helix in Rashba-Dresselhaus ferroelectric CsBiNb₂O₇*. Physical Review Materials, vol. 3, page 084416, 2019.
- [Averkiev 2002] N. S. Averkiev, L. E. Golub & M. Willander. *Spin relaxation anisotropy in two-dimensional semiconductor systems*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 14, no. 12, pages R271–R283, 2002.
- [Baibich 1988] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich & J. Chazelas. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*. Physical Review Letter, vol. 61, pages 2472–2475, 1988.

- [Bandyopadhyay 2020] S. Bandyopadhyay, A. Paul & I. Dasgupta. *Origin of Rashba-Dresselhaus effect in the ferroelectric nitride perovskite LaWN₃*. Physical Review B, vol. 101, page 014109, 2020.
- [Baraduc 2013] C. Baraduc, M. Chshiev & B. Dieny. Spintronic phenomena : Giant magnetoresistance, tunnel magnetoresistance and spin transfer torque, pages 1–30. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [Bark 2011] C. W. Bark, D. A. Felker, Y. Wang, Y. Zhang, H. W. Jang, C. M. Folkman, J. W. Park, S. H. Baek, H. Zhou, D. D. Fong, X. Q. Pan, E. Y. Tsymbal, M. S. Rzchowski & C. B. Eom. *Tailoring a two-dimensional electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ (001) interface by epitaxial strain*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 108, no. 12, pages 4720–4724, 2011.
- [Becke 1993] A. D. Becke. *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*. The Journal of Chemical Physics, vol. 98, no. 2, pages 1372–1377, 1993.
- [Becke 2006] A. D. Becke & E. R. Johnson. *A simple effective potential for exchange*. The Journal of Chemical Physics, vol. 124, no. 22, page 221101, 2006.
- [Ben Shalom 2010] M. Ben Shalom, M. Sachs, D. Rakhmievitch, A. Palevski & Y. Dagan. *Tuning Spin-Orbit Coupling and Superconductivity at the SrTiO₃/LaAlO₃ Interface : A Magnetotransport Study*. Physical Review Letters, vol. 104, no. 12, page 126802, 2010.
- [Bengtsson 1999] L. Bengtsson. *Dipole correction for surface supercell calculations*. Physical Review B, vol. 59, pages 12301–12304, 1999.
- [Berger 1970] L. Berger. *Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets*. Physical Review B, vol. 2, pages 4559–4566, 1970.
- [Bernevig 2005] B. A. Bernevig & O. Vafek. *Piezo-magnetoelectric effects in p-doped semiconductors*. Physical Review B, vol. 72, page 033203, 2005.
- [Bersch 2008] E. Bersch, S. Rangan, R. A. Bartynski, E. Garfunkel & E. Vescovo. *Band offsets of ultrathin high- κ oxide films with Si*. Physical Review B, vol. 78, page 085114, 2008.
- [Bert 2011] J. A. Bert, B. Kalisky, C. Bell, M. Kim, Y. Hikita, H. Y. Hwang & K. A. Moler. *Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface*. Nature Physics, vol. 7, no. 10, pages 767–771, 2011.
- [Bhide 1962] V. Bhide, K. Deshmukh & M. Hegde. *Ferroelectric properties of PbTiO₃*. Physica, vol. 28, no. 9, pages 871–876, 1962.
- [Bhowal 2019] S. Bhowal & S. Satpathy. *Electronic structure and anomalous Hall effect in the ferromagnetic 3d–5d superlattice SrMnO₃/SrIrO₃*. Physical Review B, vol. 99, page 245145, 2019.
- [Bihlmayer 2015] G. Bihlmayer, O. Rader & R. Winkler. *Focus on the Rashba effect*. New Journal of Physics, vol. 17, no. 5, page 050202, 2015.
- [Bilc 2008] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez & P. Ghosez. *Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides*. Physical Review B, vol. 77, page 165107, 2008.
- [Binasch 1989] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach & W. Zinn. *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Physical Review B, vol. 39, pages 4828–4830, 1989.
- [Bir 1974] G. Bir & G. Pikus. Symmetry and strain-induced effects in semiconductors. A Halsted Press book. Wiley, 1974.
- [Bir 1976] G. L. Bir, A. G. Aronov & G. E. Pikus. *Spin relaxation of electrons due to scattering by holes*. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, vol. 42, page 705, 1976.
- [Bloch 1929] F. Bloch. *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*. Zeitschrift für Physik, vol. 52, no. 7, pages 555–600, 1929.
- [Blöchl 1994] P. E. Blöchl. *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, vol. 50, pages 17953–17979, 1994.
- [Bogorin 2010] D. Bogorin, P. Irvin, C. Cen & J. Levy. *LaAlO₃/SrTiO₃-Based Device Concepts*. arXiv : Mesoscale and Nanoscale Physics, 2010.
- [Born 1927] M. Born & R. Oppenheimer. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, vol. 389, no. 20, pages 457–484, 1927.

- [Borodavka 2013] F. Borodavka, I. Gregora, A. Bartasyte, S. Margueron, V. Plausinaitiene, A. Abrutis & J. Hlinka. *Ferroelectric nanodomains in epitaxial PbTiO₃ films grown on SmScO₃ and TbScO₃ substrates*. Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 18, page 187216, 2013.
- [Bradley 2010] C. Bradley & A. Cracknell. The mathematical theory of symmetry in solids : Representation theory for point groups and space groups. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. OUP Oxford, 2010.
- [Breyer 2021] E. T. Breyer, H. Mulaosmanovic, T. Mikolajick & S. Slesazek. *Perspective on ferroelectric, hafnium oxide based transistors for digital beyond von-Neumann computing*. Applied Physics Letters, vol. 118, no. 5, page 050501, 2021.
- [Brinkman 2007] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank & H. Hilgenkamp. *Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides*. Nature Materials, vol. 6, no. 7, pages 493–496, 2007.
- [Bristowe 2014] N. C. Bristowe, P. Ghosez, P. B. Littlewood & E. Artacho. *The origin of two-dimensional electron gases at oxide interfaces : insights from theory*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 26, no. 14, page 143201, 2014.
- [Böscke 2011] T. S. Böscke, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder & U. Böttger. *Ferroelectricity in hafnium oxide thin films*. Applied Physics Letters, vol. 99, no. 10, page 102903, 2011.
- [Butler 2001] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess & J. M. MacLaren. *Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches*. Physical Review B, vol. 63, page 054416, 2001.
- [Bychkov 1984] Y. A. Bychkov & E. I. Rashba. *Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy*. JETP Letter, vol. 39, page 78, 1984.
- [Cancellieri 2011] C. Cancellieri, D. Fontaine, S. Gariglio, N. Reyren, A. D. Caviglia, A. Fête, S. J. Leake, S. A. Pauli, P. R. Willmott, M. Stengel, P. Ghosez & J.-M. Triscone. *Electrostriction at the LaAlO₃/SrTiO₃ Interface*. Physical Review Letter, vol. 107, page 056102, 2011.
- [Cardona 1965] M. Cardona. *Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃*. Physical Review, vol. 140, pages A651–A655, 1965.
- [Catalan 2006] G. Catalan, A. Janssens, G. Rispens, S. Csiszar, O. Seeck, G. Rijnders, D. H. A. Blank & B. Noheda. *Polar Domains in Lead Titanate Films under Tensile Strain*. Physical Review Letter, vol. 96, page 127602, 2006.
- [Catrou 2018] P. Catrou, S. Tricot, G. Delhay, J.-C. Le Breton, P. Turban, B. Lépine & P. Schieffer. *Effect of oxygen vacancies at the Fe/SrTiO₃(001) interface : Schottky barrier and surface electron accumulation layer*. Physical Review B, vol. 98, page 115402, 2018.
- [Caviglia 2010] A. D. Caviglia, M. Gabay, S. Gariglio, N. Reyren, C. Cancellieri & J.-M. Triscone. *Tunable Rashba Spin-Orbit Interaction at Oxide Interfaces*. Physical Review Letter, vol. 104, page 126803, 2010.
- [Cen 2009] C. Cen, S. Thiel, J. Mannhart & J. Levy. *Oxide Nanoelectronics on Demand*. Science, vol. 323, no. 5917, page 1026, 2009.
- [Ceperley 1980] D. M. Ceperley & B. J. Alder. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Physical Review Letter, vol. 45, pages 566–569, 1980.
- [Chambers 2010] S. Chambers, M. Engelhard, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T. Droubay, L. Qiao, P. Sushko, T. Feng, H. Lee, T. Gustafsson, E. Garfunkel, A. Shah, J.-M. Zuo & Q. Ramasse. *Instability, intermixing and electronic structure at the epitaxial LaAlO₃/SrTiO₃(001) heterojunction*. Surface Science Reports, vol. 65, no. 10, pages 317–352, 2010.
- [Chauleau 2016] J.-Y. Chauleau, M. Boselli, S. Gariglio, R. Weil, G. d. Loubens, J.-M. Triscone & M. Viret. *Efficient spin-to-charge conversion in the 2D electron liquid at the LAO/STO interface*. EPL (Europhysics Letters), vol. 116, no. 1, page 17006, 2016.
- [Chen 2010] E. Chen, D. Apalkov, Z. Diao, A. Driskill-Smith, D. Druist, D. Lottis, V. Nikitin, X. Tang, S. Watts, S. Wang, S. A. Wolf, A. W. Ghosh, J. W. Lu, S. J. Poon, M. Stan, W. H. Butler, S. Gupta, C. K. A. Mewes, T. Mewes & P. B. Visscher. *Advances and Future Prospects of Spin-Transfer Torque Random Access Memory*. IEEE Transactions on Magnetics, vol. 46, no. 6, pages 1873–1878, 2010.
- [Chen 2015] L. Chen, Y. Yang, Z. Gui, D. Sando, M. Bibes, X. K. Meng & L. Bellaiche. *Large Elasto-Optic Effect in Epitaxial PbTiO₃ Films*. Physical Review Letter, vol. 115, page 267602, 2015.
- [Chernyshov 2009] A. Chernyshov, M. Overby, X. Liu, J. K. Furdyna, Y. Lyanda-Geller & L. P. Rokhinson. *Evidence for reversible control of magnetization in a ferromagnetic material by means of spin-orbit magnetic field*. Nature Physics, vol. 5, no. 9, pages 656–659, 2009.

