



**HAL**  
open science

# Calculs ab initio des propriétés électroniques d'oxydes de métaux de transition pour l'électronique de spin

Rémi Arras

► **To cite this version:**

Rémi Arras. Calculs ab initio des propriétés électroniques d'oxydes de métaux de transition pour l'électronique de spin. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2020. tel-03059281

**HAL Id: tel-03059281**

**<https://hal.science/tel-03059281>**

Submitted on 12 Dec 2020

**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.

Manuscrit

en vue de l'obtention de l'

## HABILITATION À DIRIGER LES RECHERCHES

Délivrée par : l'Université Paul Sabatier - Toulouse III

---

Présentée par : Rémi Arras  
Soutenue le : 30 juin 2020

# Calculs *ab initio* des propriétés électroniques d'oxydes de métaux de transition pour l'électronique de spin

---

### Jury :

Pr. AGNÈS BARTHÉLÉMY  
Dr. CYRILLE BARRETEAU  
Dr. MARIE-BERNADETTE LEPETIT  
Pr. XAVIER ROCQUEFELTE  
Dr. ERIC BOUSQUET  
Pr. LIONEL CALMELS

Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteuse  
Rapporteur  
Examineur  
Membre du jury

---

Ecole Doctorale : Science de la matière  
Unité de Recherche : CEMES-CNRS, UPR 8011

---

## *Remerciements*

---

Les calculs dont les résultats sont présentés dans la suite ont été réalisés essentiellement à l'aide des ressources attribuées par le centre de calculs intensifs régional CALMIP<sup>1</sup>, et également avec le support des centres nationaux CINES<sup>2</sup>, IDRIS<sup>2</sup> et LRZ.

Je tiens à remercier Lionel Calmels pour la relecture de ce manuscrit, ses enseignements et conseils au cours des années où nous avons travaillé ensemble, et bien entendu, son optimisme à toute épreuve. Je remercie Julien Gosteau pour son travail durant sa thèse, ses nombreux scripts à tout faire et les discussions que nous avons eues sur bon nombre de questions liées aux effets spin-orbite. Un grand merci également à toutes les personnes, expérimentateurs ou théoriciens, avec qui j'ai eu l'occasion de travailler durant ces treize années et dont la liste peut être retrouvée dans l'annexe 2.

Finalement, je voudrais remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail dans un contexte quelque peu inhabituel en raison de la pandémie de coronavirus (COVID-19), à savoir de lire mon manuscrit en plein confinement et d'assister à ma soutenance dans un format mixte présentiel/virtuel. Je les remercie en particulier pour leurs conseils et les discussions que nous avons eu sur mes travaux. Merci donc à Agnès Barthélémy<sup>3</sup> (présidente du jury), Cyrille Barreteau<sup>4</sup> (rapporteur), Marie-Bernadette Lepetit<sup>5</sup> (rapporteuse), Xavier Rocquefelte<sup>6</sup> (rapporteur), Eric Bousquet<sup>7</sup> (examinateur) et Lionel Calmels<sup>8</sup> (membre du jury et « parrain » de mon HdR).

---

1. Allocations p0882, p1229, p1252, p12169, p1313, p1446, p1509 et p19004

2. Allocation GENCI 2017-[A0020910070]

3. Unité Mixte de Physique, CNRS, Thales, Université Paris-Saclay, 91767, Palaiseau, France

4. SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

5. CNRS, Institut Néel et Institut Laue-Langevin, F-38000 Grenoble, France

6. CNRS, Université de Rennes, Institut Des Sciences Chimiques de Rennes, 35000 Rennes, France

7. Physique Théorique des Matériaux, CESAM, Université de Liège, B-4000 Sart-Tilman, Belgium

8. CEMES, CNRS, Université de Toulouse, F-31055 Toulouse, France

---

# *Sommaire*

---

<b>Préambule</b>	<b>7</b>
<b>1 Oxydes complexes de métaux de transition d'intérêt technologique</b>	<b>9</b>
1.1 Oxydes complexes et complexité des oxydes	9
1.1.1 Une petite introduction	9
1.1.2 Structures pérovskite et spinelle - Propriétés magnétiques	12
1.2 Dispositifs pour l'électronique, la spintronique et la spinorbitronique	15
1.2.1 Problématique sociétale	15
1.2.2 Les oxydes dans les mémoires	15
1.2.3 Jonctions tunnel magnétiques	17
1.2.4 Matériaux multiferroïques et couplage magnétoélectrique	21
1.2.5 Spin-orbitronique	23
1.2.6 Intérêt des matériaux bidimensionnels et des interfaces	28
1.3 Conclusion	29
<b>2 Matériaux pour réaliser des dispositifs à magnéto-résistance élevée</b>	<b>30</b>
2.1 Magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$	30
2.1.1 La demi-métallicité de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , un débat qui perdure	31
2.1.2 Effets des défauts ponctuels	32
2.1.3 Défauts bidimensionnels : les parois d'antiphase	34
2.1.4 Interfaces $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$	35
2.1.5 Discussion et conclusion	37
2.2 Interlude 1 : une alternative aux oxydes demi-métalliques, les alliages d'Heusler.	39
2.2.1 Effets du désordre de cations dans $\text{Co}_2\text{MnSi}$	40
2.2.2 Heterostructures « tout-Heusler » et robustesse de la demi-métallicité à l'interface de terminaison $\text{Fe}_2/\text{MnSi}$	42
2.3 Conclusion générale	43
<b>3 Effets magnétoélectriques</b>	<b>45</b>
3.1 Matériaux multiferroïques extrinsèques	45
3.1.1 Introduction	45
3.1.2 L'interface $\text{Co}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$	47
3.2 Effets spin-orbite dans les oxydes non-centrosymétriques	52
3.2.1 Quelques généralités sur les effets spin-orbite dans des systèmes non-magnétiques sans symétrie d'inversion	52
3.2.2 Effets spin-orbite dans les oxydes ferroélectriques massifs	54
3.2.3 Comparaison avec les effets Rashba aux interfaces d'oxydes	59

3.3	Conclusions et perspectives . . . . .	60
3.3.1	Perspectives liées aux interfaces multiferroïques . . . . .	61
3.3.2	Perspectives liées aux effets spin-orbite . . . . .	62
3.3.3	Perspectives générales . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Systèmes bidimensionnels</b>	<b>65</b>
4.1	Gaz bidimensionnel d'électrons et interface conductrices . . . . .	65
4.1.1	Le cas d'école $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ . . . . .	65
4.1.2	Interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ dopée . . . . .	71
4.1.3	Effet d'une couche déposée sur $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ . . . . .	74
4.1.4	Autres interfaces polaires : vers un gaz 2D d'électrons polarisé en spin . . . . .	77
4.2	Interlude 2 : Les semi-conducteurs 2D . . . . .	81
4.3	Conclusions et perspectives . . . . .	83
4.3.1	Interfaces conductrices d'oxydes . . . . .	83
4.3.2	Semi-conducteurs 2D . . . . .	84
	<b>Conclusion</b>	<b>85</b>
	<b>Annexe 1 : Méthodes de calculs</b>	<b>87</b>
	<b>Annexe 2 : Contexte des études</b>	<b>95</b>
	<b>Annexe 3 : <i>Curriculum vitae</i></b>	<b>98</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>105</b>

---

## *Liste des abréviations*

---

### **Méthodes de calcul et approximations**

ASA	<i>Atomic Sphere Approximation</i>
CPA	<i>Coherent Potential Approximation</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GKA	Goodenough-Kanamori-Anderson
LLG	Landau-Lifshitz-Gilbert
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
SPR-KKR	<i>Spin-Polarized Relativistic Korringa-Kohn</i> (code)
TB	<i>Tight-Binding</i>
VASP	<i>Vienna Ab Initio Package</i> (code)
VWN	Vosko-Wilk-Nusair

### **Composés chimiques**

CFO	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CMS	Co <sub>2</sub> MnSi
LAO	LaAlO <sub>3</sub>
LTO	LaTiO <sub>3</sub>
MAO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
PTO	PbTiO <sub>3</sub>
PZT	Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>
STO	SrTiO <sub>3</sub>

TMDC *Transition Metal Dichalcogenide*

### **Sigles des institutions**

CEMES	Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes structurales
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
MEM	Matériaux et dispositifs pour l'Electronique et le Magnétisme
TALEM	<i>Transpyrenean Associated Laboratory for Electron Microscopy</i>

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

### **Méthodes expérimentales**

AFM *Atomic Force Microscope*  
ARPES *Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy*  
HAADF *High-Angle Annular Dark Field*  
MBE *Molecular Beam Epitaxy*  
MFM *Magnetic Force Microscopy*  
PES *PhotoEmission Spectroscopy*  
PFM *Piezoresponse Force Microscopy*  
PLD *Pulsed Laser Deposition*  
STS *Scanning Tunneling Spectroscopy*

### **Autres sigles**

2DEG *Two-dimensional electron gas*  
A/C/G/TMR *Anisotropic/Colossal/Giant/Tunnel MagnetoResistance*  
A/SHE *Anomalous/Spin Hall Effect*  
APB *AntiPhase Boundary*  
BIA *Bulk Inversion Asymmetry*  
BM *Bonding Mechanism*  
CBM *Conduction Band Minimum*  
CE *Charge Effect*  
CMOS *Complementary Metal Oxide Semiconductor*  
D/M/Ox/Re/SRAM *Dynamic/Magnetic/Oxide/Resistive/Static Random Access Memory*  
DOS *Density Of States*  
f.u. *formula unit*  
F/MTJ *Ferroelectric/Magnetic Tunnel Junction*  
fcc *face-centered cubic*  
FE *FerroElectric*  
FERSC *FerroElectric Rashba SemiConductor*  
FET *Field-Effect Transistor*  
hcp *hexagonal close packed*  
HDD *Hard Disk Drive*  
IEE *Inverse Edelstein Effect*  
IRDS *International Roadmap for Devices and Systems*  
LED *Light-emitting diode*  
MCAE *MagnetoCrystalline Anisotropy Energy*  
MEC *MagnetoElectric coupling*  
MOSFET *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*  
MRC *Magnetic ReConstruction*  
PSH *Persistent Spin Helix*

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

SBH	<i>Schottky Barrier Height</i>
SIA	<i>Surface Inversion Asymmetry</i>
SOT	<i>Spin-orbit torque</i>
STT	<i>Spin-Transfer torque</i>
TAS	<i>Thermally Assisted Switching</i>
u.c.	<i>unit cell</i>
VBM	<i>Valence Band Maximum</i>



---

## Préambule

---

Loin d'une motivation issue d'un narcissisme spontané, ce rapport, qui retrace mes différentes activités de recherche depuis leur commencement (2007-2019) et propose un projet de recherche pour les années à venir, constitue un exercice d'écriture nécessaire et obligatoire pour accompagner ma demande d'Habilitation à Diriger les Recherches auprès de l'université de Toulouse.

Au cours de mes cinq premières années d'études (2002-2007) de physique fondamentale et nanophysique à l'université Paul Sabatier (Toulouse III), j'ai effectué des stages qui m'ont permis de découvrir le monde de la recherche et de m'initier à différentes thématiques qui constituent encore à l'heure actuelle mon cœur de métier, à savoir l'*étude numérique d'oxydes potentiellement intéressants pour l'électronique (de spin)*. Ces travaux ont été par la suite confortés lors de mes trois années de doctorat (2007-2010) effectué au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes structurales (CEMES, UPR 8011, Toulouse); trois années au cours desquelles j'ai étudié les propriétés électroniques de l'oxyde demi-métallique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , aussi connu sous le nom de magnétite. Après un an de stage post-doctoral dans le groupe de R. Pentcheva (Ludwig-Maximilians-Universität, Munich, 2010-2011), j'ai été recruté au CEMES comme chargé de recherche CNRS en 2011 (titularisation en 2012) et ai fait partie dans un premier temps du groupe Nanomatériaux. Je suis actuellement membre du groupe « Matériaux et dispositifs pour l'Electronique et le Magnétisme » (MEM, 2016 - ...).

Mes travaux de recherche ont jusqu'à présent consisté à *appliquer des méthodes de calculs ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier numériquement les propriétés électroniques et magnétiques de couches minces d'oxydes complexes*. Je me suis notamment intéressé à l'évolution de ces propriétés en fonction de la contrainte, de la dimensionnalité et surtout de l'environnement chimique au voisinage des interfaces, des surfaces, ou de défauts de structure.

Les motivations de mes études sont doubles : 1) *aider à l'interprétation des mesures expérimentales* réalisées par divers collaborateurs et 2) *prédire de nouvelles propriétés ou trouver de nouveaux matériaux* qui pourront par la suite motiver de futures études.

Les différents résultats résumés dans les prochaines pages de ce manuscrit sont en lien avec les propriétés physiques de matériaux d'intérêt technologique, généralement pour les domaines de l'électronique de spin (ou *spintronique*) et le domaine émergent de la *spin-orbitronique*. La meilleure compréhension de ces propriétés pourrait permettre une amélioration de composants existants, voire la création de nouveaux dispositifs multi-fonctionnels, plus performants en termes de miniaturisation, de rapidité, ou de consommation d'énergie.

Le présent rapport est divisé en quatre parties. Dans la *partie 1*, les objets d'études et leurs potentielles applications en électronique seront explicités avec l'*état de l'art* associé. Les parties suivantes décrivent plus précisément les résultats que j'ai obtenus depuis mes début dans la recherche. Dans la *partie 2*, nous décrirons les propriétés électroniques de deux familles de *demi-métaux*, des matériaux possédant une forte polarisation en spin au niveau de Fermi, et donc

potentiellement intéressants comme électrode dans des dispositifs spintroniques. Dans la *partie 3*, nous nous intéresserons aux *effets magnéto-électriques* et aux effets liés au *couplage spin-orbite*, deux propriétés essentielles pour obtenir un contrôle des propriétés magnétiques à faible coût énergétique à l'aide d'un champ électrique. Finalement, dans la *partie 4*, nous discuterons des propriétés pouvant émerger dans des *systèmes bidimensionnels*, en particulier en lien avec la manipulation de gaz bidimensionnels d'électrons.

Mon activité de recherche étant axée sur l'utilisation de codes DFT développés dans d'autres groupes, ceux-ci (ainsi que les méthodes et approximations sur lesquelles ils reposent) ne seront pas détaillés outre mesure dans ce rapport, mais principalement décrits en note de bas de page et rappelés dans l'annexe 1. Une liste des collaborations et une description du contexte de chaque étude est donnée dans l'annexe 2. Pour simplifier la reconnaissance des termes utilisés dans la littérature, les abréviations et sigles techniques correspondent aux versions anglaises (veuillez consulter la liste des abréviations lorsque celles-ci ne sont pas décrites dans le texte).

# Partie 1

---

## *Oxydes complexes de métaux de transition d'intérêt technologique*

---

Ce chapitre constitue un *bilan bibliographique* non exhaustif sur les oxydes, avec pour but de détailler les principes et concepts de base qui seront développés par la suite, ainsi que d'identifier les propriétés clés et les améliorations recherchées pour ces matériaux. Les résultats que j'ai personnellement obtenus sur ces oxydes seront exposés dans les parties suivantes du rapport.

### 1.1 Oxydes complexes et complexité des oxydes

#### 1.1.1 Une petite introduction

Constitués de l'association d'anions d'oxygène  $O^{2-}$  très électronégatifs et de cations avec lesquels ces derniers forment des liaisons partiellement ioniques, les oxydes constituent une vaste famille de matériaux<sup>1</sup> dont l'intérêt n'est plus à démontrer.

Les oxydes sont des matériaux qui peuvent être présents à l'état naturel et qui sont les éléments les plus abondants de la croûte (quartz  $SiO_2$ ) et du manteau (Olivine  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ , pérovskite bridgmanite  $(Mg,Fe)SiO_3$  et post-perovskite  $MgSiO_3$ ) terrestre<sup>2</sup>. Ils peuvent servir à la production de métaux par réduction. Même non désirés, la formation d'oxydes est souvent à prendre en compte lors de la synthèse d'échantillons ou de l'exposition des métaux à l'air ambiant. Les oxydes peuvent être de bons catalyseurs et ont comme particularité de pouvoir réagir avec l'eau pour former des acides ou des bases.

Pour illustrer la variété des applications dérivant des oxydes, considérons la magnétite,  $Fe_3O_4$ , qui est l'objet d'une étude décrite dans le chapitre 2. Cet oxyde est connu depuis l'antiquité par les Grecs et les Chinois et il a acquis un véritable statut de matériau historique du fait de son lien étroit avec la découverte du magnétisme – la magnétite peut s'aimanter naturellement grâce aux forts courants électriques produits par la foudre [Blackman 83] – et des ses premières utilisations dans les boussoles pour la navigation [Merrill 98, Coey 09]. A une époque plus contemporaine, au début du XXe siècle, la magnétite et d'autres ferrites ont été utilisées par L. Néel pour décrire en 1948 le ferrimagnétisme [Néel 48]. La magnétite a aussi été très

---

1. On peut considérer comme faisant partie des oxydes tous composés formés à base d'atomes d'oxygène et d'atomes moins électronégatifs. En minéralogie, d'après la classification de Stunz (<https://www.mindat.org/strunz.php>), les carbonates et nitrates, les borates, les sulphates et dérivés, les phosphates et dérivés, et les silicates forment des classes de minerais distinctes des oxydes.

2. Ces composés appartiennent plus exactement à la famille des silicates si on se réfère à la classification de Stunz.

étudiée de par la transition métal-isolant, dite transition de Verwey [Verwey 41, Verwey 47a], qu'elle subit à 120 K et qui tire son origine d'un changement de phase cristallographique de cubique à monoclinique entraînant l'apparition d'un ordre de charges et d'orbitales à basse température [Leonov 04, Rozenberg 06, Piekarczyk 07, Bohra 19]. Plus récemment encore, la magnétite a trouvé un regain d'intérêt du fait de son caractère demi-métallique et de ses propriétés magnétiques, potentiellement idéales pour des applications en électronique de spin. Ce matériau est en outre un parfait exemple de la diversité des domaines d'application dans lesquels les oxydes peuvent contribuer, allant de l'électronique et des capteurs magnétiques [Opel 12, Valenzuela 12] à la biologie/médecine<sup>3</sup>, en passant par la catalyse chimique [He 15].

Plus généralement, un des principaux intérêts des oxydes provient de la multitude de composés pouvant être générés du fait du grand nombre de cations compatibles pour une association avec les atomes d'oxygène et du nombre encore plus important de combinaisons de cations envisageables pour les composés complexes [Hulliger 05, Coll 19]<sup>4</sup>.

Comme nous le discuterons en détails par la suite, dans le domaine de l'électronique, cette diversité de matériaux offre l'espoir de découvrir de nouvelles propriétés utiles pour la conception de dispositifs innovants qui pourraient permettre de s'émanciper du dictat imposé par la loi de Moore [Moore 98, Moore 06]<sup>5</sup>. Dans le cas des oxydes de métaux de transition, le caractère partiellement ionique des liaisons formées par hybridation des bandes 2p des atomes d'oxygène et des bandes corrélées d ou f de certains cations tend à réduire les largeurs de bandes. Il en résulte que la hiérarchie énergétique entre différentes interactions, telles que la répulsion coulombienne sur site, l'interaction spin-orbite, l'échange magnétique ou l'interaction électron-réseau, peut fortement varier d'un matériau à un autre et donner lieu à l'établissement de diagrammes de phases très riches en fonction de la composition chimique ou de diverses conditions expérimentales (pression, température, *etc.*) [Dagotto 06]. Dans le cas où deux (ou plus) de ces interactions ont des ordres de grandeur similaires, de nouveaux états électroniques sont susceptibles d'émerger – voir par exemple la référence [Witczak-Krempla 14] dans le cas de matériaux corrélés et présentant une interaction spin-orbite importante – et, dans ces conditions, une perturbation même très faible peut permettre l'apparition de transitions entre deux phases en compétition, entraînant une réponse d'amplitude élevée moyennant un faible coût énergétique.

La famille des oxydes peut présenter un *large éventail de propriétés électroniques et magnétiques*. Concernant leur conductivité, les oxydes peuvent être métalliques (SrRuO<sub>3</sub>), semiconducteurs (ZnO), ou isolants (MgO). On trouve des oxydes présentant des propriétés de ferroélectricité (BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>), d'antiferroélectricité (PbZrO<sub>3</sub>), de ferrodistorion (SrTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>). Ils peuvent également posséder un ordre magnétique et être ferromagnétiques ((La,Sr)MnO<sub>3</sub>), ferrimagnétiques (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ou bien antiferromagnétiques (NiO); BiFeO<sub>3</sub> fait certainement partie des oxydes multiferroïques les plus connus, possédant une polarisation électrique élevée de l'ordre de 0,90-0,95 C.m<sup>-2</sup> avec une température de Curie  $T_C = 1100$  K et un ordre antiferromagnétique associé à un ferromagnétisme faible avec une température de Néel  $T_N = 653$  K [Spaldin 10]. Certains oxydes magnétiques présentent des transitions entre différents ordres magnétiques (ferromagnétique ou antiferromagnétique par exemple) et plusieurs structures magnétiques peuvent parfois coexister dans un même échantillon [Marín 15]. Des effets de magnétorésistances colossales (CMR) ont été mesurés dans des manganites [G.H. Jonker 50, Ramirez 97, Dagotto 03], tandis que la découverte d'un état supraconducteur à haute température de Curie dans les cuprates [Bednorz 86, Dijkkamp 87]<sup>6</sup> a ouvert de nouveaux questionnements quant aux mécanismes

3. La magnétite peut être biominéralisée [Lowenstam 62]. Elle est d'autre part présente dans plusieurs organismes vivants, y compris potentiellement dans le corps humain [Gilder 18], et est souvent liée au biomagnétisme.

4. Le terme « complexe » ou « multiple » peut être utilisé dans le cas des oxydes pour désigner un composé possédant au moins deux sites cristallographiques ou deux cations de nature chimique différente. Certains oxydes possèdent des cations de degrés d'oxydation différents et sont alors nommés « oxydes à valence mixte ».

5. Initialement proposée en 1965 et révisée en 1975.

6. Voir [prix Nobel de 1987](#).

qui régissent cet état, notamment quant à la généralisation des premières théories proposées par Bardeen, Cooper et Schrieffer<sup>7</sup>.

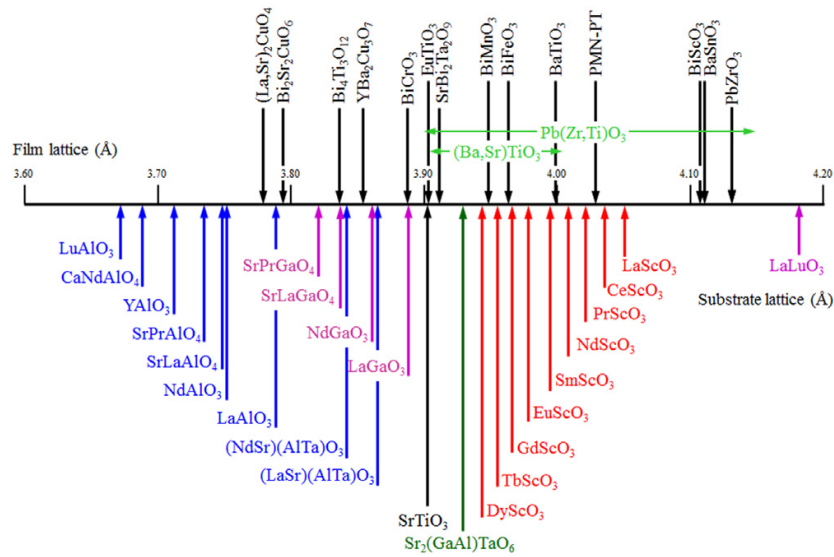
Les *corrélations électroniques* mentionnées précédemment sont particulièrement importantes à expliciter à ce stade. Elles sont importante à prendre en compte dans la description des propriétés dépendantes de la structure électronique des oxydes de métaux de transition dont les couches d sont partiellement remplies. Du point de vue des calculs DFT, le caractère isolant des isolants de Mott ou des isolants à transfert de charges<sup>8</sup> [Imada 98] n'est par exemple pas correctement pris en compte par les approximations standards du potentiel d'échange et de corrélation (voir Annexe 1) [Lichtenstein 13]. D'autre part, les isolants de Mott possèdent des largeurs de bandes interdites assez faibles et une transition isolant-vers-métal peut généralement être induite pour un faible coût énergétique, en modifiant la longueur des liaisons chimiques, donc en contraignant le matériau, en modifiant la température, ou encore en dopant le matériau [Janod 15].

L'utilisation d'*hétérostructures* permet d'enrichir encore le champ des possibles quant à l'émergence de nouvelles propriétés, en ajoutant plusieurs degrés de liberté. Devenue célèbre, la phrase « *Often, it may be said that the interface is the device.* », énoncée par H. Kroemer [Kroemer 01], peut aussi bien s'appliquer aux matériaux semiconducteurs qu'aux oxydes [Nature Materials Editorial 12]. L'utilisation d'hétérostructures permet à la fois de faire côtoyer des propriétés supposément antagonistes, mais aussi de permettre un couplage entre celles-ci *via* les *interfaces*. Cette particularité est très utilisée, notamment pour créer des matériaux multiferroïques composites ou extrinsèques [Ma 11] dont le couplage magnétoélectrique peut s'effectuer à l'interface. *Un exemple d'hétérostructure multiferroïque, Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001), est discuté dans le chapitre 3.* Les interfaces peuvent être également le siège de reconstructions atomiques ou électroniques donnant lieu à l'émergence de phénomènes inédits dans les composés massifs (supraconductivité d'interface, effet Hall quantique, *etc.*) [Hwang 12, Chakhalian 14]. La *dimensionnalité* définie par la géométrie de la structure utilisée est un des paramètres ajustables pour contrôler des propriétés telles que l'anisotropie magnétique de forme ou l'interaction dipolaire. Le choix de la géométrie de l'hétérostructure, qui peut être constituée de couches minces (géométrie « 2–2 ») ou de nanoparticules ou de nano-fils imbriqués dans une matrice (respectivement « 0–3 » et « 1–3 »), peut permettre de modifier la proportion d'interfaces présentes dans l'échantillon ; les hétérostructures « 2–2 » qui seront plus particulièrement étudiées dans la suite, présentent en particulier l'intérêt de présenter une fabrication relativement aisée, avec un bon contrôle des interfaces [Kambale 12]. Pour finir, les effets de *contraintes* appliquées à l'aide d'une matrice ou d'un substrat adapté peuvent permettre également de stabiliser de nouvelles phases cristallographiques, électroniques ou magnétiques. Des exemples d'oxydes pérovskites sont donnés avec leur paramètre de maille dans la figure 1.1 ; certains de ces oxydes comme SrTiO<sub>3</sub> sont des substrats très usuels.

*Les études présentées dans la suite concerneront essentiellement des cristaux massifs ou des calculs au voisinage direct des interfaces, pouvant s'apparenter à des couches ultra-fines* [Opel 12, Schlom 15, Coll 19, Hua 19]. Les calculs DFT s'avèrent très utiles pour l'étude des couches minces et des interfaces, et peuvent permettre la prédiction de nouvelles propriétés, en amont des études expérimentales, en tenant compte à la fois des effets d'interfaces et des distorsions liées aux effets de contraintes [Rondinelli 11]. La durée de ces calculs et les ressources informatiques nécessaires augmentent très rapidement en fonction de la taille des systèmes étudiés, qui dépend essentiellement du nombre d'électrons pris en compte et des symétries de la structure, automatiquement réduite dès que l'on inclut des défauts, des interfaces ou du désordre,

7. Voir [prix Nobel de 1972](#).

8. Dans les isolants de Mott, la bande interdite au niveau de Fermi est comprise entre les bandes inférieures et supérieures de Hubbard, qui ont un même caractère d, alors que dans le cas des isolants à transfert de charges, la bande interdite est délimitée par les bandes p de l'oxygène et d des cations, comme cela est le cas de NiO.



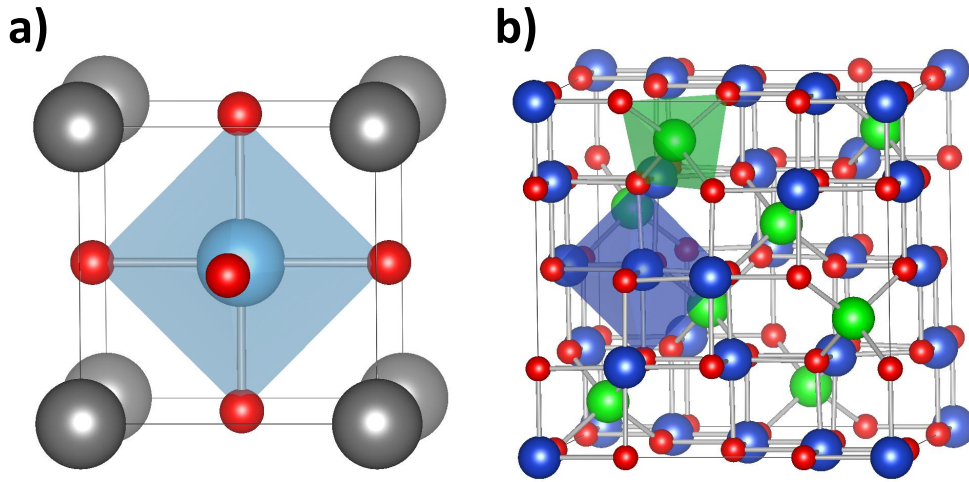
**Figure 1.1** – Liste de quelques composés pérovskites ou de structure similaire et leur paramètre de maille. Figure issue de [Uecker 17] (*Reprinted from J. Cryst. Growth*, Vol. 457 Pages No. 137, Copyright (2017), with permission from Elsevier).

ce qui représente une limitation majeure pour la modélisation de systèmes réalistes. Pour plus de détails sur les structures que nous avons étudiées, le lecteur peut se reporter à l'annexe 4.3.2. Les *couches ultraminces épitaxiées*, présentant donc une structure cristalline bien définie, sont parfaitement adaptées à des comparaisons directes avec les calculs DFT. L'amélioration des techniques expérimentales du point de vue de la caractérisation des échantillons, et surtout de la maîtrise de la croissance des oxydes (sélection des terminaisons d'interface, contrôle des épaisseurs au plan atomique près, *etc.*), est à l'origine de l'explosion de cette thématique depuis une quinzaine d'année. Les deux techniques phare pour la croissance épitaxiale sont certainement l'ablation laser pulsé (PLD) [Hua 19] et l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [Opel 12, Schlom 15] qui, couplées à des techniques de caractérisation *in situ* telles que la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante, permettent de contrôler l'épaisseur de la couche au plan atomique près. Des techniques de traitement chimique des surfaces permettent au préalable d'effectuer une croissance sur une terminaison de substrat bien définie afin d'obtenir l'interface souhaitée [Hua 19]. Un exemple très parlant est la découverte en 2004 d'une interface (001) conductrice, formée de l'association des deux isolants de bandes  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ . Le contrôle de l'état conducteur à cet interface nécessite une bonne maîtrise de l'épaisseur des couches, de la stœchiométrie et des terminaisons d'interface et de surface. *Une discussion plus approfondie concernant les études réalisées sur les gaz d'électrons bidimensionnels (2DEG) aux interfaces « tout-oxydes » est présentée dans la partie 4.*

### 1.1.2 Structures pérovskite et spinelle - Propriétés magnétiques

**Structure pérovskite :** Parmi les oxydes complexes les plus représentés dans les études actuelles, une majeure partie d'entre eux adoptent une structure  $\text{ABO}_3$  appelée structure pérovskite (voir figure 1.2a), à l'origine utilisée pour décrire la structure de  $\text{CaTiO}_3$ <sup>9</sup>. Cette structure est composée d'un réseau d'anions  $\text{O}^{2-}$  définissant des sites cuboctaédriques A et octaédriques B. En fonction des cations qui la composent, cette maille cubique et le réseau des atomes d'oxygène associés peuvent subir des distorsions, dont la stabilité peut être prédite en première approxi-

9. Minerai découvert par G. Rose en 1839, et nommé d'après le minéralogiste russe A. Perovski.



**Figure 1.2** – a) Structure pérovskite de formule  $ABO_3$ , où les cations A (en gris) sont situés dans des sites cuboctaédriques et les cations B (en bleu clair) dans des octaèdres formés par le réseau des atomes d'oxygène (en rouge). b) Structure spinelle de formule  $AB_2O_4$ , où les cations A (en vert) sont situés dans des sites tétraédriques et les cations B (en bleu foncé) dans des sites octaédriques.

mation en utilisant le facteur de tolérance de Goldschmidt  $t_G$  [Goldschmidt 26] :

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

où  $r_i$  ( $i = A, B$  ou  $O$ ) est le rayon ionique de l'espèce  $i$ . Si  $t_G > 1$ , la structure pérovskite adopte une maille hexagonale ou tétragonale ( $BaTiO_3$ ), si  $t_G \sim 1$ , elle est prédite cubique avec un groupe d'espace  $221 - Pm\bar{3}m$  ( $SrTiO_3$ ), orthorhombique ( $CaTiO_3$ ) ou rhomboédrale pour  $t_G = 0.7-0.9$ , et autre que pérovskite si  $t_G < 0.7$  (illménite,  $FeTiO_3$ ). Ces différentes structures pourront permettre l'émergence de propriétés diverses, telles que la ferroélectricité avec un axe  $[001]$  polaire dans le cas d'une maille tétragonale, ou un ordre antiferrodistorsif et différents ordres magnétiques avec une rotation des octaèdres pour une maille orthorhombique.

**Structure spinelle :** Une partie assez importante des travaux présentés dans ce mémoire concerne une autre famille d'oxydes. La structure spinelle adoptée par le spinelle  $MgAl_2O_4$  a été mise en évidence par Bragg [Bragg 15] et Nishikawa [Nishikawa 15] en 1915. Les oxydes de structure spinelle sont des composés de formule générale  $AB_2O_4$  : les cations A ou B occupent  $1/8$  des sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques définis par un réseau cubique à faces centrées distordu d'atomes d'oxygène. La maille élémentaire correspondant à cette structure ne comporte que 2 formules unités, soit 14 atomes, tandis que la structure est souvent représentée par une maille conventionnelle cubique de 8 formules unités, soit 56 atomes, comme représentée dans la figure 1.2b. Les oxydes de structure spinelle sont des oxydes à valence mixte, généralement composés de cations A de degré d'oxydation « 2+ » et B de degré d'oxydation « 3+ ». On parle de *structure spinelle normale* lorsque tous les cations « 2+ » sont situés dans des sites tétraédriques Td et tous les cations « 3+ » dans les sites octaédriques Oh : on aboutit alors à la formule  $(A^{2+})_{Td}[B^{3+}, B^{3+}]_{Oh}O_4^{2-}$ . On parle au contraire de *structure spinelle inverse* [Barth 32] lorsque les cations « 2+ » occupent la moitié des sites octaédriques Oh et que la formule est alors  $(B^{3+})_{Td}[A^{2+}, B^{3+}]_{Oh}O_4^{2-}$ . Ces répartitions des degrés d'oxydation correspondent bien entendu à une approximation des configurations les plus répandues, mais

elles ne sont pas les seules existantes. Ces oxydes peuvent par exemple être composés d'éléments de degrés d'oxydation « 1+ » (Li, Cu, Ag) ou « 4+ » (Ti, V, Mn, Ge, Sn) et des phases plus compliquées peuvent exister dans le cas de composés mettant en jeu plus de deux cations différents ou la présence de dopants [Valenzuela 12]. En fonction de la stabilité thermodynamique, des méthodes et conditions de croissance<sup>10</sup> et de la présence de défauts de structure, la plupart des oxydes de structure spinelle ne sont pas complètement normaux ou inverses, mais plutôt dans un état intermédiaire  $(A_{1-x}^{2+}, B_x^{3+})_{Td}[A_x^{2+}B_{2-x}^{3+}]_{Oh}O_4^{2-}$  caractérisé par le taux d'inversion  $x$ . Plusieurs études théoriques s'appuyant sur différents modèles<sup>11</sup> ont été menées afin d'essayer de comprendre et de déterminer les distributions de cations les plus stables [Verwey 47b, Anderson 56, Goodenough 55, Price 82, Seko 10, Fritsch 11, Stevanović 11] à la fois entre sites tétraédriques et octaédriques, mais aussi au sein des sites octaédriques pour des structures inverses. Dans ces configurations idéales, un matériau de structure spinelle normal adopte un groupe d'espace  $227 - Fd\bar{3}m$ ; dans le cas d'une structure spinelle inverse ordonnée, des calculs basés sur un modèle électrostatique « point-ion »<sup>12</sup> ont montré que la distribution la plus stable est celle correspondant à un groupe d'espace tétragonal  $91 - P4_122$  [Stevanović 11].