- [Cohen-Tannoudji 2018] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloe. *Mécanique quantique - tome 2 : Nouvelle édition*. EDP sciences, 2018.
- [Copie 2009] O. Copie, V. Garcia, C. Bödefeld, C. Carrétéro, M. Bibes, G. Herranz, E. Jacquet, J.-L. Maurice, B. Vinter, S. Fusil, K. Bouzehouane, H. Jaffrès & A. Barthélémy. *Towards Two-Dimensional Metallic Behavior at LaAlO₃/SrTiO₃ Interfaces*. Physical Review Letter, vol. 102, page 216804, 2009.
- [Cottenier 2013] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction*. 2013.
- [Csonka 2009] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O. A. Vydrov & J. G. Ángyán. *Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids*. Physical Review B, vol. 79, page 155107, 2009.
- [Czeschka 2011] F. Czeschka. *Spin Currents in Metallic Nanostructures*. 2011.
- [da Silveira 2016a] L. G. D. da Silveira, P. Barone & S. Picozzi. *Rashba-Dresselhaus spin-splitting in the bulk ferroelectric oxide BiAlO₃*. Physical Review B, vol. 93, page 245159, 2016.
- [da Silveira 2016b] L. G. D. da Silveira, P. Barone & S. Picozzi. *Rashba-Dresselhaus spin-splitting in the bulk ferroelectric oxide BiAlO₃*. Physical Review B, vol. 93, page 245159, 2016.
- [Datta 1990] S. Datta & B. Das. *Electronic analog of the electrooptic modulator*. Applied Physics Letters, vol. 56, no. 7, pages 665–667, 1990.
- [de Groot 1983] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen & K. H. J. Buschow. *New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets*. Physical Review Letter, vol. 50, pages 2024–2027, 1983.
- [Dederichs 2014] P. Dederichs. *Success Stories of eminent research in ab-initio calculations*. Ψ_k Scientific Highlight Of The Month, vol. 122, 2014.
- [Delugas 2011] P. Delugas, A. Filippetti, V. Fiorentini, D. I. Bilc, D. Fontaine & P. Ghosez. *Spontaneous 2-Dimensional Carrier Confinement at the n-Type SrTiO₃/LaAlO₃ Interface*. Physical Review Letters, vol. 106, no. 16, page 166807, 2011.
- [Des Cloizeaux 1963] J. Des Cloizeaux. *Orthogonal Orbitals and Generalized Wannier Functions*. Physical Review, vol. 129, pages 554–566, 1963.
- [Deutsch 2012] T. Deutsch. *Pseudopotentials, basis sets Ab initio softwares*. Ecole des Houches, Ab initio quantum simulations in condensed matter physics, 2012.
- [Di Sante 2013] D. Di Sante, P. Barone, R. Bertacco & S. Picozzi. *Electric Control of the Giant Rashba Effect in Bulk GeTe*. Advanced Materials, vol. 25, no. 4, pages 509–513, 2013.
- [Di Sante 2016] D. Di Sante, P. Barone, A. Stroppa, K. F. Garrity, D. Vanderbilt & S. Picozzi. *Intertwined Rashba, Dirac, and Weyl Fermions in Hexagonal Hyperferroelectrics*. Physical Review Letter, vol. 117, page 076401, 2016.
- [Dieny 2017] B. Dieny & M. Chshiev. *Perpendicular magnetic anisotropy at transition metal/oxide interfaces and applications*. Reviews of Modern Physics, vol. 89, page 025008, 2017.
- [Dikin 2011] D. A. Dikin, M. Mehta, C. W. Bark, C. M. Folkman, C. B. Eom & V. Chandrasekhar. *Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in Two Dimensions*. Physical Review Letter, vol. 107, page 056802, 2011.
- [Dirac 1930] P. A. M. Dirac. *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 26, no. 3, page 376–385, 1930.
- [Djani 2019] H. Djani, A. C. Garcia-Castro, W.-Y. Tong, P. Barone, E. Bousquet, S. Picozzi & P. Ghosez. *Rationalizing and engineering Rashba spin-splitting in ferroelectric oxides*. npj Quantum Materials, vol. 4, no. 1, pages 1–6, 2019.
- [Dresselhaus 1955] G. Dresselhaus. *Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures*. Physical Review, vol. 100, pages 580–586, 1955.
- [Dresselhaus 2007] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus & A. Jorio. *Group theory : Application to the physics of condensed matter*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [Dutta 2020] S. Dutta, H. Aramberri, T. Schenk & J. Íñiguez. *Effect of dopant ordering on the stability of ferroelectric hafnia*. arXiv :2002.02656 [cond-mat], 2020.

- [Dyakonov 1972] M. Dyakonov & V. Perel. *Group Theory : Application to the Physics of Condensed Matter*. page 1053, 1972.
- [Dyakonov 2008a] M. I. Dyakonov. Basics of semiconductor and spin physics, pages 1–28. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [Dyakonov 2008b] M. I. Dyakonov. Spin physics in semiconductors, chapitre 1. Basics of Semiconductor and Spin Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [Dyakonov 2008c] M. I. Dyakonov & A. V. Khaetskii. Spin hall effect, pages 211–243. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [Edelstein 1990] V. Edelstein. *Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems*. Solid State Communications, vol. 73, no. 3, pages 233–235, 1990.
- [Elliott 1954] R. J. Elliott. *Spin-Orbit Coupling in Band Theory—Character Tables for Some "Double" Space Groups*. Physical Review, vol. 96, pages 280–287, 1954.
- [Estandia 2019] S. Estandia, N. Dix, J. Gazquez, I. Fina, J. Lyu, M. F. Chisholm, J. Fontcuberta & F. Sanchez. *Engineering Ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Thin Films by Epitaxial Stress*. ACS Applied Electronic Materials, vol. 1, no. 8, pages 1449–1457, 2019.
- [Feibelman 2001] P. J. Feibelman. *Surface-diffusion mechanism versus electric field : Pt/Pt(001)*. Physical Review B, vol. 64, page 125403, 2001.
- [Filippetti 2003] A. Filippetti & N. A. Spaldin. *Self-interaction-corrected pseudopotential scheme for magnetic and strongly-correlated systems*. Physical Review B, vol. 67, page 125109, 2003.
- [Fix 2009] T. Fix, J. L. MacManus-Driscoll & M. G. Blamire. *Delta-doped $LaAlO_3/SrTiO_3$ interfaces*. Applied Physics Letters, vol. 94, no. 17, page 172101, 2009.
- [Fix 2010] T. Fix, F. Schoofs, J. L. MacManus-Driscoll & M. G. Blamire. *Influence of doping at the nanoscale at $LaAlO_3/SrTiO_3$ interfaces*. Applied Physics Letters, vol. 97, no. 7, page 072110, 2010.
- [Förg 2012] B. Förg, C. Richter & J. Mannhart. *Field-effect devices utilizing $LaAlO_3 - SrTiO_3$ interfaces*. Applied Physics Letters, vol. 100, no. 5, page 053506, 2012.
- [Gambardella 2011] P. Gambardella & I. M. Miron. *Current-induced spin-orbit torques*. Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 369, no. 1948, pages 3175–3197, 2011.
- [Ganichev 2002] S. D. Ganichev, E. L. Ivchenko, V. V. Bel'kov, S. A. Tarasenko, M. Sollinger, D. Weiss, W. Wegscheider & W. Prettl. *Spin-galvanic effect*. Nature, vol. 417, no. 6885, pages 153–156, 2002.
- [Ganichev 2004] S. D. Ganichev, S. N. Danilov, P. Schneider, V. V. Bel'kov, L. E. Golub, W. Wegscheider, D. Weiss & W. Prettl. *Can an electric current orient spins in quantum wells ?* arXiv :cond-mat/0403641, 2004.
- [Ganichev 2006] S. Ganichev, S. Danilov, P. Schneider, V. Bel'kov, L. Golub, W. Wegscheider, D. Weiss & W. Prettl. *Electric current-induced spin orientation in quantum well structures*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 300, no. 1, pages 127–131, 2006.
- [Ganichev 2014] S. D. Ganichev & L. E. Golub. *Interplay of Rashba/Dresselhaus spin splittings probed by photogalvanic spectroscopy a review*. physica status solidi (b), vol. 251, no. 9, pages 1801–1823, 2014.
- [Gao 2017] Y. Gao & Q. Niu. *Zero-field magnetic response functions in Landau levels*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 114, no. 28, pages 7295–7300, 2017.
- [Gautschi 2002] G. Gautschi. Piezoelectric materials for sensors, pages 13–50. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [Glazer 1972] A. M. Glazer. *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica Section B, vol. 28, no. 11, pages 3384–3392, 1972.
- [Goldschmidt 1926] V. M. Goldschmidt. *Die Gesetze der Krystallochemie*. Naturwissenschaften, vol. 14, no. 21, pages 477–485, 1926.
- [Gosteau 2021] J. Gosteau, R. Arras, P. Chen, H. J. Zhao, C. Paillard & L. Bellaiche. *Spin-orbit effects in ferroelectric $PbTiO_3$ under tensile strain*. Physical Review B, vol. 103, page 024416, 2021.