Les spinelles, et plus particulièrement les ferrites [Opel 12, Valenzuela 12, Hirohata 15], sont très largement utilisés pour différents types d'applications, bien que peu d'études théoriques existent sur ces matériaux déposés en couches minces. Dans la littérature, les études des interfaces « tout-oxydes » concernent le plus souvent des oxydes de structure pérovskite, dont la croissance épitaxiale est mieux maîtrisée.

**Distorsions et magnétisme :** Comme cela a été mentionné, les structures pérovskite et spinelle peuvent présenter différents types de distorsions de leur maille, qui peuvent dépendre de leur composition chimique ou être contrôlées par les conditions de croissance et le choix des substrats dans le cas de couches épitaxiées. Pour les matériaux ferroïques dont les études seront décrites dans la suite, ces distorsions vont influencer sur l'axe de polarisation et sur le type d'ordre qui pourra émerger. Dans le cas du magnétisme par exemple, la somme des interactions d'échange entre atomes premiers voisins permet de définir le couplage global résultant. L'interaction d'échange la plus importante dans le cas des oxydes est certainement celle de super-échange [Kramers 34] dont l'amplitude est décrite empiriquement par les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [Anderson 50, Kanamori 59, Goodenough 63]. L'interaction de super-échange est le résultat d'échanges virtuels d'électrons entre deux cations, *via* un atome d'oxygène intermédiaire. Elle donne généralement un couplage antiferromagnétique et d'intensité croissante lorsque l'angle de liaison cation-oxygène-cation approche les  $180^\circ$ , et que la longueur de liaison cation-oxygène diminue. Ce couplage peut devenir ferromagnétique d'intensité faible si l'angle tend au contraire vers  $90^\circ$ , mais sa nature exacte dépend le plus souvent de l'occupation des orbitales mises en jeu dans le processus. Un autre mécanisme important est celui de double échange de Zener [Zener 51] : similaire au mécanisme de super-échange, il fait intervenir des termes de sauts d'électrons entre cations de valences différentes et est généralement relié à un couplage ferromagnétique et un état conducteur. On le retrouve donc dans des oxydes à valence mixte comme  $Fe_3O_4$  ou  $(La, Sr)MnO_3$ .

10. Comme la vitesse de refroidissement après frittage, ou de chauffage [Valenzuela 12].

11. Correspondant généralement à calculs d'énergies prenant en compte l'énergie élastique liée à la déformation du réseau en fonction de la différence des rayons ioniques, l'énergie électrostatique de Madelung et l'énergie du champ cristallin qui dépend du remplissage des orbitales, de la géométrie et de la répulsion entre orbitales d des cations et p des anions [Valenzuela 12]; des calculs DFT plus directs peuvent également être utilisés.

12. Ce modèle repose sur le calcul de l'énergie électrostatique dont le seul paramètre ajustable est la constante diélectrique qui est obtenue à partir de calculs DFT.



## 1.2 Dispositifs pour l'électronique, la spintronique et la spinorbitronique

### 1.2.1 Problématique sociétale

Les dispositifs pour l'électronique permettent de traiter, véhiculer et stocker de l'information. Par la suite nous nous intéresserons principalement au traitement de l'information, qui correspond aux opérations de type logique, et surtout au stockage de cette information par le biais de mémoires volatiles ou non, une majeure partie de ces opérations étant garantie par l'utilisation des technologies CMOS (« *Complementary Metal Oxide Semi-conductor* »).

En raison de la fin programmée de la loi de Moore<sup>13</sup> [Moore 98, Moore 06] d'ici quelques années, lorsque la « scalabilité » des transistors ne sera plus possible ou deviendra trop coûteuse, une réflexion plus étendue sur les dispositifs électroniques du futur a dû être entreprise, allant jusqu'à la proposition de nouveaux types de mémoires ou d'architectures, dites « *beyond Moore* ». Il apparaît maintenant nécessaire d'envisager de nouveaux paradigmes et de repenser à la fois les matériaux et composants de base, mais aussi les architectures dans lesquelles ils sont implémentés. Les voies envisagées pour contourner la loi de Moore sont multiples, mais aucune ne prédomine actuellement.

Le marché des mémoires est dominé par une demande incessante de performances accrues mais aussi par la naissance de nouveaux secteurs d'applications qui imposent aux systèmes électroniques d'être plus versatiles et d'intégrer de nouvelles fonctionnalités, voire de permettre de nouveaux paradigmes de programmation. Les nouveaux secteurs d'activité notoires demandeurs de telles technologies sont liés au développement de l'*internet of things* et du *smart living* [Liu 19b], de l'intelligence artificielle, du *big data*, ou encore des supercalculateurs *exascales*.

Les matériaux du futur qui seront utilisés pour améliorer ou remplacer ces technologies devront en conséquences remplir un cahier de charges strict. En plus de permettre d'améliorer les performances des composants existants en termes de compacité/densité, de rapidité d'opérations, de durée de vie et de consommation d'énergie, les nouveaux matériaux devront idéalement être bon marché et abondants, non toxiques, non polluants et facilement recyclables. Dans le cas des problèmes liés à la consommation énergétique, une part des recherches actuelles est tournée vers une utilisation des énergies renouvelables pour palier à d'éventuelles pénuries. Le développement de dispositifs économes en énergie doit être considéré comme un atout supplémentaire et indispensable pour éviter une pénurie de ressources et limiter l'impact de l'utilisation des nouvelles technologies sur l'environnement. J. Koomey, *et al.* [Koomey 11] ont notamment montré que l'énergie nécessaire pour le fonctionnement d'une charge informatique bien donnée était divisée par deux tous les dix-huit mois grâce aux progrès de la miniaturisation des composants<sup>14</sup>.

### 1.2.2 Les oxydes dans les mémoires

La figure 1.3a propose une classification des mémoires existantes ou en développement. Il est tout d'abord possible de distinguer deux types de mémoires, les premières (SRAM, DRAM)

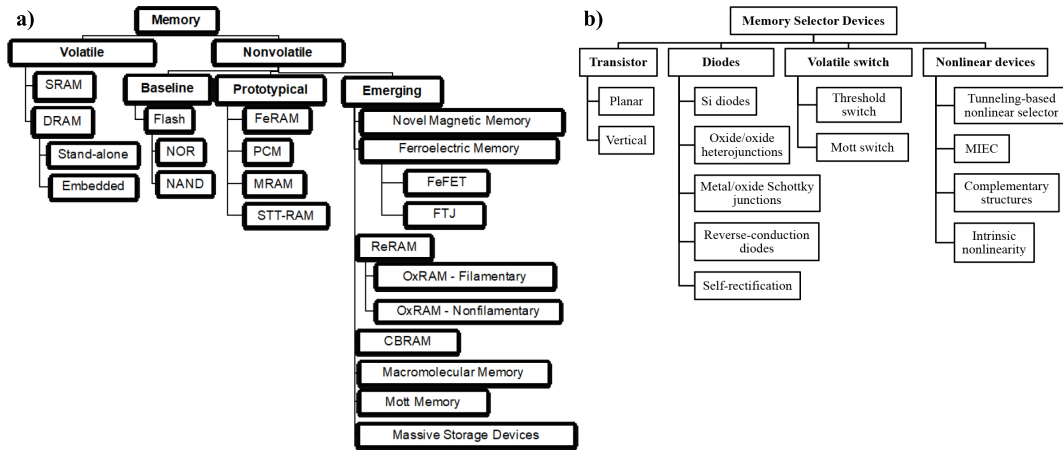
---

13. La loi de Moore a prédit pendant près de 50 ans la multiplication par deux tous les dix-huit mois de la densité du nombre de transistors. Cette loi n'est déjà plus vérifiée depuis le début des années 2010, et la fin de la miniaturisation des transistors, suivant les architectures telles que nous les connaissons, est prévue avant 2030. Les tailles de canaux des transistors sont actuellement de l'ordre de 5 à 7 nm, et devraient atteindre 3 nm en 2021, dimension pour laquelle les effets quantiques ne peuvent plus être négligés et les fuites de charges sont inévitables. Plusieurs limites fondamentales à la loi de Moore, indépendantes des matériaux utilisés, ont été avancées, qu'elles soient d'ordre énergétique (« tyrannie de Boltzmann »), quantiques (incertitude, fuite par effet tunnel) ou électromagnétique [Meindl 01, Zhirnov 08, Waldrop 16].

14. Cette loi n'est *a priori* plus exactement valide du fait de la non-conservation de la densité de puissance des transistors miniaturisés (fin de la loi d'échelle de Dennard [Dennard 74]) et du ralentissement de la loi de Moore.

étant volatiles, les secondes (Flash, MRAM...) non volatiles. Hormis leur capacité ou non de rétention de l'information sans apport d'énergie, une des principales différences entre ces deux types de mémoires est caractérisée par leur vitesse d'écriture/lecture.

Une autre façon de classifier les mémoires, tout à fait pertinente aux vues des discussions dans les sections suivantes, pourrait provenir de l'utilisation ou non du magnétisme ou du spin pour coder l'information <sup>15</sup>.



**Figure 1.3** – a) Taxonomie des dispositifs mémoire émergents. Image tirée de [IRD 18].

Une tendance actuelle est au remplacement des mémoires SRAM ou flash NOR par les mémoires non-volatiles de type flash NAND, 3D Xpoint (mémoires utilisant des matériaux à changement de phase) ou MRAM ; cette dernière sera plus particulièrement décrite par la suite. En fonction des développements qui arriveront à termes, certaines mémoires non-volatiles pourraient obtenir le statut de *mémoires universelles* grâce à leur capacité à combiner les opération de type logique et le stockage de l'information traitée. Ces mémoires apporteront un bouleversement dans l'architecture des ordinateurs, encore actuellement proche de celle proposée par von Neumann il y a près de 60 ans <sup>16</sup>, et permettront un gain d'énergie consommée en évitant les transferts de données entre mémoires et processeurs, ce qui pourrait permettre également de contourner le problème du *memory wall* [Wulf 95].

Il est intéressant de noter qu'une partie non négligeable des mémoires proposées dans la figure 1.3a incorpore des structures à base d'oxydes. On les retrouve donc naturellement pour leurs bonnes propriétés d'isolants dans les grilles de transistors de type (MOS)FET, mais aussi dans divers composants émergents dont une liste a été dressée par la société IEEE en 2017 <sup>17</sup>. Citons par exemple l'utilisation potentielle de matériaux ferroélectriques ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{BiFeO}_3$ ) dans des FET ferroélectriques ou des jonctions tunnel ferroélectriques, d'oxydes tels que  $\text{VO}_2$  dans les mémoires de Mott, ou encore  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PrCaMnO}_3$  ou  $\text{SrTiO}_3$  dans des mémoires RAM résistives (ReRAM) ou OxRAM <sup>18</sup>. Ces dernières mémoires s'avèrent très prometteuses de par leurs propriétés et performances attendues. Le manque de fiabilité de ces derniers composants, à l'instar des MRAM, pose toujours un problème pour une intégration sur des surfaces étendues. En revanche, des comportements stochastiques sont fortement désirés

15. Voir section 4.3.2 du chapitre *Emerging Research Materials* de [IRD 17].

16. Pour plus d'informations sur le modèle d'architecture de von Neumann, le lecteur peut consulter le lien suivant : [Modèle d'architecture de von Neumann](#).

17. Voir les tableaux des sections 4.3.1 *Emerging materials for memory* et 4.3.2 *Emerging materials for beyond CMOS logic and information processing* de la feuille de route - chapitre *Emerging Research Materials* de [IRD 17].

18. Dans ces mémoires, des canaux de conduction peuvent se créer suite à l'application d'une tension électrique qui peut entraîner la migration de défauts ou de métaux, formant ainsi des filaments.

pour créer de nouvelles applications liées à la sécurité (cryptographie, générateurs de nombres aléatoires, *physical unclonable function*, etc.). L'utilisation de ReRAM ou de PCM (*phase change memory*) est également envisagée dans le développement de fonctions dites synaptiques ou neuromorphiques.

Les cellules constituant des mémoires sont généralement formées d'une matrice de composants constituant le *nœud mémoire*. Pour fonctionner, les mémoires ont besoin d'un second type de composant, appelé *sélecteur*, qui va permettre d'adresser indépendamment chaque nœud. Ces composants sélecteurs peuvent être des transistors, des diodes ou encore des commutateurs de Mott, tous pouvant dépendre de structures à bases d'oxydes telles que des hétérostructures tout-oxydes ou des jonctions Schottky métal/oxyde par exemple (voir figure 1.3b).

Les oxydes sont donc déjà bien présents dans le paysage de l'électronique. Ils offrent la double possibilité d'améliorer l'électronique classique et de permettre de développer une électronique moins conventionnelle, basée sur des mécanismes de commutation quantique. Parmi les différents défis à entrevoir pour une utilisation plus systématique de ces matériaux dans des applications grande échelle, on retrouve la difficulté à intégrer ou associer les oxydes avec les technologies du silicium (notamment les *wafers*)<sup>19</sup>, afin de permettre de bénéficier des infrastructures de production déjà existantes, et d'assurer une compatibilité avec les technologies silicium. Les études décrites dans ce rapport font essentiellement référence à des structures cristallines idéales ou parfaitement épitaxiées. Le contrôle épitaxial « ultime » qui serait requis pour obtenir certaines propriétés sur des dimensions compatibles avec les applications industrielles reste encore à maîtriser, ainsi que la compréhension des processus surfaciques liés aux inhomogénéités et à la chimie locales par rapport à la stœchiométrie globale<sup>20</sup>.

Pour plus d'informations sur les mémoires non-volatiles, le lecteur peut aussi se référer à la revue écrite par A. Chen [Chen 16] ou au rapport IRDS de 2018 [IRD 18], auquel il a déjà été fait plusieurs fois référence. En 2019, une feuille de route sur l'électronique basée sur les oxydes [Coll 19] a été proposée par des membres du réseau européen [Toward Oxide-Based Electronics](#), proposant une vision plus large que le domaine des mémoires, en discutant aussi les applications liées à la photonique et à l'électronique de puissance.

Dans la suite, nous allons maintenant nous intéresser aux dispositifs pour l'électronique de spin, ou spintronique, pour la fabrication desquels les oxydes sont également très prometteurs [Bibes 07]. Nous commencerons cette présentation en abordant les mémoires magnétiques MRAM et leurs composants de base, les jonctions tunnel magnétiques.

### 1.2.3 Jonctions tunnel magnétiques

Comme son nom le laisse à penser, l'électronique de spin, ou spintronique, se démarque de l'électronique classique par l'utilisation du spin de l'électron comme degré de liberté supplémentaire pour le codage de l'information. Ce domaine particulier de l'électronique a émergé dans les années 1988-1989 avec la découverte d'un effet résistif dépendant de l'aimantation dans le système multicouches Fe/Cr : la magnétorésistance géante (GMR) [Baibich 88, Binasch 89]<sup>21</sup>.

L'intérêt pour ce phénomène physique a ensuite pris une ampleur considérable à partir de 1997, soit presque dix ans plus tard, grâce à son exploitation progressive pour la réalisation de capteurs magnétiques dans des dispositifs commerciaux tels que les têtes de lecture des disques durs<sup>22</sup>, en remplacement des dispositifs à base de magnétorésistance anisotrope (AMR). La découverte de la GMR a également remis au goût du jour la magnétorésistance tunnel (TMR

---

19. Consultez les références [Garrity 11] et [Hellberg 12] pour avoir un exemple d'études théoriques de la croissance de pérovskite sur Si.

20. Voir *Perspectives for applications of ultimate (atomic) control of oxide films using PLD* dans [Coll 19].

21. La découverte de ce phénomène a valu l'attribution du [prix nobel de physique 2007](#) à A. Fert et P. Grünberg.

22. Avec le premier modèle IBM DTTA-351680 (Deskstar 16GP) HDD.

- *Tunnel MagnetoResistance*) qui avait été observée en 1975 par Michel Jullière grâce à des mesures de conductance sur une jonction Fe/Ge/Co [Julliere 75]. Avec la TMR apparaissent de nouvelles perspectives comme la création de capteurs similaires à ceux utilisant la GMR mais possédant une sensibilité accrue. Le premier disque dur exploitant cette propriété<sup>23</sup> voit le jour en 2004. Pour plus de détails, veuillez consulter la référence [Bajorek 14].

**Les jonctions tunnel magnétiques (MTJ)** sont des hétérostructures couramment utilisées en électronique de spin. Elles sont constituées d'une couche mince isolante prise en sandwich entre deux électrodes ferromagnétiques. La résistance au passage des électrons d'une électrode à l'autre par effet tunnel va dépendre des orientations relatives de l'aimantation de chacune des deux électrodes : la résistance ( $R_{AP}$ ) sera plus élevée dans le cas d'une configuration où les aimantations des deux électrodes sont antiparallèles, que dans le cas d'une configuration parallèle ( $R_P$ ). Il est donc possible de faire varier la résistance de la MTJ, et ainsi de changer l'information stockée, en retournant l'aimantation d'une des deux électrodes seulement. On définit la TMR comme le ratio :

$$\text{TMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.2)$$

qui quantifie la différence de résistance entre les deux configurations. Comme montré dans la figure 1.4, la valeur de la TMR dépend de la polarisation en spin au niveau de Fermi des électrodes, définie d'après le modèle de Jullière [Julliere 75] par les équations suivantes :

$$P = \frac{n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)}{n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)} \quad (1.3a)$$

$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.3b)$$

où  $n^{\uparrow,\downarrow}(E_F)$  est la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi pour chaque direction de spin et  $P_{1,2}$  la polarisation en spin au niveau de Fermi de chaque électrode. L'utilisation de matériaux demi-métalliques (présentant une polarisation en spin au niveau de Fermi de 100%) devrait donc assurer des valeurs de TMR infinies. *Il est cependant primordial de s'assurer d'une bonne adaptabilité de ces matériaux dans ces dispositifs à base de couches minces et de comprendre les variations de leurs propriétés électroniques au voisinage de défauts de structure ou des interfaces avec la barrière tunnel.*

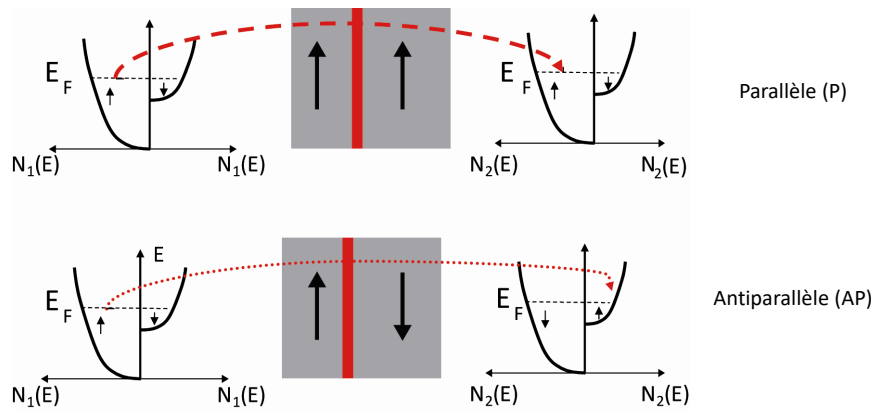
Les vannes de spin et les MTJs peuvent être utilisées dans diverses applications comme les têtes de lecture de disques durs, les mémoires non-volatiles de type MRAM ou dans des oscillateurs spin-torque dans leurs formes verticales, les transistors de spin, ou les dispositifs basés sur l'effet Hall de spin dans leurs formes latérales [Hirohata 15]. Plus généralement, les capteurs magnétiques font partie de la quatrième famille en termes d'importance pour l'*internet of things* d'après Liu, *et al.* [Liu 19b].

**Le marché des disques durs (HDD)** est toujours en augmentation avec un prix par disque toujours stable (60 \$/unité, 370 millions d'unités vendues en 2018), en particulier du fait du développement du stockage massif de données lié aux applications associées au « *cloud* ». La capacité totale de stockage devrait augmenter exponentiellement de 869 exaoctets en 2018 à 2.6 zetaoctets en 2023<sup>24</sup>. Bien que l'innovation soit souvent liée à un développement incrémental, le besoin de technologies disruptives laisse entrevoir des changements majeurs dans les années à venir.

---

23. Seagate 100 GB Backup Plus circa 3Q 2004.

24. Voir Statista 2016.



**Figure 1.4** – 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 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.

**Magnetic Random Access Memory (MRAM) [Apalkov 16]** : Des développements présentant de grands enjeux sont également encore en cours pour utiliser la TMR dans la fabrication de mémoires non-volatiles appelées MRAM. Des propriétés très intéressantes sont attendues pour ces mémoires, qui devraient regrouper les avantages des autres types de mémoires (Flash, SRAM, DRAM) : non-volatilité, vitesses d'écriture et de lecture élevées, durée de vie quasi-illimitée ( $> 10^{12}$  cycles [Chen 16]) et coûts de production relativement faibles. La première génération de MRAM a été commercialisée par Everspin (anciennement Freescale ou Motorola) en 2006<sup>25</sup>, avec une capacité limite de 4 Mbits pour une taille de 180 nm. Les mémoires magnétiques MRAM construites à partir d'un réseau de MTJs pourraient devenir des mémoires non-volatiles universelles du fait de leur polyvalence.

Une seconde génération de MRAM correspond aux mémoires dites STT-MRAM (*Spin-Transfer Torque MRAM*), dont le renversement de l'aimantation s'effectue grâce à des courants fortement polarisés en spin et en exploitant le couple de spin. Cette technologie doit permettre une réduction de la taille des mémoires et de la consommation en énergie. Le retournement de l'aimantation dans les MTJ des MRAM pourrait de plus être thermiquement (*TAS - Thermal Assisted Switching*) ou optiquement<sup>26</sup> assisté, ce qui permettrait de diminuer l'énergie nécessaire aux opérations d'écriture, tout en gardant de bonnes propriétés de rétention. En conclusion, la maîtrise de ces nouvelles techniques devrait permettre une diminution des tailles (et donc une diminution des coûts), ainsi qu'une meilleure stabilité de ces technologies. De nombreuses industries produisent et développent actuellement des MRAMs comme IBM, Everspin, Intel, *etc.*<sup>27</sup> Le marché correspondant aux mémoires MRAM, bien qu'étant encore inférieur à celui des mémoires de type DRAM ou flash, fait partie de celui qui affiche une des plus fortes progressions, avec une multiplication estimée des revenus par 170 entre 2018 et 2029, pour atteindre la somme d'environ 4 milliards de dollars. La capacité totale des mémoires vendues devrait elle augmenter de 0.1 pétaoctet en 2019 à près d'1 million de pétaoctets en 2029<sup>28</sup>.

25. Voir article du [EE times](#).

26. Voir l'annonce effectuée sur le site en ligne [spintronics-info.com](#).

27. Voir par exemple <https://www.mram-info.com/companies>.

28. Voir [www.forbes.com](#), d'après un rapport de [Coughlin Associates](#) (Objective Analysis and Coughlin

**Matériaux potentiellement intéressants :** Pour augmenter les performances des MTJs, en plus de l'amélioration des processus de fabrication, le choix des couples de matériaux s'avère crucial. Comme nous l'avons précisé précédemment, les oxydes et leurs interfaces apparaissent depuis plusieurs années comme des matériaux de choix pour les applications en spintronique [Bibes 07, Velev 08]. Dans le cadre d'une série de prospectives établies par le comité technique de la société de magnétisme de IEEE en 2015, Hirohata, *et al.* [Hirohata 15] ont identifié deux propriétés clés pour les matériaux magnétiques du futur, à savoir d'être *demi-métallique* à température ambiante et/ou de posséder une *anisotropie magnétique perpendiculaire* dans des systèmes nanométriques. Cinq familles de matériaux ont ainsi été retenues comme potentiellement prometteuses : 1) les alliages d'Heusler (partie 2), 2) les ferrites (partie 2 et 4), 3) les rutilés, 4) les pérovskites (partie 3 et 4) et 5) les semiconducteurs magnétiques dilués. Il est intéressant de noter qu'une bonne partie de ces matériaux appartiennent aux oxydes et une partie de ces matériaux sera décrite lors des études présentées dans ce mémoire.

La *demi-métallicité* permet de garantir de manière intrinsèque des valeurs de *TMR élevées* et donc de meilleurs *ratio on/off*, une des principales difficultés étant de conserver cette propriété en présence de défauts de structure ou au voisinage des interfaces avec la barrière isolante. D'autres voies doivent également être considérées pour augmenter la TMR, comme le filtrage des états électroniques participant au courant tunnel, en fonction de leurs symétries [Butler 01] ou en utilisant une barrière isolante magnétique (dont la hauteur de potentiel dépend de la direction du spin considérée). Pour le filtrage de spin, de nombreux travaux ont proposé d'utiliser des ferrites de structure spinelle, en raison de leurs hautes températures de Curie et de leur adaptabilité avec des substrats isolants tels que  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{MgO}$  [Inomata 08, Rigato 10, Matzen 13, Moussy 13].

La *demi-métallicité* est également intéressante si on cherche à avoir un *faible facteur d'amortissement* de la précession de l'aimantation. Ce paramètre appelé paramètre d'amortissement de Gilbert, apparaît dans l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) [Landau 92, Gilbert 04] de la dynamique de l'aimantation (équation 1.4).

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = -\mu_0 [\vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}}] + \frac{\alpha}{\gamma M_s} \left[ \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right] + \frac{1}{M_s} \vec{T} \quad (1.4)$$

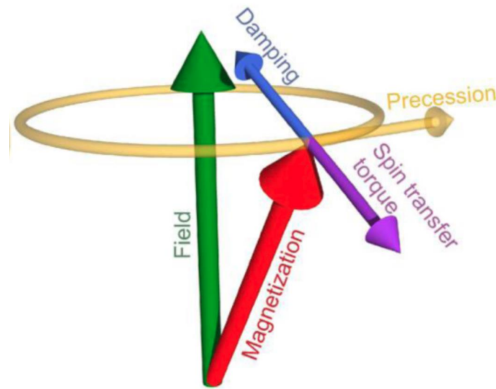
La figure 1.5 présente schématiquement les différentes forces apparaissant lors de la précession de l'aimantation. Le troisième terme du membre de droite de l'équation 1.4 est le terme de couple (« *torque* ») introduit par Slonczewski en 1996 [Slonczewski 96] et qui peut être induit par un courant de charge polarisé en spin [Manchon 19]. Ce vecteur est orthogonal à l'aimantation et sa composante transverse s'oppose à la force d'amortissement de la précession. De faibles paramètres d'amortissement sont nécessaires pour pouvoir retourner la direction de l'aimantation en utilisant des courants de spin polarisés.

Outre ces applications, les demi-métaux sont finalement très recherchés pour toute application nécessitant de créer un courant fortement polarisé en spin, ou pour les procédés d'injection de spin dans les semi-conducteurs<sup>29</sup>, essentiels pour réaliser des dispositifs tels que les spin-(MOS)FET [Sugahara 04], diodes de spin, *etc.* L'étude de plusieurs demi-métaux ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et alliages d'Heusler) et de leurs interfaces avec une barrière isolante sera présentée dans le chapitre 2.

Une direction d'*aimantation perpendiculaire* aux couches minces est désirable pour permettre de diminuer les tailles de composants, mais aussi pour diminuer la densité de courant électrique nécessaire pour un retournement de la direction de l'aimantation par transfert de spin.

Associates – Emerging Memories Ramp Up).

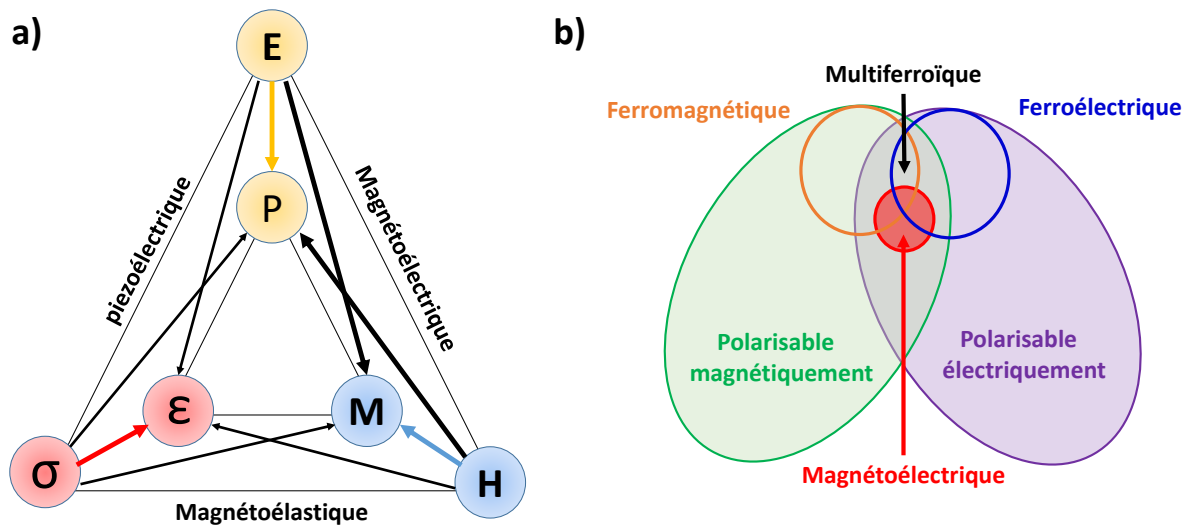
29. L'injection de spin se heurte au problème de désaccord de conductivité (« *conductivity mismatch* ») qui peut être contourné en intercalant une barrière isolante entre l'électrode métallique et le semiconducteur [Fert 01]. Normalement, l'utilisation d'un demi-métal parfaitement polarisé en spin devrait rendre inutile l'utilisation de la barrière isolante [Sugahara 10].



**Figure 1.5** – Représentation schématique de la précession de l'aimantation en présence d'un champ magnétique effectif  $\vec{H}_{\text{eff}}$  (combinaison du champ magnétique externe, du champ de désaimantation, d'effets quantiques et d'autres contributions éventuelles (magnétostriction, anisotropie magnétique...)) telle que décrite par l'équation 1.4.

En fonction des propriétés visées, d'autres propriétés peuvent également être recherchées (valeur des champs coercitifs, des aimantations à saturation, *etc.*). Pour un fonctionnement des dispositifs à température ambiante, des températures de Curie élevées sont également un critère important à considérer.

#### 1.2.4 Matériaux multiferroïques et couplage magnétoélectrique



**Figure 1.6** – a) Couplage entre les champs électrique  $\vec{E}$ , magnétique  $\vec{H}$  et de contrainte  $\vec{\sigma}$  et la polarisation électrique  $\vec{P}$ , l'aimantation  $\vec{M}$  et la déformation  $\vec{\epsilon}$ ; figure inspirée de la référence [Spaldin 05]. b) Répartition des matériaux dans différents ensembles qui sont fonction de leurs propriétés; figure inspirée de la référence [Eerenstein 06].

Une autre évolution possible des MTJs présentées dans la section précédente pourrait provenir de l'utilisation de matériaux multiferroïques et/ou possédant un fort couplage magnétoélectrique (MEC) [Fiebig 05]. Pour ces composants, encore une fois l'utilisation d'oxydes occupe une place tout à fait privilégiée, comme cela peut se constater en consultant différentes revues consacrées à ce sujet [Fiebig 05, Spaldin 05, Picozzi 09, Velev 11, Ortega 15, Yin 17, Spaldin 19].

Les *matériaux multiferroïques* [Aizu 70, Eerenstein 06] possèdent par définition au moins deux ordres ferroïques<sup>30</sup> parmi la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la ferroélasticité. Par extension, il est commun de faire rentrer dans cette catégorie les matériaux présentant un ordre ferrimagnétique, ferrotoroïdique ou ferromagnétique faible. Né à la fin du 19e siècle [Röntgen 88, Curie 94], le concept de *magnéto-électricité* [Debye 26] est devenu plus concret suite aux études sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  réalisées par I. E. Dzyaloshinskii en 1960 [Dzyaloshinskii 60] et D. N. Astrov quelques mois plus tard [Astrov 60]<sup>31</sup>. Comme le montre la figure 1.6a, ce couplage pourrait être qualifié de couplage croisé, reliant l'aimantation au champ électrique ou à l'inverse, la polarisation électrique au champ magnétique. Si matériaux multiferroïques et magnétoélectriques sont souvent associés, voir confondus, ils ne correspondent pas à la même définition, comme explicité par la figure 1.6b. Des définitions des différents termes, allant des ordres ferroïques aux couplages les reliant peuvent être consultées dans la référence [Eerenstein 06].

D'un point de vue technologique, les matériaux multiferroïques ont été proposés pour pouvoir créer des mémoires dont les constituants de base possèderaient les avantages des MTJs et FTJ (*Ferroelectric Tunnel Junction* [Tsymbal 06, Garcia 14]<sup>32</sup>), afin de créer des mémoires à plusieurs états logiques (au minimum de 4, définis par la direction de l'aimantation et de la polarisation électrique) [Chen 06, Gajek 07, Yang 07, Bibes 08]. Pour pouvoir contrôler indépendamment les différents états logiques, un MEC nul ou négligeable est donc nécessaire. Un fort MEC sera au contraire plutôt désirable pour contrôler l'aimantation d'une MTJ classique à l'aide d'un champ électrique, ce qui permettrait des gains conséquents en énergie (évalués à quatre ordres de grandeur inférieurs à un retournement par effet « couple de spin » [Spaldin 19]) et une réduction de taille des composants du fait de la meilleure adressabilité, en comparaison avec un retournement de l'aimantation par application d'un champ magnétique. L'utilisation d'un matériaux multiferroïque garantirait le caractère non-volatile de la mémoire.

En dépit des potentialités qu'ils pourraient offrir, les matériaux multiferroïques et magnétoélectriques opérant à température ambiante sont rares. Dans le cas des matériaux multiferroïques, deux raisons majeures peuvent être invoquées, la première liée à une restriction des candidats potentiels en raison des contraintes imposées par les symétries<sup>33</sup>, la seconde provenant du caractère antagoniste entre magnétisme (généralement associé à des bandes d partiellement occupées et à un caractère métallique) et ferroélectricité (liée à des isolants aux bandes d totalement vides ou totalement occupées) [Hill 00]<sup>34</sup>. Deux classes de matériaux multiferroïques peuvent être définies, la première dans laquelle l'ordre ferromagnétique et l'ordre ferroélectrique sont indépendants, la seconde dans laquelle l'ordre ferroélectrique découle de l'ordre magnétique [Tokura 14]; un MEC fort peut ainsi être raisonnablement espéré dans ce second cas.

30. Un ordre ferroïque est un alignement spontané d'une propriété, dont le sens peut être renversé en définissant un cycle hystérésis. La ferroélectricité et le ferromagnétisme correspondent donc à un alignement collectif de dipôles électriques et magnétiques.

31. Voir aussi la chronologie donnée dans le tableau 1 de [Kambale 12].

32. Les FTJs sont constituées d'un isolant ferroélectrique pris en sandwich entre deux électrodes métalliques différentes. La hauteur de la barrière de potentiel et donc le courant tunnel va changer en fonction de la direction de la polarisation électrique, dirigée vers l'une ou l'autre des électrodes.

33. L'apparition d'un ordre ferroïque est liée à une transition de phase associée à une brisure de symétrie, à savoir la symétrie d'inversion spatiale dans le cas de l'ordre ferroélectrique et la symétrie d'inversion temporelle dans le cas de l'ordre ferromagnétique. Treize groupes ponctuels de Schubnikov (sur 122) ne possèdent ni l'une ni l'autre de ces symétries : 1, 2, 2',  $m$ ,  $m'$ , 3,  $3m'$ , 4,  $4m'm'$ ,  $m'm'2'$ ,  $m'm'2'$ , 6, et  $6m'm'$  [Hill 00].

34. N. A. Spaldin et R. Ramesh [Spaldin 19] ont proposé un arbre pour caractériser la famille des matériaux multiferroïques dont la ferroélectricité conventionnelle provient d'une occupation nulle des bandes d ( $\text{BaTiO}_3$ ) ou d'une paire d'électrons célibataires ( $\text{PbTiO}_3$ , GeTe), et le magnétisme des bandes d (métaux de transition) ou f (terres rares) partiellement remplies. La ferroélectricité peut aussi apparaître du fait de contraintes imposées par la géométrie, un ordre de charges ou l'ordre magnétique.