- [Gould 2004] C. Gould, C. Rüster, T. Jungwirth, E. Girgis, G. M. Schott, R. Giraud, K. Brunner, G. Schmidt & L. W. Molenkamp. *Tunneling Anisotropic Magnetoresistance : A Spin-Valve-Like Tunnel Magnetoresistance Using a Single Magnetic Layer*. Physical Review Letter, vol. 93, page 117203, 2004.
- [Gray 2015] M. T. Gray, T. D. Sanders, C. A. Jenkins, P. Shafer, E. Arenholz & Y. Suzuki. *Electronic and magnetic phenomena at the interface of LaAlO₃ and Ru doped SrTiO₃*. Applied Physics Letters, vol. 107, no. 24, page 241603, 2015.
- [Guo 2016] H. Guo, W. A. Saidi & J. Zhao. *Tunability of the two-dimensional electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface by strain-induced ferroelectricity*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 18, no. 41, pages 28474–28484, 2016.
- [Haeni 2004] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy & D. G. Schlom. *Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃*. Nature, vol. 430, no. 7001, pages 758–761, 2004.
- [Hallal 2013] A. Hallal, H. X. Yang, B. Dieny & M. Chshiev. *Anatomy of perpendicular magnetic anisotropy in Fe/MgO magnetic tunnel junctions : First-principles insight*. Physical Review B, vol. 88, page 184423, 2013.
- [Hamann 1979] D. R. Hamann, M. Schlüter & C. Chiang. *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Physical Review Letter, vol. 43, pages 1494–1497, 1979.
- [Hanssen 1990] K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnders, L. P. L. M. Rabou & K. H. J. Buschow. *Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet NiMnSb : Experiment*. Physical Review B, vol. 42, pages 1533–1540, 1990.
- [He 2018] J. He, D. Di Sante, R. Li, X.-Q. Chen, J. M. Rondinelli & C. Franchini. *Tunable metal-insulator transition, Rashba effect and Weyl Fermions in a relativistic charge-ordered ferroelectric oxide*. Nature Communications, vol. 9, no. 1, page 492, 2018.
- [Hedin 1965] L. Hedin. *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*. Physical Review series I, vol. 139, no. 3A, pages 796–823, 1965.
- [Heide 2006] M. Heide, G. Bihlmayer, A. Bringer & S. Blügel. *Spin Orbit Driven Physics at Surfaces*. Ψ_k Scientific Highlight Of The Month, 2006.
- [Hemberger 1995] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Viana, R. Böhmer & A. Loidl. *Electric-field-dependent dielectric constant and nonlinear susceptibility in SrTiO₃*. Physical Review B, vol. 52, pages 13159–13162, 1995.
- [Hirsch 1999] J. E. Hirsch. *Spin Hall Effect*. Physical Review Letter, vol. 83, pages 1834–1837, 1999.
- [Hobbs 2000] D. Hobbs, G. Kresse & J. Hafner. *Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method*. Physical Review B, vol. 62, pages 11556–11570, 2000.
- [Hohenberg 1964] P. Hohenberg & W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, vol. 136, pages B864–B871, 1964.
- [Hsieh 2014] T. H. Hsieh, J. Liu & L. Fu. *Topological crystalline insulators and Dirac octets in antiperovskites*. Physical Review B, vol. 90, no. 8, page 081112, 2014.
- [Hybertsen 1986] M. S. Hybertsen & S. G. Louie. *Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies*. Physical Review B, vol. 34, pages 5390–5413, 1986.
- [Ivchenko 1978] E. L. Ivchenko & G. E. Pikus. *New photogalvanic effect in gyrotropic crystals*. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, vol. 27, page 604, 1978.
- [Ivchenko 1989] E. L. Ivchenko, Y. B. Lyanda-Geller & G. E. Pikus. *Photocurrent in structures with quantum wells with an optical orientation of free carriers*. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, vol. 50, page 175, 1989.
- [Ivchenko 2008] E. L. Ivchenko & S. D. Ganichev. *Spin-photogalvanics*, pages 245–277. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [Jog 2012] A. Jog, A. K. Mishra, C. Xu, Y. Xie, V. Narayanan, R. Iyer & C. R. Das. *Cache revive : Architecting volatile STT-RAM caches for enhanced performance in CMPs*. In DAC Design Automation Conference 2012, pages 243–252, 2012.
- [Johansson 2021] A. Johansson, B. Göbel, J. Henk, M. Bibes & I. Mertig. *Spin and orbital Edelstein effects in a two-dimensional electron gas : Theory and application to SrTiO₃ interfaces*. Physical Review Research, vol. 3, page 013275, 2021.

- [Joshua 2012] A. Joshua, S. Pecker, J. Ruhman, E. Altman & S. Ilani. *A universal critical density underlying the physics of electrons at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*. Nature Communications, vol. 3, no. 1, page 1129, 2012.
- [Kapsner 2013] K. Kapsner, M. Weinberger, W. Granig & P. Slama. Gmr sensors in automotive applications, pages 133–156. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [Karplus 1954] R. Karplus & J. M. Luttinger. *Hall Effect in Ferromagnetics*. Physical Review, vol. 95, pages 1154–1160, 1954.
- [Kato 2004] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard & D. D. Awschalom. *Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors*. Science, vol. 306, no. 5703, pages 1910–1913, 2004.
- [Khalsa 2013] G. Khalsa, B. Lee & A. H. MacDonald. *Theory of t_{2g} electron-gas Rashba interactions*. Physical Review B, vol. 88, page 041302, 2013.
- [Kim 2021] M.-K. Kim, I.-J. Kim & J.-S. Lee. *Oxide semiconductor-based ferroelectric thin-film transistors for advanced neuromorphic computing*. Applied Physics Letters, vol. 118, no. 3, page 032902, 2021.
- [King-Smith 1993] R. D. King-Smith & D. Vanderbilt. *Theory of polarization of crystalline solids*. Physical Review B, vol. 47, no. 3, pages 1651–1654, 1993.
- [Kohn 1965] W. Kohn & L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, vol. 140, pages A1133–A1138, 1965.
- [Kohn 1999] W. Kohn. *Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals*. Nobel lectures, pages 213–237, 1999.
- [Koster 1963] G. Koster, J. Dimmock, R. Wheeler & H. Statz. Properties of the thirty-two point groups. Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass : Research monographs. M.I.T. Press, 1963.
- [Koukhar 2001] V. G. Koukhar, N. A. Pertsev & R. Waser. *Thermodynamic theory of epitaxial ferroelectric thin films with dense domain structures*. Physical Review B, vol. 64, page 214103, 2001.
- [Kramers 1929] H. Kramers. *Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux*. 1929.
- [Kresse 1993] G. Kresse & J. Hafner. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, vol. 47, pages 558–561, 1993.
- [Kresse 1994] G. Kresse & J. Hafner. *Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 6, no. 40, page 8245, 1994.
- [Kresse 1996a] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, vol. 6, no. 1, pages 15–50, 1996.
- [Kresse 1996b] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, vol. 54, no. 16, pages 11169–11186, 1996.
- [Kresse 1999] G. Kresse & D. Joubert. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, vol. 59, pages 1758–1775, 1999.
- [Krivovichev 2008] S. V. Krivovichev. *Minerals with antiperovskite structure : a review*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, vol. 223, no. 1-2, pages 109–113, 2008.
- [Krukau 2006] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov & G. E. Scuseria. *Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals*. The Journal of Chemical Physics, vol. 125, no. 22, page 224106, 2006.
- [Kumar 2015] P. Kumar, A. Dogra, P. P. S. Bhadauria, A. Gupta, K. K. Maurya & R. C. Budhani. *Enhanced spin-orbit coupling and charge carrier density suppression in $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ hetero-interfaces*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 27, no. 12, page 125007, 2015.
- [Lee 2013] Y. F. Lee, F. Wu, R. Kumar, F. Hunte, J. Schwartz & J. Narayan. *Epitaxial integration of dilute magnetic semiconductor Sr_3SnO with Si (001)*. Applied Physics Letters, vol. 103, no. 11, page 112101, 2013.
- [Lee 2017] M. Lee, R. Arras, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon & M. J. Casanove. *Strain induced atomic structure at the Ir-doped $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 19, no. 42, pages 28676–28683, 2017.
- [Lee 2018] M. Lee. *Structure atomique et électronique à l'interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ dopée avec des éléments de transition*. These de doctorat, Université de Toulouse (France) and NAIST (Japon), 2018.