**Mémoires à plusieurs états logiques :** Il est techniquement envisageable de créer une mémoire à huit (quatre) états logiques à l'aide d'une jonction formée d'une barrière isolante multiferroïque (ferroélectrique) prise en sandwich par deux électrodes ferromagnétiques [Scott 07, Yang 07]. La direction relative de l'aimantation dans les deux électrodes magnétiques permet de lire deux états logiques par effet de TMR classique. La hauteur de barrière qui va imposer le taux de décroissance des états des électrons qui traversent la barrière dépend à la fois de la direction de la polarisation électrique et du spin considérée, si le matériau est ferromagnétique. Des mémoires à plusieurs états logiques ont également été proposées en considérant des matériaux multiferroïques et en reliant les états codant l'information à un ensemble de domaines ferroélectriques : l'état de polarisation est alors défini par la *ratio* de domaines de polarisation « haut » et « bas » dont la valeur n'est pas binaire [Lee 12, Shen 16].

**Mémoires magnéto-électriques MERAM :** En utilisant un matériau multiferroïque comme électrode, il serait possible de réaliser une jonction tunnel pour laquelle l'écriture serait contrôlée électriquement et la lecture en exploitant l'effet TMR. Un tel composant bénéficie à la fois des avantages des FTJs, en termes de rapidité d'écriture et de gain d'énergie, et des MTJs pour une lecture non destructive. Dans le cas de l'utilisation d'un matériau tel que  $\text{BiFeO}_3$ , l'écriture est relativement aisée, mais du fait de son caractère antiferromagnétique qui rend difficile la rotation des domaines magnétiques *via* le MEC, les opérations de lecture s'avèrent par la suite difficiles. Des méthodes de contournement consistent à utiliser le matériau multiferroïque (par exemple  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$  [Gajek 07]<sup>35</sup>) en tant que barrière isolante, ou en utilisant le couplage d'échange entre le matériau multiferroïque et un matériau ferro- ou ferrimagnétique [Roy 12, Spaldin 19].

### 1.2.5 Spin-orbitronique

L'interaction spin-orbite est très importante dans le domaine de la spintronique du fait de son lien avec l'anisotropie magnéto-cristalline. La prise en compte de cette interaction a commencé à gagner en importance dans le début des années 2000 avec la manipulation du spin dans des matériaux non magnétiques, dont notamment des semi-conducteurs, ouvrant la voie à un nouveau champ de recherche qualifié de spin-orbitronique. D'autres propriétés liées à l'interaction spin-orbite ont contribué à l'expansion de ce domaine de recherche ; bien que nous ne les détaillerons pas dans ce manuscrit, citons par exemple l'échange antisymétrique, aussi connu sous le nom d'interaction Dzyaloshinskii-Moriya [Dzyaloshinsky 58, Moriya 60, Treves 62], qui permet la formation de skyrmion ou le couplage magnéto-électrique dans certains matériaux multiferroïques.

Les phénomènes physiques décrits par la suite reposent donc sur l'interaction spin-orbite, et en particulier sur l'effet dit « Rashba » qui apparaît dans des systèmes bidimensionnels en raison de l'asymétrie du potentiel électrique de surface<sup>36</sup>. L'effet Rashba a pour conséquence une levée de dégénérescence en spin de certaines bandes électroniques. Deux points majeurs sont importants par rapport à cette interaction :

1. l'amplitude de l'effet Rashba dépend du champ électrique « interne » de surface et peut être modifiée à l'aide d'un champ électrique externe,
2. cette interaction spin-orbite permet une conversion entre courant de charge et courant de spin au travers des effets Hall de spin (inverse) ((I)SHE) et galvanique de spin (inverse), aussi appelé effet Edelstein (inverse) ((I)EE).

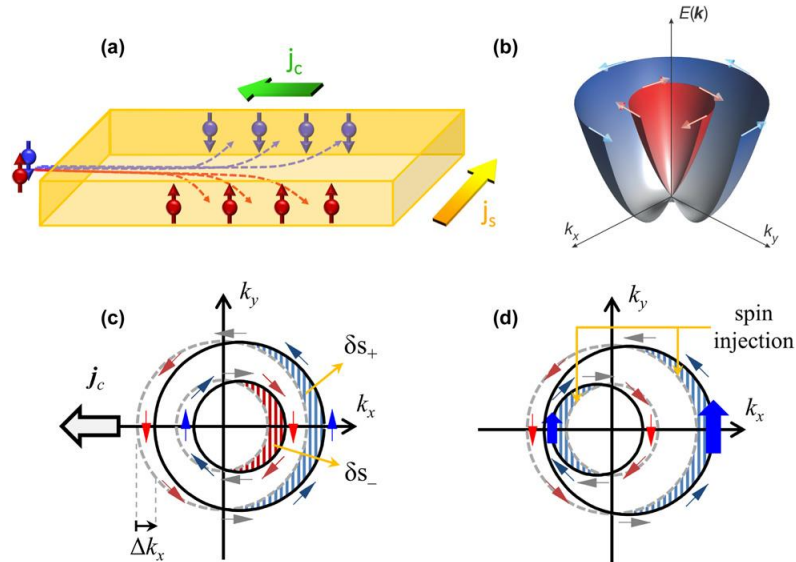
Après un rappel succinct sur ces processus, nous donnerons deux exemples de dispositifs électroniques proposés pour tirer partie de ces effets.

---

<sup>35.</sup>  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$  est ferroélectrique et ferromagnétique, mais ne possède une température de Curie pour le magnétisme que de 90 K.

<sup>36.</sup> Une description plus détaillée de cet effet est introduite dans la section 3.2.1 de ce manuscrit.

**Conversion courant de charge - courant de spin :** L'effet Hall de spin a été décrit dans un grand nombre d'articles, dont ceux publiés par Sinova, *et al.* [Sinova 12, Sinova 15]. Ce phénomène a été prédit pour la première fois en 1971 par D'Yakonov et Perel' [D'yakonov 71b, Dyakonov 71a] sur la base de la diffusion asymétrique d'électrons étudiée par Mott en 1929 [Mott 29]. Le terme d'effet Hall de spin a été proposé en 1999 [Hirsch 99]. Cet effet pourrait être décrit comme suit : lorsque l'on applique un champ électrique  $\vec{E}_x$  suivant l'axe  $x$  sur un matériau non magnétique, on crée un courant de charge  $J_{c,x}$  qui va engendrer un courant de spin polarisé suivant  $\vec{J}_{s,y}$  se propageant dans la direction  $y$ . Ce dernier va entraîner une accumulation de spins de directions opposées sur chacune des deux surfaces de l'échantillon. Plus précisément, les électrons se propageant suivant  $\vec{e}_x$  vont être déviés en nombre égal et en fonction de leur direction de spin suivant  $\pm \vec{e}_y$ , ne créant ainsi aucun courant de charge (voir figure 1.7a). Le SHE permet donc la création d'un courant de spin sans l'utilisation de matériaux magnétiques<sup>37</sup>. Le facteur de mérite de la conversion charge-spin par le SHE est appelé angle Hall de spin et est défini par  $\theta_{\text{SHE}} = \frac{|J_s|}{|J_c|}$ .



**Figure 1.7** – a) Représentation de l'effet Hall de spin (SHE), b) de deux bandes Rashba dont la dégénérescence en spin est levée, des décalages des surfaces de Fermi dans le cas c) de l'effet Edelstein et d) de l'effet Edelstein inverse. Figure issue de la référence [Vaz 18].

Les mécanismes proposés pour décrire le SHE s'inspirent de ceux de l'effet Hall anormal (AHE) observé dans les conducteurs magnétiques [Karplus 54, Nagaosa 10]<sup>38</sup>. Les différents mécanismes expliquant le SHE sont tous liés à l'interaction spin-orbite et peuvent être répartis en trois catégories en fonction de leur nature intrinsèque ou extrinsèque et de la dépendance de la conductivité Hall de spin  $\sigma_{xy}^H$  au temps de diffusion  $\tau$ , lui-même proportionnel à la conductivité longitudinale  $\sigma_{xx}$  [Sinova 15] :

- les effets intrinsèques<sup>39</sup> sont directement liés à la structure de bandes du matériau parfait

37. Par souci de simplicité, nous n'avons décrit ici que le fonctionnement de l'effet Hall de spin tel qu'il apparaîtrait dans un système non magnétique et isolé. L'injection ou la détection de courant de spin lié au SHE ou au SHE inverse (création d'un courant de charge à partir d'un courant de spin) font souvent intervenir un couplage entre le matériau non magnétique et des électrodes magnétiques, dont l'aimantation peut avoir une direction quelconque.

38. Deux ans après sa découverte de l'effet qui adopta son nom [Hall 79], E. H. Hall a montré que l'effet d'accumulation de charges observé et qui résulte de la force de Lorentz, était plus important dans un conducteur magnétique [Hall 81].

39. Ces effets peuvent être calculés à partir de la courbure de la phase de Berry des états de Bloch ; voir dans

[Sinova 04, Nagaosa 10]; la contribution à la conductivité  $\sigma_{xy}^H$  varie en  $\tau^0$ ,

- les effets de diffusion de Mott (plus généralement nommés « *skew scattering* ») sont ceux proposés par D'Yakonov et Perel' [D'yakonov 71b, Dyakonov 71a, Dyakonov 07]; ils sont extrinsèques et correspondent à une conductivité  $\sigma_{xy}^H$  qui varie en  $\tau^1$ ,
- les effets « *side-jump* » sont les effets de diffusion restants et ils sont liés à une conductivité  $\sigma_{xy}^H$  qui varie en  $\tau^0$ .

Comme nous venons de le mentionner et contrairement à l'AHE, le SHE, qui apparaît dans des matériaux non magnétiques, induit un courant de spin pur et aucun courant de charge transverse, ce qui a rendu les vérifications et les mesures expérimentales plus complexes. Un SHE dont l'origine a été attribuée à des effets extrinsèques a été mis en évidence en 2004 par effet Kerr [Kato 04], alors que des mesures d'électro-luminescence ont permis d'étudier un SHE d'origine intrinsèque [Wunderlich 05]. Des études ont montré la possibilité d'utiliser le SHE pour contrôler l'aimantation d'un matériau ferromagnétique par transfert de couple de spin [Miron 11a] ou encore de déplacer des parois de domaines [Miron 11b], avec un coût énergétique faible. Le SHE a été mesuré pour la première fois dans un oxyde d'indium-étain par pompage de spin depuis une couche de grenat de fer et d'yttrium ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) [Qiu 12, Qiu 13] avec un angle Hall de spin de 0.0065. D'autres mesures ont été rapportées avec des valeurs d'angle plus élevées pour  $IrO_2$  [Fujiwara 13] ou  $SrRuO_3$  [Wahler 16].

Alors que le SHE est un effet associé à un courant de charge 3D, l'*effet Edelstein* (ou Aronov Lyanda-Geller Edelstein ou encore galvanique de spin inverse) [Aronov 89, Edelstein 90, Ganichev 02, Ganichev 12] est un effet lié à un courant de charge 2D qui traverse un système Rashba, créant ainsi un courant 3D de spin pur et uniforme. La relation de réciprocité d'Onsager permet de définir un effet Edelstein inverse (IEE), mesuré pour la première fois en 2013 dans des bicouches Bi/Ag [Rojas-Sánchez 13] et qui correspond à la conversion d'un courant de spin injecté dans un système Rashba en courant de charge. Dans le cas de l'effet Edelstein inverse, le facteur de mérite de la conversion courant de charge  $J_c^{\vec{2}D}$  / courant de spin  $\vec{J}_s$  peut être défini par le taux de conversion  $\lambda_{IEE}$  :

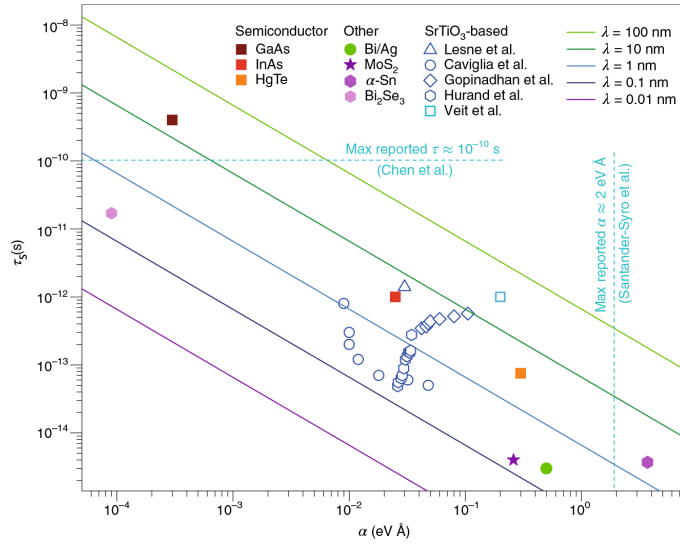
$$\lambda_{IEE} = \frac{J_C}{J_S} = \frac{\alpha_R \tau_S}{\hbar} \quad (1.5)$$

L'efficacité du processus de conversion dépend donc à la fois du coefficient Rashba  $\alpha_R$  (voir section 3.2.1), mais aussi du temps de diffusion de spin  $\tau_S$ , ce qui introduit une complication majeure quant à son optimisation : alors que le coefficient Rashba devrait augmenter avec la force de l'interaction spin-orbite, le temps de diffusion va décroître du fait de certains mécanismes de relaxation, notamment celui de D'yakonov-Perel' [D'yakonov 71c]. Une comparaison de facteurs de conversion estimés pour différents systèmes est donnée dans la figure 1.8. Comme nous pouvons le voir dès lors, les structures à base de  $SrTiO_3$  sont intéressantes pour les processus de conversion charge-spin car elles présentent un bon compromis entre les paramètres  $\alpha_R$  et  $\tau_S$ ; une discussion plus approfondie de ces structures est fournie dans les sections 1.2.6 et 3.2.3.

Une représentation schématique des phénomènes physiques décrits précédemment est donnée dans la figure 1.7. Comme cela sera détaillé plus tard, on peut considérer deux bandes Rashba paraboliques décalées dans l'espace réciproque de la quantité  $\pm k_R$  dans le plan  $(k_x, k_y)$  (voir la figure 1.7b); nous considérons donc une surface dont la normale et le champ électrique associé sont alignés suivant  $\vec{e}_z$ . Une projection de ces bandes dans le plan  $(k_x, k_y)$  à l'énergie de Fermi donne une surface du matériau de Fermi correspondant à deux cercles concentriques qui sont associés à une texture de spin, dont l'orientation des spins est tangente aux cercles et de sens opposés entre le cercle intérieur et le cercle extérieur. Si on considère un courant de charge suivant  $-x$ , alors les deux cercles de la surface de Fermi vont être translatés de  $\Delta k_x$ . La différence de

---

le cas de l'AHE, la référence [Bhowal 19] et les références associées.



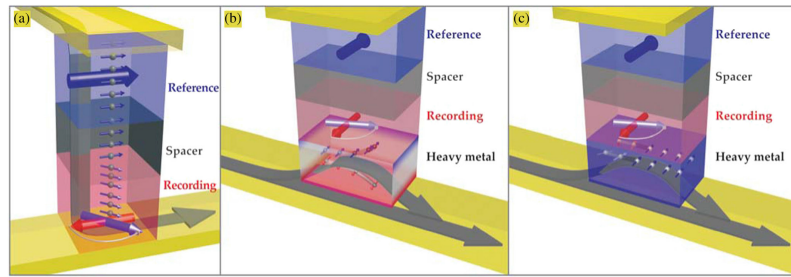
**Figure 1.8** – Temps de diffusion de spin  $\tau_S$  et coefficients Rashba  $\alpha$  pour différents systèmes 2D. Figure issue de la référence [Varignon 18].

variation des densités de charges de spin  $s^+$  et  $s^-$  entre l'état hors équilibre et l'état stationnaire est positive ( $\delta s^+ - \delta s^- > 0$ ), ce qui correspond bien à la polarisation du courant de charge. Au contraire, injecter du spin dans un système sans courant de charges initial correspond à peupler préférentiellement une des deux bandes Rashba, introduisant un décalage relatif en énergie entre les deux bandes. Du point de vue de la surface de Fermi, cela se traduit par un décalage du centre des cercles en sens opposé suivant  $k_x$ . La variation de densité de charges de spin  $s^+$  intégrée sur les états d'énergie  $\varepsilon$  dans la région du plan  $k_x < 0$  est inférieure à celle intégrée dans la région  $k_x > 0$  : on a donc création d'un courant de charge.

**SOT-MRAM et transfert de spin :** Une des premières applications qui peut émerger de l'utilisation des courants de spin créés par SHE ou EE concerne la manipulation de l'aimantation d'une couche magnétique par transfert de spin. Comme nous l'avons mentionné dans la section 1.2.3, l'utilisation d'un courant polarisé en spin pour retourner l'aimantation d'une des couches magnétiques d'une MTJ avec un faible coût énergétique est très prometteuse. Comme montré sur la figure 1.9a, ce processus nécessite cependant la création d'un courant de charge polarisé en spin à l'aide d'une couche magnétique et le transfert de spin s'effectue par injection de spin perpendiculairement au plan de l'interface, on parle alors de *spin transfer torque* (STT). Grâce au SHE (figure 1.9b) ou EE (figure 1.9c), le transfert de spin, lié à l'effet *spin-orbit torque* [Manchon 19] est alors effectué à l'aide d'un courant parallèle au plan de la couche. Ces procédés sont prédits comme étant plus performants en terme de moment transféré et de rapidité ; ils peuvent de plus être appliqués sur des surfaces d'échantillons plus étendues.

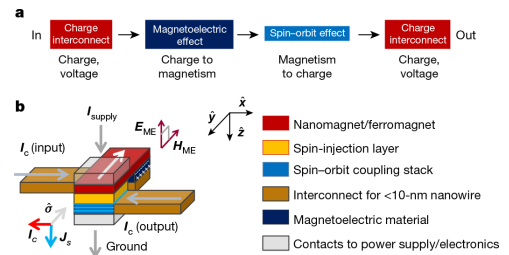
La création de SOT-MRAM pourrait avoir plusieurs avantages par rapport aux STT-MRAM. Dans les STT-MRAM, il faut que le courant utilisé en lecture ne change pas l'état magnétique des couches magnétiques, problème qui n'existe pas dans les SOT-MRAM, dans lesquelles les courants électriques permettant l'écriture et la lecture sont spatialement séparés. D'autre part, cette séparation permet de ne pas exposer la barrière tunnel à de forts courants électriques (nécessaires pour manipuler l'état magnétique de la couche d'écriture dans les STT-MRAM) et ainsi d'éviter une dégradation du composant. *A contrario* les SOT-MRAM à trois terminaux ont pour désavantage de nécessiter des surfaces plus larges. Ces mémoires devraient montrer leur utilité en tant que mémoires de cache de processeur embarqué <sup>40</sup>.