- [Lenthe 1993] E. v. Lenthe, E. J. Baerends & J. G. Snijders. *Relativistic regular two component Hamiltonians*. The Journal of Chemical Physics, vol. 99, no. 6, pages 4597–4610, 1993.
- [Lesne 2016] E. Lesne, Y. Fu, S. Oyarzun, J. C. Rojas-Sánchez, D. C. Vaz, H. Naganuma, G. Sicoli, J.-P. Attané, M. Jamet, E. Jacquet, J.-M. George, A. Barthélémy, H. Jaffrès, A. Fert, M. Bibes & L. Vila. *Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces*. Nature Materials, vol. 15, no. 12, pages 1261–1266, 2016.
- [Li 2011] L. Li, C. Richter, J. Mannhart & R. C. Ashoori. *Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces*. Nature Physics, vol. 7, no. 10, pages 762–766, 2011.
- [Liang 2013] H. Liang, L. Cheng, X. Zhai, N. Pan, H. Guo, J. Zhao, H. Zhang, L. Li, X. Zhang, X. Wang, C. Zeng, Z. Zhang & J. G. Hou. *Giant photovoltaic effects driven by residual polar field within unit-cell-scale LaAlO_3 films on SrTiO_3* . Scientific Reports, vol. 3, no. 1, page 1975, 2013.
- [Lide 2003] D. Lide. *Crc handbook of chemistry and physics*, 84th edition. CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. Taylor & Francis, 2003.
- [Liebmann 2016] M. Liebmann, C. Rinaldi, D. Di Sante, J. Kellner, C. Pauly, R. N. Wang, J. E. Boschker, A. Giussani, S. Bertoli, M. Cantoni, L. Baldrati, M. Asa, I. Vobornik, G. Panaccione, D. Marchenko, J. Šáňchez-Barriga, O. Rader, R. Calarco, S. Picozzi, R. Bertacco & M. Morgenstern. *Giant Rashba-Type Spin Splitting in Ferroelectric $\text{GeTe}(111)$* . Advanced Materials, vol. 28, no. 3, pages 560–565, 2016.
- [Lin 2019] W. Lin, L. Li, F. Doğan, C. Li, H. Rotella, X. Yu, B. Zhang, Y. Li, W. S. Lew, S. Wang, W. Prellier, S. J. Pennycook, J. Chen, Z. Zhong, A. Manchon & T. Wu. *Interface-based tuning of Rashba spin-orbit interaction in asymmetric oxide heterostructures with 3 d electrons*. Nature Communications, vol. 10, no. 1, page 3052, 2019.
- [Liu 2012] L. Liu, C.-F. Pai, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph & R. A. Buhrman. *Spin-Torque Switching with the Giant Spin Hall Effect of Tantalum*. Science, vol. 336, no. 6081, pages 555–558, 2012.
- [Luttinger 1956] J. M. Luttinger. *Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors : General Theory*. Physical Review, vol. 102, pages 1030–1041, 1956.
- [Lyu 2019a] J. Lyu, I. Fina, R. Bachelet, G. Saint-Girons, S. Estandia, J. Gazquez, J. Fontcuberta & F. Sanchez. *Enhanced ferroelectricity in epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films integrated with $\text{Si}(001)$ using SrTiO_3 templates*. Applied Physics Letters, vol. 114, no. 22, page 222901, 2019.
- [Lyu 2019b] J. Lyu, I. Fina, R. Solanas, J. Fontcuberta & F. Sánchez. *Growth Window of Ferroelectric Epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Films*. ACS Applied Electronic Materials, vol. 1, no. 2, pages 220–228, 2019.
- [Mabud 1979] S. A. Mabud & A. M. Glazer. *Lattice parameters and birefringence in PbTiO_3 single crystals*. Journal of Applied Crystallography, vol. 12, no. 1, pages 49–53, 1979.
- [Manchon 2009] A. Manchon & S. Zhang. *Theory of spin torque due to spin-orbit coupling*. Physical Review B, vol. 79, page 094422, 2009.
- [Manchon 2015] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov & R. A. Duine. *New perspectives for Rashba spin-orbit coupling*. Nature Materials, vol. 14, no. 9, pages 871–882, 2015.
- [Manchon 2019] A. Manchon, J. Železný, I. M. Miron, T. Jungwirth, J. Sinova, A. Thiaville, K. Garello & P. Gambardella. *Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems*. Reviews of Modern Physics, vol. 91, page 035004, 2019.
- [Mangalam 2013] R. V. K. Mangalam, J. Karthik, A. R. Damodaran, J. C. Agar & L. W. Martin. *Unexpected Crystal and Domain Structures and Properties in Compositionally Graded $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Thin Films*. Advanced Materials, vol. 25, no. 12, pages 1761–1767, 2013.
- [Manipatruni 2019] S. Manipatruni, D. E. Nikonov, C.-C. Lin, T. A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y.-L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh & I. A. Young. *Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic*. Nature, vol. 565, no. 7737, pages 35–42, 2019.
- [Maniv 2015] E. Maniv, M. B. Shalom, A. Ron, M. Mograbi, A. Palevski, M. Goldstein & Y. Dagan. *Strong correlations elucidate the electronic structure and phase diagram of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*. Nature Communications, vol. 6, no. 1, page 8239, 2015.
- [Marzari 1997] N. Marzari & D. Vanderbilt. *Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands*. Physical Review B, vol. 56, no. 20, pages 12847–12865, 1997.

- [Mathews 1997] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan & J. Benedetto. *Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures*. Science, vol. 276, no. 5310, pages 238–240, 1997.
- [Matos-Abiague 2015] A. Matos-Abiague & J. Fabian. *Tunneling Anomalous and Spin Hall Effects*. Physical Review Letter, vol. 115, page 056602, 2015.
- [Matzen 2014] S. Matzen, O. Nesterov, G. Rispens, J. A. Heuver, M. Biegalski, H. M. Christen & B. Noheda. *Super switching and control of in-plane ferroelectric nanodomains in strained thin films*. Nature Communications, vol. 5, no. 1, page 4415, 2014.
- [Mavropoulos 2017] P. Mavropoulos & P. Dederichs. *Statistical Data about Density Functional Calculations*. Ψ_k Scientific Highlight Of The Month, vol. 135, 2017.
- [McKee 1998] R. A. McKee, F. J. Walker & M. F. Chisholm. *Crystalline Oxides on Silicon : The First Five Monolayers*. Physical Review Letter, vol. 81, pages 3014–3017, 1998.
- [Mera Acosta 2020] C. Mera Acosta, E. Ogoshi, A. Fazzio, G. M. Dalpian & A. Zunger. *The Rashba Scale : Emergence of Band Anti-crossing as a Design Principle for Materials with Large Rashba Coefficient*. Matter, vol. 3, no. 1, pages 145–165, 2020.
- [Mirhosseini 2010] H. Mirhosseini, I. V. Maznichenko, S. Abdelouahed, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig & J. Henk. *Toward a ferroelectric control of Rashba spin-orbit coupling : Bi on BaTiO₃ from first principles*. Physical Review B, vol. 81, no. 7, page 073406, 2010.
- [Mishra 2005] S. Mishra, S. Thulasi & S. Satpathy. *Spin polarization via electron tunneling through an indirect-gap semiconductor barrier*. Physical Review B, vol. 72, page 195347, 2005.
- [Müller 2012] J. Müller, T. S. Böske, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhäus, U. Böttger, L. Frey & T. Mikolajick. *Ferroelectricity in Simple Binary ZrO₂ and HfO₂*. Nano Letters, vol. 12, no. 8, pages 4318–4323, 2012.
- [Monkhorst 1976] H. J. Monkhorst & J. D. Pack. *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, vol. 13, pages 5188–5192, 1976.
- [Moore 2006] G. E. Moore. *Progress in digital integrated electronics [Technical literature, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.]*. IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter, vol. 11, no. 3, pages 36–37, 2006.
- [Morioka 2015] H. Morioka, T. Yamada, A. K. Tagantsev, R. Ikariyama, T. Nagasaki, T. Kurosawa & H. Funakubo. *Suppressed polar distortion with enhanced Curie temperature in in-plane 90°-domain structure of a-axis oriented PbTiO₃ Film*. Applied Physics Letters, vol. 106, no. 4, page 042905, 2015.
- [Mostofi 2014] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt & N. Marzari. *An updated version of wannier90 : A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions*. Computer Physics Communications, vol. 185, no. 8, pages 2309–2310, 2014.
- [Mott 1965] N. Mott, N. Mott, H. Massey & H. Massey. *The theory of atomic collisions*. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1965.
- [Mrovec 2009] M. Mrovec, J.-M. Albina, B. Meyer & C. Elsässer. *Schottky barriers at transition-metal/SrTiO₃(001) interfaces*. Physical Review B, vol. 79, page 245121, 2009.
- [Mueller 2012] S. Mueller, J. Mueller, A. Singh, S. Riedel, J. Sundqvist, U. Schroeder & T. Mikolajick. *Incipient Ferroelectricity in Al-Doped HfO₂ Thin Films*. Advanced Functional Materials, vol. 22, no. 11, pages 2412–2417, 2012.
- [Mueller 2013] S. Mueller, J. Müller, R. Hoffmann, E. Yurchuk, T. Schlösser, R. Boschke, J. Paul, M. Goldbach, T. Herrmann, A. Zaka, U. Schröder & T. Mikolajick. *From MFM Capacitors Toward Ferroelectric Transistors : Endurance and Disturb Characteristics of HfO₂-Based FeFET Devices*. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 60, no. 12, pages 4199–4205, 2013.
- [Müller 1979] K. A. Müller & H. Burkard. *SrTiO₃ : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K*. Physical Review B, vol. 19, pages 3593–3602, 1979.
- [Mulliken 1933] R. S. Mulliken. *Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond*. Physical Review, vol. 43, pages 279–302, 1933.
- [Murakami 2003] S. Murakami, N. Nagaosa & S.-C. Zhang. *Dissipationless Quantum Spin Current at Room Temperature*. Science, vol. 301, no. 5638, pages 1348–1351, 2003.
- [Murakami 2006] S. Murakami. *Intrinsic spin hall effect*, pages 197–209. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.