40. Pour plus d'informations, le lecteur peut se référer à la référence [Manchon 19] et aux références associées.



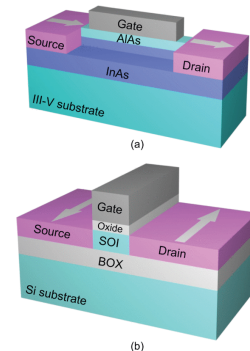
**Figure 1.9** – Schémas des procédés de transfert de spin dans une MRAM *via* le a) STT, b) le SHE-SOT et c) le Rashba-SOT [Sinova 17].

**Logique MESO :** En 2019, une équipe composée de chercheurs d’Intel et de l’université de Berkeley [Manipatruni 19] a proposé un dispositif logique (MESO pour *magnetolectric spin-orbit*) susceptible de concurrencer les technologies CMOS actuelles et pour lequel l’écriture repose sur un effet de couplage magnétoélectrique et la lecture sur un effet de conversion spin-charge, *via* l’interaction spin-orbite (voir figure 1.10). En plus d’être non-volatile, les auteurs estiment que ce dispositif pourrait avoir une énergie de retournement 10 à 30 fois plus faible que dans un système CMOS classique, une tension de renversement 5 fois plus faible, et une densité d’opérations logiques multipliée par 5. Ce dispositif comprend donc un condensateur magnétoélectrique, un matériau ferromagnétique et un module de conversion spin-charge, ainsi que des interconnexions. La liste des matériaux proposés pour réaliser les différents étages de ce dispositifs fait intervenir des familles de matériaux très différentes et qui rejoignent naturellement les études qui seront présentées dans la suite de ce manuscrit : oxydes et interfaces d’oxydes, ou semiconducteurs 2D pour les effets spin-orbites (Chapitres 3 et 4), alliages d’Heusler (Chapitre 2) pour l’électrode ferromagnétique et encore oxydes pour l’aspect magnétoélectrique (Chapitre 3).



**Figure 1.10** – a) Diagramme de principe de fonctionnement du dispositif MESO, b) Schéma d’une architecture MESO. Figure issue de la référence [Manipatruni 19].

**Spin-FET :** Plusieurs architectures de transistor de spin ont déjà été proposées. Le spin-FET et le spin-MOSFET, représentés dans la figure 1.11, adoptent une architecture horizontale qui les rend plus évolutifs que les transistors de type vertical tels que le transistor bipolaire magnétique ou le transistor spin-valve [Sugahara 10]. Le spin-FET, originellement proposé par S. Datta et B. Das en 1990 [Datta 90], est souvent décrit comme un analogue de modulateur électro-optique. Il est constitué de deux électrodes magnétiques dont l’aimantation est parallèle à la direction du canal et qui servent respectivement de source (injecteur de spin) et de drain (détecteur de spin).



**Figure 1.11** – Représentation schématique a) d’un spin-FET et b) d’un spin-MOSFET. Figure extraite de [Sugahara 10]. Copyright © [2010], IEEE.

Le spin des électrons injectés dans le canal séparant les deux électrodes va subir une rotation du fait de l’interaction spin-orbite, liée à l’effet Rashba provenant de l’asymétrie d’inversion de surface [Bychkov 84] (voir section 3.2.1). En fonction de la valeur du champ électrique appliqué à travers la grille et de la longueur du canal, les spins auront une

certaine orientation lorsqu'ils arriveront dans le drain constitué d'une électrode magnétique de direction d'aimantation donnée. Parmi les difficultés majeures rencontrées pour réaliser un tel dispositif, notons les problèmes classiques liés à l'injection de spin, ou encore les effets de perte de cohérence et de relaxation de spin par effet D'yakonov-Perel' [D'yakonov 71c]. Les problèmes de relaxation qui peuvent entraîner une « randomisation » de l'état de spin, et donc une perte de l'information, imposent autant que possible l'utilisation d'un canal quasi-unidimensionnel [Sugahara 10]. Le *spin-MOSFET* au contraire est plus semblable à la MTJ de par son fonctionnement, utilisant également deux électrodes magnétiques, et un canal semiconducteur de courte longueur et présentant une interaction spin-orbite faible ; dans ce cas, seules les configurations magnétiques des deux électrodes permettent de coder l'information [Sugahara 10]. Des hétérostructures à 2DEG, dont la conductivité et les propriétés magnétiques peuvent être contrôlées électriquement sont désirables, que le 2DEG soit associé à un fort effet Rashba pour la réalisation de spin-FET et pour des applications requérant une conversion spin-charge, ou qu'il soit polarisé en spin pour créer des composants analogues au spin-MOSFET (voir partie 3 et 4).

### 1.2.6 Intérêt des matériaux bidimensionnels et des interfaces

L'utilisation d'interfaces ou de systèmes bidimensionnels est intéressante du fait de l'émergence des nouvelles propriétés rendues possibles grâce à la plus faible dimensionnalité, ainsi que dans un but de miniaturisation des composants électroniques pour un accroissement des performances et une diminution de la puissance requise. La disparition de la symétrie d'inversion est automatiquement induite par la présence d'une interface, qui constitue donc un pivot pour l'apparition de phénomènes nouveaux liés à l'interaction spin-orbite [Gariglio 18] et pour le développement de processus tel que celui de conversion spin/charge (Edelstein), décrit précédemment.

**Interfaces d'oxydes :** L'idée d'utiliser des hétérostructures d'oxydes pour l'électronique [Ramirez 07, Mannhart 10] est en partie apparue avec la découverte d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG) à l'interface(001) entre les isolants  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  [Ohtomo 04], elle même faisant suite aux mesures de conductivité dans des super-réseaux  $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [Ohtomo 02], et précédant la découverte d'un effet Hall quantique à l'interface  $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  [Tsukazaki 07].

La possibilité de recréer des fonctionnalités propres aux hétérostructures de semi-conducteurs (courant d'électrons dans un canal bidimensionnel manipulable par un champ électrique) grâce à l'utilisation d'oxydes de métaux de transition est une opportunité prometteuse pour créer de niveaux dispositifs tirant en plus partie des corrélations électroniques (qui pourraient permettre des activations à faible énergie [Lorenz 16]) et potentiellement des effets magnétiques.

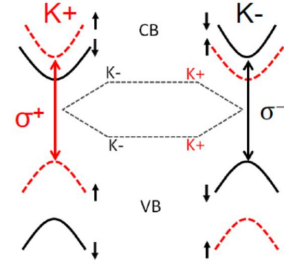
Le 2DEG à l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  (LAO/STO), dont les caractéristiques seront décrites en détails dans la partie 4, s'est vu associé à des propriétés magnétiques [Brinkman 07], à un état supraconducteur à très basse température ( $< 200$  mK) [Reyren 07], ou à un effet spin-orbite Rashba [Caviglia 10a]. La découverte de ces interfaces conductrices et multifonctionnelles laissent imaginer la possibilité de développer une électronique complètement à base d'oxydes. Différentes mesures ont montré la possibilité de commuter l'état conducteur/isolant à l'interface LAO/STO en appliquant une tension ou à l'aide d'une pointe AFM, pour créer des portes logiques re-configurables [Cen 08, Bogorin 10]. De telles hétérostructures pourraient être naturellement intégrées dans des architectures de type transistor à effet de champ [Woltmann 15]. Bien que ne possédant pas un coefficient Rashba très élevé, cette interface s'est avérée très performante au regard d'autres systèmes pour réaliser des processus de conversion spin-charge [Lesne 16, Song 17, Wang 17, Varignon 18, Vaz 18, Vaz 19]. Pour une description plus détaillée des dispositifs à base d'interfaces conductrices et de leurs fonctionnalités, le lecteur peut consulter les références [Bogorin 10, Christensen 19].

**Matériaux bidimensionnels :** A la fin de ce manuscrit (section 4.2), nous détaillerons quelques résultats obtenus sur des semi-conducteurs bidimensionnels tels que le dichalcogénure de métal de transition (TMDC) MoS<sub>2</sub>. Suite aux succès rencontrés par le graphène [Novoselov 04, Novoselov 05]<sup>41</sup>, les matériaux 2D ont connu un fort engouement de la part de la communauté scientifique, en raison des multiples opportunités qu'ils apportent. De manière générale, les matériaux 2D peuvent présenter des propriétés électroniques topologiques particulières (semi-métallicité, parfois couplée avec une polarisation en spin [Pesin 18], *etc.*). Ils peuvent être associés pour former des hétérostructures de van-der-Waals [Geim 13]. Le nitrure de Bore h-BN s'est par exemple avéré être un substrat idéal pour le graphène [Dean 10]. Ces matériaux ouvrent finalement la voie vers le développement d'une électronique aux dimensions réduites ou d'une électronique flexible [Georgiou 13], notamment grâce à l'utilisation de semi-conducteurs 2D tels que les TMDC, qui, contrairement au graphène, possèdent un gap de largeur modulable [Fiori 14].

L'utilisation de semi-conducteurs 2D tels que les mono-feuillets de TMDC pour réaliser des architectures de type transistor a déjà été démontrée expérimentalement [Radisavljevic 11]. D'un point de vue de la spintronique [Marie 16], ces matériaux mono-couches ont une structure atomique non centro-symétrique et présentent une forte interaction spin-orbite, ce qui garantit l'apparition de deux types de vallées non équivalentes. Ces matériaux peuvent posséder des temps de relaxation en spin élevés<sup>42</sup>. Les vallées peuvent sélectivement être adressées par l'absorption de photons polarisés circulairement (voir figure 1.12) [Zeng 12], ou électriquement par le biais de processus d'injection de spin [Sanchez 16, Ye 16], offrant ainsi un nouveau degré de liberté exploitable pour développer une nouvelle électronique, souvent connue sous le nom de « vallétronique » [Rycerz 07].

### 1.3 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons essayé d'effectuer un bilan succinct de quelques applications en spintronique pour lesquelles l'utilisation d'oxydes est prometteuse. La propriété de *demi-métallicité* qui sera discutée dans la partie 2 est très importante pour obtenir des valeurs de TMR élevées, mais aussi pour avoir des paramètres d'amortissement de Gilbert faibles. Cette dernière propriété est notamment recherchée pour faciliter les retournements de l'aimantation par couple de transfert de spin et pour concevoir des MTJs opérant à faible coût énergétique. Comme nous le discuterons dans la partie 3, l'étude de *matériaux multiferroïques* est une voie prometteuse pour trouver des systèmes présentant de forts couplages magnéto-électriques, une autre propriété pouvant permettre la réduction des coûts énergétiques d'opération. Les matériaux peuvent notamment être associés à des *systèmes Rashba* pour effectuer des conversions courants de charge / courants de spin. L'interaction spin-orbite de type Rashba peut également être utilisée pour créer de nouveaux dispositifs comme le spin-FET dans lequel le spin de l'électron serait contrôlable à l'aide d'un champ électrique extérieur. Toutes ces propriétés peuvent se retrouver dans des *systèmes bidimensionnels* comme les interfaces « tout-oxyde » qui seront détaillées dans la partie 4, ouvrant ainsi la voie à une électronique uniquement à base d'oxydes.



**Figure 1.12** – Représentation graphique des règles de sélection décrivant l'absorption d'un photon polarisé circulairement gauche ou droite, par les vallées K<sup>+</sup> et K<sup>-</sup> d'un TMDC mono-feuillet. Figure issue de [Garandel 17a].

41. Voir [prix Nobel de 2010](#).

42. 130 ns mesuré pour les électrons et jusqu'à 2 μs pour les trous dans une mono-couche de WSe<sub>2</sub> [Dey 17].

## Partie 2

---

# *Matériaux pour réaliser des dispositifs à magnéto-résistance élevée*

---

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, l'utilisation de demi-métaux est fortement désirable pour diverses applications spintroniques, et tout particulièrement comme électrode dans les MTJs (voir section 1.2.3).

Différents matériaux demi-métalliques ont été rapportés dans littérature, et bon nombre d'entre eux appartiennent à la famille des oxydes ( $\text{CrO}_2$  [Coey 02],  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [Ji 02],  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [Saitoh 02], *etc.*). Dans cette partie, nous nous intéresserons dans un premier temps à la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et ensuite à la famille des alliages de Heusler, avec pour principale interrogation de savoir si le caractère demi-métallique de ces matériaux est préservé au voisinage de défauts ou d'interfaces.

### 2.1 Magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est un oxyde de structure spinelle qui a la particularité d'être prédit demi-métallique à température ambiante et ferrimagnétique avec une température de Curie élevée ( $T_C = 858$  K). Cet oxyde a donc été pressenti comme étant un matériau potentiellement idéal pour une utilisation en tant qu'électrode dans des MTJs.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possède de plus une structure atomique compatible avec des isolants couramment utilisés comme barrière tunnel tels que  $\text{MgO}$ , qui ne présente un désaccord paramétrique que de 0.3 %. Les diverses études expérimentales rapportées dans la littérature ont cependant montré que des MTJs à base de magnétite présentaient des valeurs de TMR bien plus faibles que celles attendues (voir tableau 2.1), ainsi que des aimantation à saturation plus faibles que dans l'oxyde massif [Margulies 97].

Dans la suite de cette section, nous allons présenter une discussion relative à l'état de l'art concernant le caractère demi-métallique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , puis nous décrirons nos études sur les effets de défauts et d'interface sur les propriétés électroniques et magnétiques de ce matériau <sup>1</sup>.

---

1. Pour avoir des détails sur les paramètres de calculs utilisés, veuillez consulter l'annexe 1.



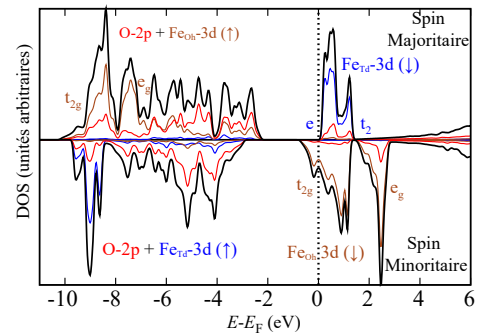
Référence	Barrière	Seconde électrode	TMR (%)		
			4 K	80 K	300 K
[Ghosh 98]	SrTiO <sub>3</sub> (10 nm)	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub>	-	-30	-
[Li 98]	MgO(001) (5 nm)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	+0,5
[Seneor 99]	AlO <sub>x</sub> (2 nm)	Co	+43	-	+13
[van der Zaag 00]	MgO(001) (6 nm)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	+0,4
[Matsuda 02]	AlO <sub>x</sub> (1,2 nm)	CoFe	-	+10	+14
[Aoshima 03]	AlO <sub>x</sub> (1,5 nm)	CoFe	-	-	+14
[Hu 03]	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (6 nm)	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub>	-	-8	-
[Yoon 05]	AlO <sub>x</sub> (2 nm)	CoFe			+11
[Park 05]	AlO <sub>x</sub> (2 nm)	NiFe			-0,3 à +15
[Bataille 07]	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (111) (2 nm)	Co			+3
[Greullet 08]	MgO(001) (2 nm)	Co		-22	-8,5 (et +5)
[Chen 09]	Co <sub>0,16</sub> Fe <sub>2,84</sub> O <sub>4</sub> (8 nm)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			-0,7
[Kado 08]	MgO(5 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 nm)	CoFe			-26 à +18
[Kado 08]	MgO(6 nm)	CoFe			-8
[Opel 11]	AlO <sub>x</sub> (2,5 nm)	Co			+20
[Nagahama 14]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2,4 nm)	Fe/Co/Au			-12
[Marnitz 15]	MgO (1,5 nm)	Co-Fe-B			-12
[Wu 15]	MoS <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			

**Table 2.1** – TMR mesurée pour différentes jonctions tunnel magnétiques contenant au moins une électrode de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Tableau complété d’après [Arras 10a].

### 2.1.1 La demi-métallicité de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, un débat qui perdure

La principale question qui émerge des faibles valeurs de TMR mesurées expérimentalement est de savoir si la magnétite est bien un demi-métal et si cette demi-métallicité est conservée quelle que soit la qualité structurale de la couche utilisée.

La magnétite a été prédite demi-métallique principalement par des calculs DFT, dont les plus anciens datent de 1984 [Yanase 84, Zhang 91, Yanase 99]. Suite à ces premiers calculs réalisés dans l’approximation LSDA, la demi-métallicité a été confirmée en utilisant d’autres approximations (voir [Liu 17a] et les références associées ou [Wang 12] pour une étude DFT+*U* en fonction du paramètre *U*<sup>2</sup>) et est en accord avec les calculs que nous avons réalisés [Arras 10a, Arras 10b, Arras 12a, Arras 13]. Elle résulterait de sauts d’électrons de spin minoritaire entre cations Fe<sub>Oh</sub><sup>2+</sup>(d<sup>6</sup>s<sup>0</sup>) et Fe<sub>Oh</sub><sup>3+</sup>(d<sup>5</sup>s<sup>0</sup>) et dont la fréquence élevée empêcherait la détection d’un ordre de charge. Comme le montre la figure 2.1, les sauts d’électrons et le caractère demi-métallique qui en résulte se traduisent par une DOS non nulle au niveau de Fermi pour les électrons de spin minoritaire et par une ouverture de bande interdite pour les électrons de spin majoritaire. Les états électroniques au niveau de Fermi proviennent essentiellement des orbitales t<sub>2g</sub> des atomes Fe<sub>Oh</sub>.



**Figure 2.1** – DOS calculée pour Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans l’approximation LSDA+*U*.

2. En comparant avec des mesures de photo-émission résolue en spin, les auteurs suggèrent qu’une valeur de 2.72 eV serait optimale pour décrire au mieux les propriétés électroniques.

Aucune mesure directe du caractère demi-métallique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au dessus de la température de Verwey n’a cependant pas permis de valider complètement ces résultats théoriques. Des techniques de spectroscopie de transport utilisant des matériaux supraconducteurs (Meservey-Tedrow pour l’amplitude et le signe de la polarisation en spin ou *Point contact Andreev reflection* pour la mesure de l’amplitude) ne sont pas applicables du fait du caractère isolant de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à basse température. Des mesures de spectroscopie de photoémission (PES) ou d’effet tunnel (STS) présentent le désavantage d’être dépendantes de la surface. Ces techniques ont été utilisées sans permettre d’apporter une conclusion définitive, proposant que la magnétite pouvait être effectivement demi-métallique à température ambiante, métallique avec une polarisation en spin plus faible (soit environ 50-72 % pour une surface (001) [Fonin 07, Wang 13] et 80 % pour une surface (111) [Fonin 07]), ou encore semiconductrice avec une très faible largeur de bande interdite (de 50 à 200 meV) [Park 97, Jordan 06, Hevroni 16] (voir également la discussion proposée dans [Liu 17b]). Les résultats dépendent évidemment des surfaces considérées, qui sont susceptibles de présenter des reconstructions atomiques complexes : une reconstruction  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  impliquant des lacunes de Fe en sites octaédriques a par exemple été proposée pour la surface (001) [Bliem 14] (voir aussi la discussion dans [Liu 19a] et la revue sur les surfaces de ferrites [Parkinson 16]).

Liu et Di Valentin [Liu 17a] ont réalisé des calculs DFT en utilisant la structure atomique pour un cristal massif correspondant à la phase haute température de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *i.e.*  $227 - Fd\bar{3}m$  et en enlevant la contrainte des symétries sur la densité de charges : les calculs confirment l’apparition d’un ordre de charge et d’une bande interdite d’une largeur proche de 0,2 eV avec une approximation PBE+ $U$  ou des fonctionnelles hybrides HSE06 et B3LYP, tandis que l’ordre de charge n’apparaît pas comme stable avec une approximation PBE standard. Cette étude propose donc un scénario alternatif dans lequel la magnétite serait plutôt un semiconducteur à haute température. Cette hypothèse peut paraître cohérente avec la conservation des corrélations électroniques courtes portées à haute température, mesurées par Bosak, *et al.* [Bosak 14],<sup>3</sup> et ne serait en rien contradictoire avec la variation de la conductivité à la transition de Verwey.

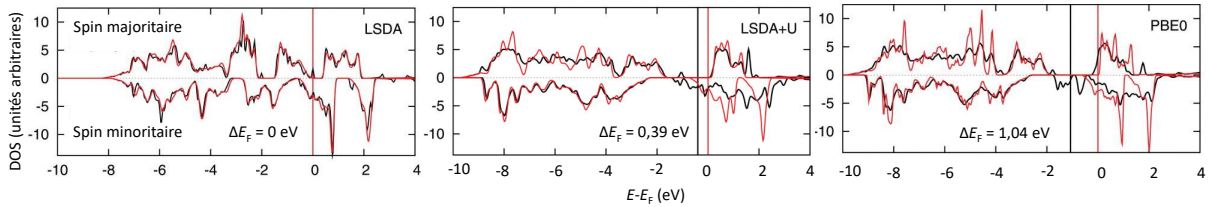
### 2.1.2 Effets des défauts ponctuels

Nous nous sommes intéressés à la présence potentielle de défauts ponctuels. Différents types de défauts ont pu être envisagés : d’un côté, la présence de lacunes d’oxygène  $V_{\text{O}}$  est toujours probable dans les oxydes et dépend fortement des conditions de croissance ; d’un autre côté, des défauts liés aux cations peuvent également être présents, si l’on tient compte du nombre de sites interstitiels présents dans la structure spinelle. Si la mesure expérimentale de la concentration de défauts ponctuels n’est pas aisée, un bon indicateur de la stoechiométrie du cristal provient de la température de Verwey qui peut varier en fonction de leur densité, en particulier concernant les lacunes de  $\text{Fe}_{\text{O}_h}$  ; la transition de Verwey va jusqu’à disparaître pour des taux de lacunes trop élevés [Verwey 41, Aragón 86, Aragón 92]. Le rapport entre le nombre d’atomes de Fe et d’oxygène est susceptible de varier en fonction des conditions de croissance mais il est important de noter que d’autres phases peuvent se stabiliser ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dans le cas d’un écart trop grand à la stoechiométrie.

**Lacunes d’oxygène :** Nous nous sommes tout d’abord intéressés à l’effet qu’auraient des lacunes d’oxygène en calculant la structure électronique d’un composé de formule  $\text{Fe}_3\text{O}_{3,875}$  [Arras 12b]. Les résultats ont montré que pour une lacune non chargée, deux électrons sont re-distribués dans le système. Ces charges sont essentiellement localisées sur les atomes de Fe

3. En dessous de la température de Verwey, un ordre de charges apparaît donnant lieu à l’apparition de trimérons (une association linéaire de 3 atomes de  $\text{Fe}_{\text{O}_h}$ ) [Senn 12]. Dans leur étude, Bosak, *et al.* [Bosak 14] suggèrent que des complexes de trimérons peuvent subsister au delà de la température de Verwey.

premiers voisins de la lacune, un électron de spin majoritaire sur un atome de  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  et le second, de spin minoritaire, étant délocalisé sur les 3  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  restants. En première approximation, on peut considérer que la contribution à l'aimantation de l'électron en site Td est contrebalancée par la contribution de l'électron en site Oh, laissant donc l'aimantation inchangée<sup>4</sup>. La distribution de ces charges donne également lieu à l'apparition d'états électroniques dans la bande interdite. Comme on peut le voir d'après les DOS présentées dans la figure 2.2, la préservation ou non de la demi-métallicité dépend fortement de l'approximation choisie : dans les cas des calculs en LSDA, un état de gap pour les électrons de spin majoritaire, attribué à l'atome  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  premier voisin, apparaît au niveau de Fermi, rendant le système métallique ; pour les deux autres approximations envisagées (LSDA+ $U$  et PBE0), au contraire, l'état apparaît sous le niveau de Fermi et la demi-métallicité est ainsi conservée. Il est également intéressant de noter que l'écart à la stœchiométrie introduit par la lacune d'oxygène peut affecter les propriétés de transport de la magnétite en réduisant sa conductivité. En effet, les calculs en LSDA+ $U$  et PBE0 montrent que la DOS au niveau de Fermi est légèrement inférieure à celle calculée sans défaut ; le niveau de Fermi étant même proche d'une bande interdite en PBE0. Cette constatation est toute à fait cohérente avec le fait que la conduction dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par saut d'électrons devrait être maximale pour un rapport  $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2+}/\text{Fe}_{\text{Oh}}^{3+}$  égal à 1.



**Figure 2.2** – DOS calculées pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (courbes rouges) et  $\text{Fe}_3\text{O}_{3.875}$  (courbes noires) en utilisant trois approximations différentes (LSDA, LSDA+ $U$  et PBE0). L'origine des énergies est fixée à l'énergie de Fermi du cristal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sans défaut. La DOS du cristal avec défaut est décalée d'une énergie  $\Delta E_F$  de manière à aligner les états électroniques du cristal massif et à mettre en évidence les états de défauts.

**Défauts cationiques :** Des constats similaires aux conclusions émises pour les lacunes d'oxygène peuvent être effectués si on considère des défauts ponctuels liés aux cations de Fe (lacunes, intersitiels, paires de Frenkel) [Arras 13]. Les variations de moments magnétiques correspondantes sont répertoriées dans le tableau 2.2. Dans le cas de *lacunes de Fe*, l'effet sur le moment magnétique de spin total est relativement facile à prédire, celui-ci correspondant à la fois à une contribution provenant de l'atome manquant (+5  $\mu_B$  pour un cation  $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$  et -4,5  $\mu_B$  pour un cation  $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2.5+}$ <sup>5</sup>) et à une contribution additionnelle provenant des électrons redistribués dans le système, en considérant un système électriquement neutre (+3  $\mu_B$  pour le cation  $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$  et +2,5  $\mu_B$  pour le cation  $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{2.5+}$ ). Les valeurs calculées montrent que les lacunes de Fe ne déstabilisent pas les couplages magnétiques avec les autres atomes.

Un raisonnement identique peut être envisager dans le cas d'atomes de *Fe placés en sites interstitiels*, à ceci prêt qu'il est également nécessaire de prendre en compte le couplage magnétique que celui-ci aura avec les atomes du reste du réseau. Aucun des défauts envisagés ne vient détruire le caractère demi-métallique de la magnétite (voir [Arras 13]), même si ce résultat est,

4. L'orientation du spin des électrons redistribués tient compte à la fois du remplissage des orbitales d des cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et également du fait que le ferrimagnétisme de la magnétite est lié à un couplage antiferromagnétique entre les atomes de  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  et  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$ .

5. Il est entendu ici que l'on néglige la présence d'ordre de charge et que tous les atomes de  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  sont équivalents, avec un degré d'oxydation moyenné. L'analogie expérimentale correspond à de sauts d'électrons entre ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  trop rapides pour permettre une différenciation des atomes de  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$ .

Structure	$N_{\text{Td}}^{\text{Fe}} / N_{\text{Td}}^{\text{Fe}}$	$\Delta M_{\text{cell}}$ ( $\mu_B$ )	$M(\text{Fe}^{\text{int}})$ ( $\mu_B$ )	$M(\text{Fe}_{\text{Td}}) / M(\text{Fe}_{\text{Oh}})$ ( $\mu_B$ )
Bulk	8 / 16	0	0	-3,68 / +3,62
$\text{V}^{\text{O}}$	8 / 16	0	0	-3,27 / +3,42
$\text{V}_{\text{Td}}^{\text{Fe}}$	7 / 16	+8	0	-3,70 / +3,71
$\text{V}_{\text{Oh}}^{\text{Fe}}$	8 / 15	-2	0	-3,68 / +3,76
$\text{Fe}_{\text{Td}1}^{\text{int}}$	9 / 16	+2	+3,13	-3,66 / +3,26
$\text{Fe}_{\text{Td}2}^{\text{int}}$	9 / 16	-4	-3,09	-3,26 / +3,25
$\text{Fe}_{\text{Oh}}^{\text{int}}$	8 / 17	-6	-3,45	-3,58 / +3,38

**Table 2.2** – Variation du moment magnétique de la supercellule  $\Delta M_{\text{cell}}$  induite par une lacune de fer  $\text{V}^{\text{Fe}}$  ou d’oxygène, ou par l’ajout d’un atome de Fe en position interstitielle  $\text{Fe}^{\text{int}}$ , en site tétraédrique (Td) ou octaédrique (Oh). Sont également précisés le nombre d’atomes de Fe  $N^{\text{Fe}}$  présents dans chaque sites, les moments magnétiques de spin des atomes de Fe en interstitiels et des atomes de Fe premiers voisins des défauts ponctuels. Les calculs ont été réalisés dans l’approximation LSDA+ $U$ .

comme pour les lacunes d’oxygène, susceptible de dépendre de la méthode de calcul choisie. En comparant les énergies totales à nombre d’atomes identiques, nous avons trouvé que les lacunes de Fe en sites Oh d’une part et les interstitiels nommés  $\text{Fe}_{\text{Td}2}^{\text{int}}$  et  $\text{Fe}_{\text{Oh}}^{\text{int}}$  donnent les structures les plus stables : il en résulte donc que dans le cas d’une structure hors stœchiométrie, une aimantation à saturation plus faible est attendue.

### 2.1.3 Défauts bidimensionnels : les parois d’antiphase

Les parois d’antiphase (APB) sont des défauts de structure bidimensionnels fréquemment observés dans les matériaux de structure spinelle [Lewis 66, Van Der Biest 74, Fitzgerald 74, Fitzgerald 76]. Considérons par exemple la maille conventionnelle de la magnétite, composée de 56 atomes : elle peut être représentée par un empilement de 4 bi-couches atomiques associant un plan  $[\text{Fe}_2]_{\text{Oh}}\text{O}_4^{3-}$  et un plan  $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$  dans la direction (001). Un défaut d’empilement correspondant à la disparition de la périodicité initialement introduite par la succession de ces 4 bi-couches donne lieu à la présence d’une APB, qui peut être caractérisée par une orientation et un vecteur de décalage. W. Eerenstein, *et al.* ont montré expérimentalement qu’il y a 7 vecteurs de décalage possibles (6 vecteurs  $\frac{1}{4}a_0 < 110 >$  très fréquents et 1 vecteur  $\frac{1}{2}a_0[100]$  peu fréquent) [Margulies 97, Eerenstein 02a, Celotto 03].

L’apparition des APBs peut être liée aux méthodes de croissance et résulter des processus de nucléation [Margulies 97]. La densité d’APBs présentes dans une couche mince et leur orientation dépendent fortement de plusieurs paramètres comme les conditions de croissance [Eerenstein 03c, Sun 19] et les post-traitements [Liu 17a], le substrat choisi (MgO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *etc.*) [Eerenstein 03b, Gatel 04, Bataille 06] et l’utilisation ou non d’une couche tampon [Magen 08, Maut 17], ou encore l’épaisseur de la couche [Eerenstein 02a, Bataille 06]. Les APBs sont importantes à étudier car une corrélation a été établie entre leur densité et la résistivité de la couche : il a été montré plus particulièrement que la résistivité augmente et que la taille des domaines délimités par les APBs diminue lorsque l’épaisseur de la couche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  diminue [Eerenstein 02a]. Pour une étude expérimentale extensive des APBs dans la magnétite, le lecteur peut se référer à la thèse de W. Eerenstein [Eerenstein 03a].

Les APBs sont susceptibles d’introduire des couplages magnétiques différents entre atomes de Fe de part et d’autres de la paroi, et ainsi d’être liées à la formation de domaines magnétiques. Elles constituent une des principales raisons invoqués pour expliquer les aimantations à saturation plus faibles dans les couches minces que dans les cristaux massifs [Margulies 97]. Celotto, *et al.* [Celotto 03], ont montré que les APBs pouvaient avoir 3 directions de plans différentes : une

direction  $\{110\}$  dans 45 % des cas et donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique<sup>6</sup>, une direction  $\{100\}$  correspondant à un couplage ferromagnétique et  $\{310\}$  à un couplage antiferromagnétique. La nature du couplage a été déterminée en appliquant les règles empiriques GKA (voir section 1.1.2) qui dans le cas des APBs de direction  $\{110\}$  ne permettent pas de trancher. A l'aide de *nanogap contacts*<sup>7</sup>, Wu, *et al.* [Wu 10a] ont mesuré la magnéto-résistance à travers une APB antiferromagnétique et ont montré que l'ordre magnétique était très perturbé/frustré au voisinage de la paroi. Des mesures par holographie électronique ont confirmé une microstructure magnétique complexe avec des rotations des moments magnétiques de spin, présentant une composante hors plan [Kasama 06]. Alors que le désordre magnétique induit par ces différents couplages et la possibilité d'avoir des structures magnétiques non colinéaires tend à expliquer les faibles valeurs d'aimantation à saturation mesurées et le comportement superparamagnétique observé pour de faibles épaisseurs de couches, des travaux ont au contraire rapporté des mesures de moments magnétiques plus élevés dans des couches minces ( $< 5$  nm) [Arora 08], suggérant, une non compensation des moments entre atomes  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  et  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  situés aux niveaux des APBs, ainsi qu'une contribution importante des surfaces et interfaces.

Nous avons choisi d'étudier les propriétés d'une APB stoechiométrique  $\{110\} \frac{1}{4}a_0[110]$  [Arras 10b]. Les calculs réalisés dans l'approximation LSDA ont permis de prédire un couplage ferromagnétique plus stable qu'un couplage antiferromagnétique, avec une différence d'énergie de  $1,35 \text{ eV nm}^{-2}$ . Cette confirmation que le couplage puisse être ferromagnétique est en accord avec des mesures expérimentales réalisées par microscopie à force magnétique (MFM) qui ont montré que la taille des domaines magnétiques pouvait être supérieure à celle des domaines délimités par les APBs [Bobo 01]. Les moments magnétiques des atomes de Fe n'augmentent que très légèrement ; les variations calculées sont inférieures à 1 %. La demi-métallicité est préservée au voisinage de l'interface comme en attestent les calculs avec une approximation LSDA ou LSDA+ $U$ . Du fait de la rupture de certaines symétries, un léger ordre de charge a été calculé pour les atomes de  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  entre les plans  $\{110\}$  parallèles à la paroi<sup>8</sup>. Cet ordre de charge peut être cohérent avec des observations STM d'une modification de l'ordre de charge introduite par la présence des APBs pour une surface de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  [Subagyó 07].

En contradiction avec les calculs que nous avons réalisés, des calculs plus récents et réalisés dans les approximations DFT et DFT+ $U$  ont démontré un couplage antiferromagnétique au travers d'une APB  $\{110\}$  [McKenna 14] avec une différence d'énergie entre les deux états magnétiques respectivement de  $0,10 \text{ eV nm}^{-2}$  et de  $0,31 \text{ eV nm}^{-2}$ . Les auteurs de ces travaux ont également fait un lien entre la très bonne stabilité des APBs  $\{110\}$  et la possibilité de stabiliser  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans une phase de groupe d'espace  $51 - Pmma$ . La différence entre les résultats que nous avons obtenus et les résultats de cette étude peut provenir de paramètres de calculs tels que la configuration magnétique initiale des atomes de Fe dans le plan d'APB<sup>9</sup>, de la taille de la supercellule utilisée, *etc.*

### 2.1.4 Interfaces $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$

Des calculs des propriétés de la magnétite aux interfaces avec la barrière isolante sont indispensables afin de comprendre la conduction tunnel qui va s'opérer dans les MTJs à base de magnétite.

Nous nous sommes intéressés aux interfaces avec l'oxyde isolant MgO (de paramètre de

6. Par couplage magnétique, nous considérons ici les couplages entre atomes de Fe localisés dans un site atomique de même symétrie. Ce couplage est également qualitativement identique aux directions relatives des aimantations locales de part et d'autres de l'APB.