- [Nakagawa 2006] N. Nakagawa, H. Y. Hwang & D. A. Muller. *Why some interfaces cannot be sharp*. Nature Materials, vol. 5, no. 3, pages 204–209, 2006.
- [Nakamura 2012] H. Nakamura, T. Koga & T. Kimura. *Experimental Evidence of Cubic Rashba Effect in an Inversion-Symmetric Oxide*. Physical Review Letter, vol. 108, page 206601, 2012.
- [Nakamura 2020] H. Nakamura, D. Huang, J. Merz, E. Khalaf, P. Ostrovsky, A. Yaresko, D. Samal & H. Takagi. *Robust weak antilocalization due to spin-orbital entanglement in Dirac material Sr_3SnO* . Nature Communications, vol. 11, no. 1, 2020.
- [Nakashima 2017] T. Nakashima, D. Ichinose, Y. Ehara, T. Shimizu, T. Kobayashi, T. Yamada & H. Funakubo. *Effect of in-plane tensile strain in (100)/(001)-oriented epitaxial $PbTiO_3$ films on their phase transition temperature and tetragonal distortion*. Applied Physics Letters, vol. 110, no. 12, page 122902, 2017.
- [Narayan 2015] A. Narayan. *Class of Rashba ferroelectrics in hexagonal semiconductors*. Physical Review B, vol. 92, page 220101, 2015.
- [Nazir 2014] S. Nazir & K. Yang. *First-Principles Characterization of the Critical Thickness for Forming Metallic States in Strained $LaAlO_3/SrTiO_3(001)$ Heterostructure*. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 6, no. 24, pages 22351–22358, 2014.
- [Nazir 2015] S. Nazir, J. Cheng, M. Behtash, J. Luo & K. Yang. *Interface Energetics and Charge Carrier Density Amplification by Sn-Doping in $LaAlO_3/SrTiO_3$ Heterostructure*. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 7, no. 26, pages 14294–14302, 2015.
- [Nazir 2016] S. Nazir, M. Behtash, J. Cheng, J. Luo & K. Yang. *Nb and Ta layer doping effects on the interfacial energetics and electronic properties of $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterostructure : first-principles analysis*. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 18, no. 4, pages 2379–2388, 2016.
- [Nelder 1965] J. A. Nelder & R. Mead. *A Simplex Method for Function Minimization*. The Computer Journal, vol. 7, no. 4, pages 308–313, 1965.
- [Neugebauer 1992] J. Neugebauer & M. Scheffler. *Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on $Al(111)$* . Physical Review B, vol. 46, pages 16067–16080, 1992.
- [Nitta 1997] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi & T. Enoki. *Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted $In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ Heterostructure*. Physical Review Letter, vol. 78, pages 1335–1338, 1997.
- [Noether 1918] E. Noether. *Invariante Variationsprobleme*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, vol. 1918, pages 235–257, 1918.
- [Noheda 1999] B. Noheda, J. A. Gonzalo & M. Hagen. *Pulsed neutron diffraction study of Zr-rich PZT*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 11, no. 20, pages 3959–3965, 1999.
- [Noheda 2002] B. Noheda, L. Wu & Y. Zhu. *Low-temperature superlattice in monoclinic $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$* . Physical Review B, vol. 66, page 060103, 2002.
- [Noël 2020] P. Noël, F. Trier, L. M. Vicente Arche, J. Bréhin, D. C. Vaz, V. Garcia, S. Fusil, A. Barthélémy, L. Vila, M. Bibes & J.-P. Attané. *Non-volatile electric control of spin-charge conversion in a $SrTiO_3$ Rashba system*. Nature, vol. 580, no. 7804, pages 483–486, 2020.
- [Ohshima 2017] R. Ohshima, Y. Ando, K. Matsuzaki, T. Susaki, M. Weiler, S. Klingler, H. Huebl, E. Shikoh, T. Shinjo, S. T. B. Goennenwein & M. Shiraishi. *Strong evidence for d-electron spin transport at room temperature at a $LaAlO_3/SrTiO_3$ interface*. Nature Materials, vol. 16, no. 6, pages 609–614, 2017.
- [Ohtomo 2004] A. Ohtomo & H. Y. Hwang. *A high-mobility electron gas at the $LaAlO_3/SrTiO_3$ heterointerface*. Nature, vol. 427, no. 6973, pages 423–426, 2004.
- [Okuyama 1991] M. Okuyama & Y. Hamakawa. *Ferroelectric $PbTiO_3$ thin films and their application*. International Journal of Engineering Science, vol. 29, no. 3, pages 391–400, 1991.
- [Oudah 2016] M. Oudah, A. Ikeda, J. N. Hausmann, S. Yonezawa, T. Fukumoto, S. Kobayashi, M. Sato & Y. Maeno. *Superconductivity in the antiperovskite Dirac-metal oxide $Sr_{3-x}SnO$* . Nature Communications, vol. 7, no. 1, 2016.
- [Paillard 2019a] C. Paillard, S. Prokhorenko & L. Bellaiche. *Strain engineering of electro-optic constants in ferroelectric materials*. npj Computational Materials, vol. 5, no. 1, pages 1–5, 2019.
- [Paillard 2019b] C. Paillard, E. Torun, L. Wirtz, J. Íñiguez & L. Bellaiche. *Photoinduced Phase Transitions in Ferroelectrics*. Physical Review Letter, vol. 123, page 087601, 2019.

- [Park 2006] M. S. Park, S. H. Rhim & A. J. Freeman. *Charge compensation and mixed valency in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerfaces studied by the FLAPW method*. Physical Review B, vol. 74, page 205416, 2006.
- [Park 2014] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim & C. S. Hwang. *Thin $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Films : A New Lead-Free System for Electrostatic Supercapacitors with Large Energy Storage Density and Robust Thermal Stability*. Advanced Energy Materials, vol. 4, no. 16, page 1400610, 2014.
- [Park 2015] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Müller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick & C. S. Hwang. *Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin HfO_2 -Based Films*. Advanced Materials, vol. 27, no. 11, pages 1811–1831, 2015.
- [Pauli 2008] S. A. Pauli & P. R. Willmott. *Conducting interfaces between polar and non-polar insulating perovskites*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 20, no. 26, page 264012, 2008.
- [Pavlenko 2012] N. Pavlenko, T. Kopp, E. Y. Tsymlal, J. Mannhart & G. A. Sawatzky. *Oxygen vacancies at titanate interfaces : Two-dimensional magnetism and orbital reconstruction*. Physical Review B, vol. 86, page 064431, 2012.
- [Payne 2020] A. Payne, O. Brewer, A. Leff, N. A. Strnad, J. L. Jones & B. Hanrahan. *Dielectric, energy storage, and loss study of antiferroelectric-like Al-doped HfO_2 thin films*. Applied Physics Letters, vol. 117, no. 22, page 221104, 2020.
- [Perdew 1981] J. P. Perdew & A. Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, vol. 23, pages 5048–5079, 1981.
- [Perdew 1992] J. P. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, vol. 45, pages 13244–13249, 1992.
- [Perdew 1996a] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letter, vol. 77, pages 3865–3868, 1996.
- [Perdew 1996b] J. P. Perdew, M. Ernzerhof & K. Burke. *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*. The Journal of Chemical Physics, vol. 105, no. 22, pages 9982–9985, 1996.
- [Perdew 2005] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria & G. I. Csonka. *Prescription for the design and selection of density functional approximations : More constraint satisfaction with fewer fits*. The Journal of Chemical Physics, vol. 123, no. 6, page 062201, 2005.
- [Picozzi 2014] S. Picozzi. *Ferroelectric Rashba semiconductors as a novel class of multifunctional materials*. Frontiers in Physics, vol. 2, page 10, 2014.
- [Pizzi 2014] G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari & N. Marzari. *BoltzWann : A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis*. Computer Physics Communications, vol. 185, no. 1, pages 422–429, 2014.
- [Plekhanov 2014] E. Plekhanov, P. Barone, D. Di Sante & S. Picozzi. *Engineering relativistic effects in ferroelectric SnTe* . Physical Review B, vol. 90, page 161108, 2014.
- [Popović 2008] Z. S. Popović, S. Satpathy & R. M. Martin. *Origin of the Two-Dimensional Electron Gas Carrier Density at the LaAlO_3 on SrTiO_3 Interface*. Physical Review Letter, vol. 101, page 256801, 2008.
- [Qi 2020] Y. Qi, S. Singh & K. M. Rabe. *Stabilization of competing ferroelectric phases of HfO_2 under epitaxial strain*. arXiv :2001.08692 [cond-mat], 2020.
- [Qiao 2010] L. Qiao, T. C. Droubay, V. Shutthanandan, Z. Zhu, P. V. Sushko & S. A. Chambers. *Thermodynamic instability at the stoichiometric $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ interface*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 22, no. 31, page 312201, 2010.
- [Qiao 2018] J. Qiao, J. Zhou, Z. Yuan & W. Zhao. *Calculation of intrinsic spin Hall conductivity by Wannier interpolation*. Physical Review B, vol. 98, page 214402, 2018.
- [Qiu 2008] Q. Y. Qiu, V. Nagarajan & S. P. Alpay. *Film thickness versus misfit strain phase diagrams for epitaxial PbTiO_3 ultrathin ferroelectric films*. Physical Review B, vol. 78, page 064117, 2008.
- [Rashba 1959] E. I. Rashba & V. I. Sheka. *Symmetry of Energy Bands in Crystals of Wurtzite Type II. Symmetry of Bands with Spin-Orbit Interaction Included*. Fizika Tverdogo Tela : Collected Papers, vol. 2, pages 162–176, 1959.
- [Rau 2016] J. G. Rau, E. K.-H. Lee & H.-Y. Kee. *Spin-Orbit Physics Giving Rise to Novel Phases in Correlated Systems : Iridates and Related Materials*. Annual Review of Condensed Matter Physics, vol. 7, no. 1, pages 195–221, 2016.

- [Reig 2013] C. Reig & M. D. Cubells-Beltrán. *Gmr based sensors for ic current monitoring*, pages 103–131. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [Resta 1994] R. Resta. *Macroscopic polarization in crystalline dielectrics : the geometric phase approach*. Reviews of Modern Physics, vol. 66, no. 3, pages 899–915, 1994.
- [Reyren 2009] N. Reyren, S. Gariglio, A. D. Caviglia, D. Jaccard, T. Schneider & J.-M. Triscone. *Anisotropy of the superconducting transport properties of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*. Applied Physics Letters, vol. 94, no. 11, page 112506, 2009.
- [Reyren 2012] N. Reyren, M. Bibes, E. Lesne, J.-M. George, C. Deranlot, S. Collin, A. Barthélémy & H. Jaffrès. *Gate-Controlled Spin Injection at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interfaces*. Physical Review Letter, vol. 108, page 186802, 2012.
- [Rimai 1962] L. Rimai & G. A. deMars. *Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates*. Physical Review, vol. 127, pages 702–710, 1962.
- [Rinaldi 2018] C. Rinaldi, S. Varotto, M. Asa, J. Sławińska, J. Fujii, G. Vinai, S. Cecchi, D. Di Sante, R. Calarco, I. Vobornik, G. Panaccione, S. Picozzi & R. Bertacco. *Ferroelectric Control of the Spin Texture in GeTe* . Nano Letters, vol. 18, no. 5, pages 2751–2758, 2018. PMID : 29380606.
- [Rodel 2016] T. C. Rodel, F. Fortuna, S. Sengupta, E. Frantzeskakis, P. L. Favre, F. Bertran, B. Mercey, S. Matzen, G. Agnus, T. Maroutian, P. Lecoœur & A. F. Santander-Syro. *Universal Fabrication of 2D Electron Systems in Functional Oxides*. Advanced Materials, vol. 28, no. 10, pages 1976–1980, 2016.
- [Roothaan 1951] C. C. J. Roothaan. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Reviews of Modern Physics, vol. 23, pages 69–89, 1951.
- [Roy 2015] M. Roy. *The Tight Binding Method*. 2015.
- [Rubi 2020] K. Rubi, J. Gosteau, R. Serra, K. Han, S. Zeng, Z. Huang, B. Warot-Fonrose, R. Arras, E. Snoeck, Ariando, M. Goiran & W. Escoffier. *Aperiodic quantum oscillations in the two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*. npj Quantum Materials, vol. 5, no. 1, pages 1–7, 2020.
- [Sanders 2015] T. D. Sanders, M. T. Gray, F. J. Wong & Y. Suzuki. *$\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces doped with rare-earth ions*. Physical Review B, vol. 91, page 205112, 2015.
- [Sando 2018] D. Sando, Y. Yang, C. Paillard, B. Dkhil, L. Bellaiche & V. Nagarajan. *Epitaxial ferroelectric oxide thin films for optical applications*. Applied Physics Reviews, vol. 5, no. 4, page 041108, 2018.
- [Santander-Syro 2014] A. F. Santander-Syro, F. Fortuna, C. Bareille, T. C. Rödel, G. Landolt, N. C. Plumb, J. H. Dil & M. Radović. *Giant spin splitting of the two-dimensional electron gas at the surface of SrTiO_3* . Nature Materials, vol. 13, no. 12, pages 1085–1090, 2014.
- [Schafrank 2011] R. Schafrank, S. Li, F. Chen, W. Wu & A. Klein. *$\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface : Energy band alignment and its relation to the limits of Fermi level variation*. Physical Review B, vol. 84, page 045317, 2011.
- [Schoenflies 1891] A. Schoenflies. *Krystallsysteme und krystallstruktur*. Teubner, 1891.
- [Shanavas 2016] K. V. Shanavas. *Theoretical study of the cubic Rashba effect at the $\text{SrTiO}_3(001)$ surfaces*. Physical Review B, vol. 93, no. 4, page 045108, 2016.
- [Shirane 1952] G. Shirane & A. Takeda. *Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (I) Small Concentrations of PbTiO_3* . Journal of the Physical Society of Japan, vol. 7, no. 1, pages 5–11, 1952.
- [Silov 2004] A. Y. Silov, P. A. Blajnov, J. H. Wolter, R. Hey, K. H. Ploog & N. S. Averkiev. *Current-induced spin polarization at a single heterojunction*. Applied Physics Letters, vol. 85, no. 24, pages 5929–5931, 2004.
- [Sing 2009] M. Sing, G. Berner, K. Goß, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers & R. Claessen. *Profiling the Interface Electron Gas of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures with Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Review Letter, vol. 102, page 176805, 2009.
- [Singh 2017] G. Singh, A. Jouan, S. Hurand, C. Feuillet-Palma, P. Kumar, A. Dogra, R. Budhani, J. Lesueur & N. Bergeal. *Effect of disorder on superconductivity and Rashba spin-orbit coupling in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces*. Physical Review B, vol. 96, page 024509, 2017.
- [Sinitsyn 2007] N. A. Sinitsyn. *Semiclassical theories of the anomalous Hall effect*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 20, no. 2, page 023201, 2007.

- [Sinova 2015] J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back & T. Jungwirth. *Spin Hall effects*. Reviews of Modern Physics, vol. 87, pages 1213–1260, 2015.
- [Skierkowski 2007] A. Skierkowski & J. A. Majewski. *Strain Induced k -Linear Spin Splitting in III-V Semiconductors*. Acta Physica Polonica A, vol. 112, no. 2, page 455, 2007.
- [Slater 1954] J. C. Slater & G. F. Koster. *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. Physical Review, vol. 94, pages 1498–1524, 1954.
- [Slonczewski 1996] J. Slonczewski. *Current-driven excitation of magnetic multilayers*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 159, no. 1, pages L1–L7, 1996.
- [Sánchez 2013] J. C. R. Sánchez, L. Vila, G. Desfonds, S. Gambarelli, J. P. Attané, J. M. De Teresa, C. Magén & A. Fert. *Spin-to-charge conversion using Rashba coupling at the interface between non-magnetic materials*. Nature Communications, vol. 4, no. 1, page 2944, 2013.
- [Soler 2002] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón & D. Sánchez-Portal. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 14, no. 11, pages 2745–2779, 2002.
- [Steiner 2016] S. Steiner, S. Khmelevskiy, M. Marsmann & G. Kresse. *Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ alloys*. Physical Review B, vol. 93, page 224425, 2016.
- [Stengel 2011] M. Stengel. *First-Principles Modeling of Electrostatically Doped Perovskite Systems*. Physical Review Letters, vol. 106, no. 13, page 136803, 2011.
- [Stephens 1994] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski & M. J. Frisch. *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 98, no. 45, pages 11623–11627, 1994.
- [Strinati 1980] G. Strinati, H. J. Mattausch & W. Hanke. *Dynamical Correlation Effects on the Quasiparticle Bloch States of a Covalent Crystal*. Physical Review Letter, vol. 45, pages 290–294, 1980.
- [Stroppa 2014] A. Stroppa, D. Di Sante, P. Barone, M. Bokdam, G. Kresse, C. Franchini, M.-H. Whangbo & S. Picozzi. *Tunable ferroelectric polarization and its interplay with spin-orbit coupling in tin iodide perovskites*. Nature Communications, vol. 5, no. 1, page 5900, 2014.
- [Sun 1996] L. Sun, Y.-F. Chen, W.-H. Ma, L.-W. Wang, T. Yu, M.-S. Zhang & N.-B. Ming. *Evidence of ferroelectricity weakening in the polycrystalline PbTiO_3 thin films*. Applied Physics Letters, vol. 68, no. 26, pages 3728–3730, 1996.
- [Sun 2015] J. Sun, A. Ruzsinszky & J. Perdew. *Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional*. Physical Review Letters, vol. 115, no. 3, page 036402, 2015.
- [Szolnoki 2017] L. Szolnoki, A. Kiss, B. Dóra & F. Simon. *Spin-relaxation time in materials with broken inversion symmetry and large spin-orbit coupling*. Scientific Reports, vol. 7, no. 1, 2017.
- [Tao 2016] L. L. Tao & J. Wang. *Strain-tunable ferroelectricity and its control of Rashba effect in KTaO_3* . Journal of Applied Physics, vol. 120, no. 23, page 234101, 2016.
- [Tao 2017] L. L. Tao, T. R. Paudel, A. A. Kovalev & E. Y. Tsymbal. *Reversible spin texture in ferroelectric HfO_2* . Physical Review B, vol. 95, no. 24, page 245141, 2017.
- [Tao 2018] L. L. Tao & E. Y. Tsymbal. *Persistent spin texture enforced by symmetry*. Nature Communications, vol. 9, no. 1, page 2763, 2018.
- [Tao 2021] L. L. Tao & E. Y. Tsymbal. *Perspectives of spin-textured ferroelectrics*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 54, no. 11, page 113001, 2021.
- [Thiel 2006] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider & J. Mannhart. *Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures*. Science, vol. 313, no. 5795, pages 1942–1945, 2006.
- [Tran 2009] F. Tran & P. Blaha. *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*. Physical Review Letter, vol. 102, page 226401, 2009.
- [Ullah 2017] S. Ullah. *Optical control and detection of spin coherence in multilayer systems*. PhD thesis, 2017.
- [Unoki 1967] H. Unoki & T. Sakudo. *Electron Spin Resonance of Fe^{3+} in SrTiO_3 with Special Reference to the 110 K Phase Transition*. Journal of the Physical Society of Japan, vol. 23, no. 3, pages 546–552, 1967.

- [Vajna 2012] S. Vajna, E. Simon, A. Szilva, K. Palotas, B. Ujfalussy & L. Szunyogh. *Higher-order contributions to the Rashba-Bychkov effect with application to the Bi/Ag(111) surface alloy*. Physical Review B, vol. 85, page 075404, 2012.
- [Valenzuela 2006] S. O. Valenzuela & M. Tinkham. *Direct electronic measurement of the spin Hall effect*. Nature, vol. 442, no. 7099, pages 176–179, 2006.
- [van der Marel 2011] D. van der Marel, J. L. M. van Mechelen & I. I. Mazin. *Common Fermi-liquid origin of T^2 resistivity and superconductivity in n -type SrTiO_3* . Physical Review B, vol. 84, page 205111, 2011.
- [Vanderbilt 1990] D. Vanderbilt. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, vol. 41, pages 7892–7895, 1990.
- [Vanderbilt 2018] D. Vanderbilt. *Berry phases in electronic structure theory : Electric polarization, orbital magnetization and topological insulators*. Cambridge University Press, 2018.
- [Varignon 2018] J. Varignon, L. Vila, A. Barthélémy & M. Bibes. *A new spin for oxide interfaces*. Nature Physics, vol. 14, no. 4, pages 322–325, 2018.
- [Varignon 2019] J. Varignon, J. Santamaria & M. Bibes. *Electrically Switchable and Tunable Rashba-Type Spin Splitting in Covalent Perovskite Oxides*. Physical Review Letter, vol. 122, page 116401, 2019.
- [Vaz 2018] D. C. Vaz, A. Barthélémy & M. Bibes. *Oxide spin-orbitronics : New routes towards low-power electrical control of magnetization in oxide heterostructures*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 57, no. 9, page 0902A4, 2018.
- [Vaz 2019] D. C. Vaz, P. Noël, A. Johansson, B. Göbel, F. Y. Bruno, G. Singh, S. McKeown-Walker, F. Trier, L. M. Vicente-Arche, A. Sander, S. Valencia, P. Bruneel, M. Vivek, M. Gabay, N. Bergeal, F. Baumberger, H. Okuno, A. Barthélémy, A. Fert, L. Vila, I. Mertig, J.-P. Attané & M. Bibes. *Mapping spin-charge conversion to the band structure in a topological oxide two-dimensional electron gas*. Nature Materials, vol. 18, no. 11, pages 1187–1193, 2019.
- [Vedyayev 2013] A. V. Vedyayev, M. S. Titova, N. V. Ryzhanova, M. Y. Zhuravlev & E. Y. Tsymlal. *Anomalous and spin Hall effects in a magnetic tunnel junction with Rashba spin-orbit coupling*. Applied Physics Letters, vol. 103, no. 3, page 032406, 2013.
- [Vosko 1980] S. H. Vosko, L. Wilk & M. Nusair. *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis*. Canadian Journal of Physics, vol. 58, no. 8, pages 1200–1211, 1980.
- [Waldrop 2016] M. M. Waldrop. *The chips are down for Moore’s law*. Nature News, vol. 530, no. 7589, page 144, 2016.
- [Wang 2006] X. Wang, J. R. Yates, I. Souza & D. Vanderbilt. *Ab initio calculation of the anomalous Hall conductivity by Wannier interpolation*. Physical Review B, vol. 74, page 195118, 2006.
- [Wang 2014] L.-W. Wang. *Divide-and-conquer quantum mechanical material simulations with exascale supercomputers*. National Science Review, vol. 1, no. 4, pages 604–617, 2014.
- [Wang 2020] H. Wang, P. Gopal, S. Picozzi, S. Curtarolo, M. Buongiorno Nardelli & J. Sławińska. *Spin Hall effect in prototype Rashba ferroelectrics GeTe and SnTe* . npj Computational Materials, vol. 6, no. 1, 2020.
- [Wannier 1937] G. H. Wannier. *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*. Physical Review, vol. 52, pages 191–197, 1937.
- [Wei 2018] Y. Wei, P. Nukala, M. Salverda, S. Matzen, H. J. Zhao, J. Momand, A. S. Everhardt, G. Agnus, G. R. Blake, P. Lecoeur, B. J. Kooi, J. Íñiguez, B. Dkhil & B. Noheda. *A rhombohedral ferroelectric phase in epitaxially strained $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films*. Nature Materials, vol. 17, no. 12, pages 1095–1100, 2018.
- [Weng 2014] H. Weng, X. Dai & Z. Fang. *Exploration and prediction of topological electronic materials based on first-principles calculations*. MRS Bulletin, vol. 39, no. 10, page 849–858, 2014.
- [Wilk 2001] G. D. Wilk, R. M. Wallace & J. M. Anthony. *High- k gate dielectrics : Current status and materials properties considerations*. Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 10, pages 5243–5275, 2001.
- [Winkler 2003] R. Winkler. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Springer Tracts in Modern Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [Witczak-Krempa 2014] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim & L. Balents. *Correlated Quantum Phenomena in the Strong Spin-Orbit Regime*. Annual Review of Condensed Matter Physics, vol. 5, no. 1, pages 57–82, 2014.
- [Wolfram 2006] T. Wolfram & S. Ellialtıoglu. *Introductory discussion of the perovskites*, page 1–26. Cambridge University Press, 2006.

- [Yafet 1963] Y. Yafet. *g Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons Part of the work connected with the preparation of this article, in particular the work on spin-lattice relaxation, was done while the author was at the Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh, Pennsylvania.* volume 14 of *Solid State Physics*, pages 1–98. Academic Press, 1963.
- [Yamaguchi 2017] N. Yamaguchi & F. Ishii. *Strain-induced large spin splitting and persistent spin helix at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface.* *Applied Physics Express*, vol. 10, no. 12, page 123003, 2017.
- [Yan 2018] H. Yan, Z. Zhang, S. Wang, X. Wei, C. Chen & K. Jin. *Magnetism Control by Doping in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterointerfaces.* *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 16, pages 14209–14213, 2018.
- [Yang 2011] X. Yang & H. Su. *Polarization and Electric Field Dependence of Electronic Properties in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures.* *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 10, pages 3819–3823, 2011.
- [Yang 2012] Y. Yang, W. Ren, M. Stengel, X. H. Yan & L. Bellaiche. *Revisiting Properties of Ferroelectric and Multiferroic Thin Films under Tensile Strain from First Principles.* *Physical Review Letter*, vol. 109, page 057602, 2012.
- [Yang 2016] M. Yang, K. Han, O. Torresin, M. Pierre, S. Zeng, Z. Huang, T. V. Venkatesan, M. Goiran, J. M. D. Coey, Ariando & W. Escoffier. *High field magneto-transport in two-dimensional electron gas $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$.* *Applied Physics Letters*, vol. 109, no. 12, page 122106, 2016.
- [Yang 2018] M. Yang. *High magnetic field studies of 2DEG in graphene on SiC and at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface.* These de doctorat, Toulouse, INSA, 2018.
- [YU 2010] P. YU & M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors : Physics and materials properties.* Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [Yu 2014] L. Yu & A. Zunger. *A polarity-induced defect mechanism for conductivity and magnetism at polar–nonpolar oxide interfaces.* *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, page 5118, 2014.
- [Yuan 2019] L. Yuan, Q. Liu, X. Zhang, J.-W. Luo, S.-S. Li & A. Zunger. *Uncovering and tailoring hidden Rashba spin–orbit splitting in centrosymmetric crystals.* *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, page 906, 2019.
- [Yuasa 2004] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki & K. Ando. *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ magnetic tunnel junctions.* *Nature Materials*, vol. 3, no. 12, pages 868–871, 2004.
- [Yuk 2017] S. F. Yuk, K. C. Pitike, S. M. Nakhmanson, M. Eisenbach, Y. W. Li & V. R. Cooper. *Towards an accurate description of perovskite ferroelectrics : exchange and correlation effects.* *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [Zhang 2014] X. Zhang, Q. Liu, J.-W. Luo, A. J. Freeman & A. Zunger. *Hidden spin polarization in inversion-symmetric bulk crystals.* *Nature Physics*, vol. 10, no. 5, pages 387–393, 2014.
- [Zhang 2017] Y. Zhang, J. Sun, J. P. Perdew & X. Wu. *Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA.* *Physical Review B*, vol. 96, page 035143, 2017.
- [Zhang 2018] L. Zhang, B. Pang, Y. B. Chen & Y. Chen. *Review of Spin–Orbit Coupled Semimetal SrIrO_3 in Thin Film Form.* *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 43, no. 5, pages 367–391, 2018.
- [Zhang 2020] Y. Zhang, Q. Yang, L. Tao, E. Y. Tsymlal & V. Alexandrov. *Effects of Strain and Film Thickness on the Stability of the Rhombohedral Phase of HfO_2 .* *arXiv :2001.09192 [cond-mat]*, 2020.
- [Zhao 2018] H. J. Zhao, A. Filippetti, C. Escorihuela-Sayalero, P. Delugas, E. Canadell, L. Bellaiche, V. Fiorentini & J. Íñiguez. *Meta-screening and permanence of polar distortion in metallized ferroelectrics.* *Physical Review B*, vol. 97, page 054107, 2018.
- [Zhao 2020a] H. J. Zhao, P. Chen, C. Paillard, R. Arras, Y.-W. Fang, X. Li, J. Gosteau, Y. Yang & L. Bellaiche. *Large spin splittings due to the orbital degree of freedom and spin textures in a ferroelectric nitride perovskite.* *Physical Review B*, vol. 102, page 041203, 2020.
- [Zhao 2020b] H. J. Zhao, H. Nakamura, R. Arras, C. Paillard, P. Chen, J. Gosteau, X. Li, Y. Yang & L. Bellaiche. *Purely Cubic Spin Splittings with Persistent Spin Textures.* *Physical Review Letter*, vol. 125, page 216405, 2020.
- [Zhong 2010] Z. Zhong, P. X. Xu & P. J. Kelly. *Polarity-induced oxygen vacancies at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces.* *Physical Review B*, vol. 82, page 165127, 2010.
- [Zhong 2013] Z. Zhong, A. Tóth & K. Held. *Theory of spin-orbit coupling at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces and SrTiO_3 surfaces.* *Physical Review B*, vol. 87, no. 16, page 161102, 2013.

- [Zhou 2021] Z. Zhou, P. Marcon, X. Devaux, P. Pigeat, A. Bouché, S. Migot, A. Jaafar, R. Arras, M. Vergnat, L. Ren, H. Tornatzky, C. Robert, X. Marie, J. George, H. Jaffrès, M. Stoffel, H. Rinnert, Z. Wei, P. Renucci, L. Calmels & Y. Lu. *Large Perpendicular Magnetic Anisotropy in Ta/CoFeB/MgO on Full-Coverage Monolayer MoS₂ and First-Principles Study of Its Electronic Structure*. ACS applied materials & interfaces, vol. 13, no. 27, pages 32579–32589, 2021.
- [Zubko 2011] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez & J.-M. Triscone. *Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures*. Annual Review of Condensed Matter Physics, vol. 2, no. 1, pages 141–165, 2011.

Résumé :

Calculs *ab initio* des effets spin-orbite de type « Rashba » dans des oxydes de métaux de transition et leurs interfaces.

La « spinorbitronique » est un domaine de recherche en pleine expansion qui pourrait permettre de proposer de nouveaux dispositifs électroniques tirant profit de l'interaction spin-orbite afin d'en améliorer les performances, notamment en termes de consommation énergétique. Durant cette thèse, nous avons effectué des calculs numériques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de mieux décrire et comprendre les effets spin-orbite de type Rashba dans différents oxydes de métaux de transition et leurs interfaces. Ces calculs *ab initio* ont été complétés par des calculs reposant sur la méthode des liaisons fortes ou par le développement d'hamiltoniens basés sur la théorie des invariants, tout ceci dans le but de réaliser une analyse plus fine de l'origine des levées de dégénérescence en énergie observées dans la structure électronique en fonction du spin ou de l'orientation des textures de spin qui en résultent. Les différents résultats pourront servir à déterminer quels sont les paramètres primordiaux à optimiser afin d'obtenir les effets spin-orbite désirés pour une application donnée.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont principalement porté sur l'étude des couplages spin-orbite dans deux matériaux de structure pérovskite. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'oxyde $\text{SrTiO}_3(001)$ interfacé avec LaAlO_3 , système déjà bien connu pour présenter un gaz d'électrons bidimensionnel et des taux de conversion spin-charge par effet Rashba-Edelstein particulièrement élevés. Par la suite, nous avons étudié l'oxyde ferroélectrique PbTiO_3 , qui est composé d'un élément chimique lourd et peut ainsi être présenté comme une alternative 3D aux systèmes à base de SrTiO_3 . Pour ce système, l'orientation de la polarisation électrique du matériau pourrait être contrôlée par l'application d'un champ électrique, mais aussi grâce à des effets de contraintes épitaxiales. Dans un troisième temps, nous avons présenté des résultats préliminaires obtenus pour le composé HfO_2 , ferroélectrique en couche mince, et nous avons montré comment ce matériau pourrait être utilisé pour contrôler les effets spin-orbite d'une couche de métal lourd adjacente. Finalement, nous avons proposé une description brève d'autres études réalisées durant cette thèse et qui viennent confirmer la richesse de la physique des oxydes de métaux de transition.

Mots-clés : Calculs *ab initio* (DFT), oxydes de métaux de transition, couplages spin-orbite, effet Rashba et Dresselhaus, interface « tout-oxyde », ferroélectricité.

Abstract :

***Ab initio* calculations of "Rashba"-like spin-orbit effects in transition metal oxides and their interfaces.**

"Spinorbitronics" is a fast-growing field of research that aims at proposing new devices taking advantage of the spin-orbit interaction in order to improve the performance in regard to conventional electronic devices, especially in terms of energy consumption. During this thesis, we performed numerical calculations based on density-functional theory (DFT) in order to better describe and understand the "Rashba"-like effects arising from the spin-orbit interaction in different transition metal oxides and their interfaces. These *ab initio* calculations have been extended by calculations based on tight-binding models or by the development of Hamiltonians based on the theory of invariants, all of this, in the aim of carrying out a deeper analysis of the origin of spin splittings observed in the band structure or of the orientation of the resulting spin texture. A side goal of this thesis has been to determine the essential physical parameters to be optimized in order to obtain the desired spin-orbit effect.

The work we performed was mainly focused on the study of spin-orbit couplings in two perovskite materials. First of all, we were interested in the SrTiO_3 oxide interfaced with LaAlO_3 ; this system is already well known for its capacity to host a two-dimensional electron gas and to display particularly high spin-charge-conversion rates through the Rashba-Edelstein effect. Subsequently, we studied the bulk ferroelectric oxide PbTiO_3 , which is composed of a heavy chemical element and can thus be presented as a 3D alternative to SrTiO_3 -based systems. For this system, the orientation of the electrical polarization could be controlled by the application of an electric field, but also by epitaxial strain effects. In addition to these two studies, we also present some preliminary results obtained for a ferroelectric thin-film of HfO_2 , in which we attempt to show how this material could be used to control the spin-orbit effects of an adjacent heavy-metal layer. Finally, we propose a brief description of other studies carried out during this thesis, which confirm the richness of the physics of transition-metal oxides.

Keywords : *Ab initio* calculations (DFT), transition-metal oxides, spin-orbit coupling, Rashba and Dresselhaus effects, all-oxide interfaces, ferroelectricity.