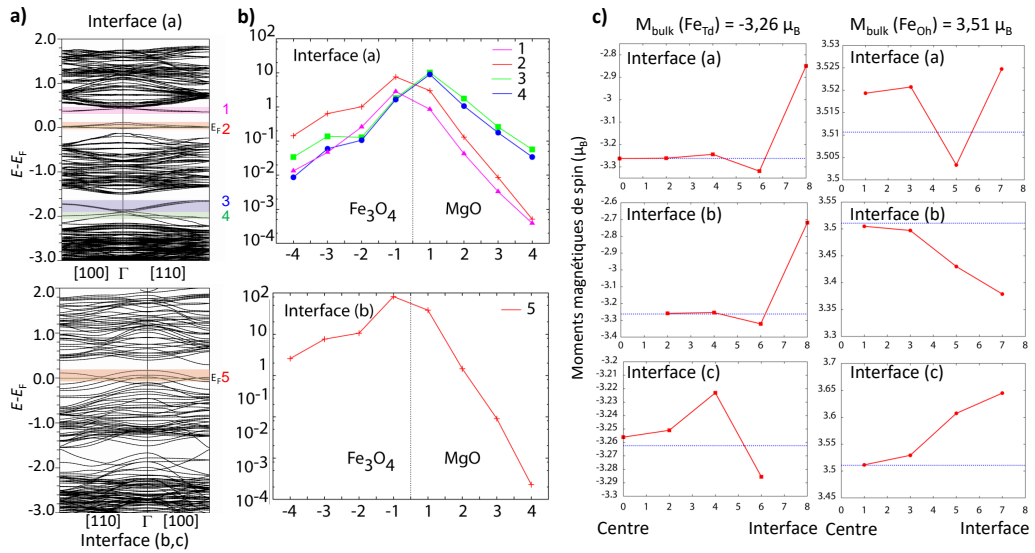
7. Des contacts métalliques Ti/Au, séparés par un vide de quelques dizaines de nm, ont été déposés par évaporation par faisceau d'électrons

8. Voir figure 5.12, p.119 de [Arras 10a]

9. Voir discussion p. 114 de [Arras 10a] et l'annexe 1

maille expérimental  $a = 4,212 \text{ \AA}$  et de largeur de bande interdite  $E_g = 7,8 \text{ eV}$  [Arras 10a, Arras 10c]. Nous avons effectué des calculs pour trois terminaisons d'interface : a)  $(\text{Fe}_{0.5})_{\text{Td}}$ , b)  $(\text{Fe})_{\text{Td}}$ , c)  $[\text{Fe}_2]_{\text{Oh}}\text{O}_4$ .<sup>10</sup> Les principaux résultats obtenus sont présentés dans la figure 2.3.

**Structure électronique :** Comme le montrent les structures de bandes de la figure 2.3a, la présence d'atomes de  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  à l'interface avec  $\text{MgO}$  (interfaces a et b) fait apparaître des états d'interface à l'énergie de Fermi (nommés 2 et 5) et proche du niveau de Fermi (état 1), pour les électrons de spin majoritaire, détruisant donc le caractère demi-métallique. Ces états s'atténuent cependant plus fortement dans la barrière de  $\text{MgO}$  (voir figure 2.3b), si on les compare avec les états d'interface qui apparaissent à plus basse énergie (3 et 4). Les longueurs d'atténuation ont été estimées à  $0,075 \text{ nm}$  pour les pics de DOS correspondant aux états 1 et 2,  $0,065 \text{ nm}$  pour l'état 5, et  $0,12 \text{ nm}$  pour les états 3 et 4. Ces atténuations pourraient être comparées avec celles calculées à l'interface  $\text{Fe}/\text{MgO}$  par Butler [Butler 01], à savoir  $0,060 \text{ nm}$  pour des bandes de symétrie  $\Delta_5(p_x+p_y+d_{xz}+d_{yz})$  et  $0,14 \text{ nm}$  pour une symétrie  $\Delta_1(s+p_z+d_{z^2})$ .

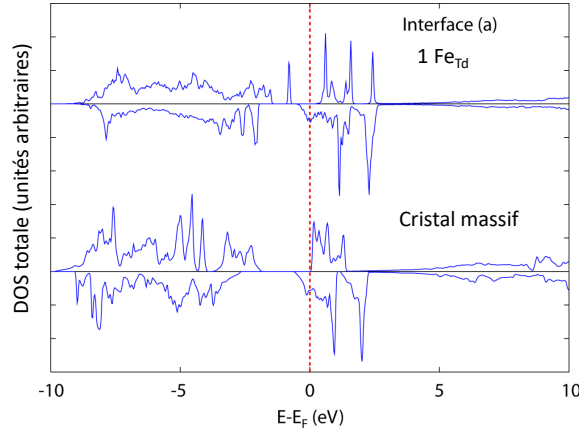


**Figure 2.3** – a) Structure de bandes pour les électrons de spin majoritaire calculée dans l'approximation LSDA. Des états d'interface sont mis en évidence en couleur. b) Décroissance spatiale de la DOS correspondant à ces états d'interface dans les différents plans atomiques parallèles à l'interface. c) Variation des moments magnétiques de spin des atomes de Fe dans la magnétite dans les différents plans atomiques parallèles à l'interface ; le centre de la couche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est placé en 0.

Comme pour l'étude des défauts de structure, la localisation des états électroniques de gap et leur position par rapport au niveau de Fermi varie fortement en fonction de l'approximation utilisée (voir figure 2.4). Ainsi des calculs réalisés dans l'approximation PBE0 prédisent l'apparition d'un seul état de gap à environ  $1 \text{ eV}$  sous le niveau de Fermi.

**Propriétés magnétiques :** La figure 2.3c montre que l'influence de l'interface sur les moments magnétiques de spin des atomes de Fe s'étend à peu près sur 2-3 cellules unités, soit 4-6 plans atomiques. La variation des moments magnétiques présente des oscillations en fonction de la distance à l'interface pour les atomes de  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  avec une décroissance (en valeur absolue) d'environ 15 % du moment pour les atomes situés à l'interface (couche atomique 8 pour les interfaces a et b). Le moment magnétique des atomes de  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  présente une augmentation de 4 % à l'interface (couche atomique 7 pour les interfaces a et c). Ces variations étant les plus significatives, une

10. voir annexe 1



**Figure 2.4** – DOS calculée dans l’approximation PBE0 pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à l’interface avec MgO (interface a) et loin de l’interface.

exaltation de l’aimantation locale est donc attendue à l’interface  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ , ce qui pourrait partiellement expliquer les augmentations mesurées dans des couches ultra-minces [Arora 08, Mauit 17].

**Comparaison avec d’autres études :** Les seuls calculs que nous avons pu trouver sur une interface  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  sont ceux réalisés par Lazarov, *et al.* sur l’interface entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  et  $\text{MgO}(111)$  [Lazarov 05]. Les calculs ont été réalisés dans l’approximation GGA. Ils ont montré qu’une terminaison  $4\text{Mg}/4\text{O}/3\text{Fe}_{\text{Oh}}/4\text{O}$  était plus stable qu’une terminaison  $4\text{Mg}/4\text{O}/\text{Fe}_{\text{Td}}\text{Fe}_{\text{Oh}}\text{Fe}_{\text{Td}}/4\text{O}$ . L’inter-diffusion de cations, *i.e.* l’échange de cations de Mg et de Fe, n’est énergétiquement pas favorable pour compenser le caractère polaire de cette interface. Les atomes de  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  s’hybrident fortement avec les atomes d’oxygène, induisant l’apparition d’un moment magnétique de  $0,15 \mu_B$  par atome, et l’apparition d’états électroniques pour les électrons de spin majoritaires, détruisant ainsi localement le caractère demi-métallique. Même si cette interface n’est pas directement comparable avec celle que nous avons étudiée, cette conclusion semble cohérente avec nos calculs LSDA.

### 2.1.5 Discussion et conclusion

Nous avons calculé quelques propriétés clés (structure électronique, moments magnétiques de spin, *etc.*) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en présence de défauts de structure ponctuels (lacunes et interstitiels) et étendus (parois d’antiphase) ou au voisinage de l’interface avec MgO.

Du point de vue de la *structure électronique*, la présence de *défauts ponctuels* et l’*interface avec MgO* font apparaître des états électroniques dans les bandes interdites pour les électrons de spin majoritaire. Ces états sont susceptibles de réduire la polarisation en spin au niveau de Fermi du matériau et ainsi d’impacter négativement les propriétés de transport tunnel des MTJs à base de magnétite. L’énergie précise de ces états par rapport au niveau de Fermi n’a pas pu être calculée avec précision car elle dépend fortement du choix de l’approximation pour décrire la fonctionnelle d’échange-corrélation : il existe un manque de données expérimentales quant à la valeur de la largeur de bande interdite au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire, propriété qui aurait pu nous guider dans notre choix. Une analyse plus poussée des symétries des états considérés et un calcul direct de la conductance tunnel [Butler 01] ou de la TMR [Sun 18] aurait permis une meilleure description des hétérostructures.

Concernant les *propriétés magnétiques*, nous avons trouvé que les lacunes d’oxygène et les parois d’antiphase  $\{110\}\frac{1}{4}a_0[110]$  ne devaient pas affecter l’aimantation. L’interface avec MgO

devrait avoir tendance à augmenter localement le moment magnétique de spin des atomes de Fe, alors que les défauts de cations (lacunes ou interstitiels) auront plutôt tendance à diminuer la valeur de l'aimantation. Des calculs plus développés, mais aussi malheureusement plus coûteux en ressources et en temps, auraient été certainement nécessaires afin de vérifier la colinéarité ou non des configurations magnétiques au voisinage des défauts et pour avoir une description plus réaliste d'un possible couplage antiferromagnétique de part et d'autre de la paroi d'antiphase étudiée.

Si les résultats des calculs ne sont pas simples à synthétiser du fait de leur dépendance aux approximations choisies, il en est de même avec les résultats expérimentaux publiés. Comme cela a été mentionné, les propriétés de la magnétite dépendent fortement de plusieurs paramètres comme les conditions et méthodes de croissance (PLD, MBE, *etc.*), le substrat choisi (MgO [Eerenstein 03b, Arora 08, Orna 10, Mauit 17],  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [Eerenstein 03b],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Bataille 06],  $\text{SrTiO}_3$  [Mauit 17],  $\text{BaTiO}_3$  [Vaz 09], GaAs [Prakash 07, Huang 15], Si [Takahashi 17], *etc.*), ou encore l'épaisseur des couches. Les systèmes réels sont souvent plus complexes que les structures que nous avons étudiées. Différentes études ont par exemple montré une réduction de l'aimantation dans des couches minces de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les hypothèses majeures invoquées pour expliquer cette réduction sont une augmentation de la densité d'APBs [Margulies 97], mais aussi la possibilité de former une couche morte du fait de la diffusion d'atomes de Mg dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [Zhou 06] (des résultats de calculs préliminaires sont présentés dans [Arras 10a] pour aborder cette éventualité). Un certain nombre de travaux plus récents font au contraire état d'une augmentation du moment magnétique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans des couches ultra-minces (typiquement  $< 5$  nm), et plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer ce phénomène. Orna, *et al.*, suggèrent que l'augmentation du moment total mesuré peut provenir de la présence d'impuretés de Fe dans MgO, et que si on soustrait la contribution de ces impuretés à la mesure, on retrouve une aimantation diminuée par rapport à celle du cristal massif. Une non compensation entre moments magnétiques  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  et  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  pourrait également expliquer l'augmentation de l'aimantation [Arora 08]. D'autres études ont proposé une explication se basant sur le renversement de la direction des moments magnétiques des  $\text{Fe}_{\text{Td}}$  induits par la présence de lacunes d'oxygène (qui migreraient depuis le substrat dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [Huang 15] ou par la présence de parois de domaines, de la surface ou de l'interface [Guan 16].

Les résultats de calculs décrits précédemment laissent une porte ouverte vers de nombreuses perspectives. Tout d'abord, il serait nécessaire d'aborder la stabilité des structures étudiées et d'effectuer pour cela des calculs thermodynamiques. Aucune (ou presque) donnée n'a été obtenue concernant les énergies de créations de défauts, les barrières de migration ou la stabilité des interfaces. Il serait en outre important de réaliser des calculs prenant en compte des interfaces plus complexes pour envisager de possibles reconstructions. L'effet de l'inter-diffusion de cation (Mg dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , avec la possibilité de formation de phases telles que  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ou Fe dans MgO) est également une piste intéressante d'investigation.

Les calculs réalisés au cours de cette étude ont également souvent été contraints par des limitations techniques. Nous ne reviendrons pas sur le choix des fonctionnelles et de la prise en compte des effets de corrélations dans la magnétite, mais il est important de noter que les corrélations électroniques impliquent des problèmes supplémentaires en raison de l'apparition d'ordres de charges. Les calculs DFT ne prennent en effet pas en compte les effets de température. La phase haute température de la magnétite est donc calculée en utilisant simplement la structure atomique correspondant au groupe d'espace défini expérimentalement. La présence de défauts de structure ou d'interface impose la réduction du nombre de symétries. Dans ce contexte, il est de plus en plus difficile de séparer les effets d'ordre de charges induits par les défauts et ceux inhérents à la phase basse température [Bernal-Villamil 15]. La taille des mailles utilisées dans le cas de l'étude des défauts ponctuels est certainement trop petite, ce qui entraîne, entre autres choses, une dispersion trop importante des états de défauts. Des calculs prenant en compte le



désordre atomique à l'aide d'un potentiel effectif (*Coherent Potential Approximation*, *Virtual Crystal Approximation*) auraient été intéressants à tester à titre comparatif avec les méthodes de super-réseaux utilisées, ainsi qu'une vérification plus poussée de la préservation de l'ordre ferrimagnétique au voisinage des interfaces.

## 2.2 Interlude 1 : une alternative aux oxydes demi-métalliques, les alliages d'Heusler.

Les alliages d'Heusler constituent une famille de matériaux très étudiée dans le domaine de la spintronique. Connus depuis le début du XXe siècle [Heusler 03], la structure de ces matériaux a été mise en évidence en 1934 [Bradley 34]. Près de 50 ans plus tard, le premier composé demi-métallique, NiMnSb, a été mentionné [de Groot 83], ouvrant ainsi la voie à tout un champ de recherche futur. Plusieurs matériaux de la famille des alliages d'Heusler, notamment à base de Co, ont depuis été prédits comme demi-métalliques [Galanakis 02, Inomata 08]. Ces matériaux ont de plus l'avantage de posséder généralement des températures de Curie élevées. Au cours des vingt dernières années, plusieurs séries d'études numériques assez intensives ont été réalisées sur les alliages d'Heusler [Ma 18], donnant lieu notamment à la création d'une base de données<sup>11</sup>, et mettant aussi en avant la possibilité d'avoir des systèmes avec une anisotropie magnétique perpendiculaire [Munira 14], une propriété très intéressante à coupler avec le caractère demi-métallique.

Les alliages dits « full-Heusler » ont pour formule chimique générale  $X_2YZ$ . Ces alliages peuvent présenter toute une variété de phases cristallographiques caractérisées par leur désordre cationique. Dans les structures ordonnées  $L2_1$ , le matériau massif adopte un groupe d'espace  $225 - Fm\bar{3}m$  et les atomes X, Y et Z sont respectivement situés dans les sites de Wickoff 8c, 4a et 4b. De nombreuses informations peuvent être obtenues sur ces composés en consultant certains chapitres de la référence [Felser 13].

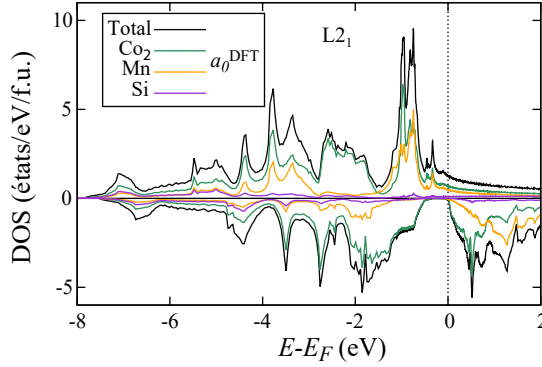
Nous avons choisi de nous concentrer principalement sur l'étude d'un des matériaux les plus connus de cette famille, à savoir  $Co_2MnSi$  (CMS) [Pradines 17b]<sup>12</sup>.

**Propriétés générales de CMS :** CMS est un matériau ferromagnétique qui possède théoriquement, à l'instar de la magnétite évoquée précédemment, la plupart des atouts requis pour réaliser des MTJs performantes. Il a de ce fait déjà été proposé comme électrode en association avec des barrières isolantes comme MgO. Cet alliage présente en effet une haute température de Curie de 985 K [Webster 71], un caractère supposément demi-métallique [Fujii 90], et devrait conséquemment afficher de faibles coefficients d'amortissement de l'aimantation de Gilbert  $\alpha_G \approx 10^{-4}$ , si l'on considère les premiers calculs réalisés sur la phase parfaitement ordonnée  $L2_1$  [Liu 09, Sakuma 15]. Comme représenté sur la figure 2.5, pour cette phase, nos calculs confirment un caractère demi-métallique, avec une bande interdite de 0,41 eV pour les électrons de spin minoritaire (un gap de 0,3 eV a été mesuré expérimentalement par photo-émission résolue en spin [Andrieu 16]) et un coefficient d'amortissement de  $1,5 \times 10^{-4}$ .

Expérimentalement, le record de polarisation en spin au niveau de Fermi mesuré jusqu'à présent pour CMS est de 93 % à température ambiante [Jourdan 14] et des ratios de TMR de l'ordre de 1400 % ont été obtenus à basse température (300 % à température ambiante) pour des MTJs utilisant un alliage d'Heusler hors-stoechiométrie de composition  $Co_2MnSi_{0,84}$  [Moges 16].

11. Lien vers la [base de données](#).

12. Pour ces calculs, nous avons utilisé le code DFT SPR-KKR avec l'approximation LSDA de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) conjuguée à la méthode des sphères atomiques (ASA). Les calculs ont été réalisés en prenant en compte l'interaction spin-orbite de manière totalement relativiste et le désordre a été modélisé grâce à l'approximation CPA. Les résultats présentés ont été obtenus avec le paramètre de maille expérimental ( $a_0^{\text{exp}} = 5.65 \text{ \AA}$  [Webster 71]) et calculé ( $a_0^{\text{DFT}} = 5.48 \text{ \AA}$ ). Pour plus de détails, se reporter à l'annexe 1.



**Figure 2.5** – DOS calculée pour la phase parfaitement ordonnée  $L2_1$  de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ .

Bon nombre de travaux antérieurs n'ont cependant rapporté que des valeurs de polarisations en spin au niveau de Fermi de l'ordre de 50 à 60 % [Raphael 02, Sakuraba 06, Fetzer 13]. Comme pour la magnétite, les défauts de structure, et en particulier dans le cas présent le désordre cationique, ont été évoqués comme la cause possible de ces différences entre théorie et expérience [Raphael 02, Ravel 02].

Les valeurs de  $\alpha_G$  mesurées pour CMS sont généralement dépendantes de la qualité des échantillons et supérieures d'un facteur 10 par rapport aux prédictions théoriques ; récemment, des valeurs expérimentales comprises entre  $4,6 \times 10^{-4}$  [Guillemard 19] et  $10^{-3}$  [Andrieu 16] ont cependant été publiées. Si les méthodes de mesure et de croissance, ainsi que les approximations des calculs, peuvent expliquer de telles différences, il est aussi attendu que  $\alpha_G$  soit sensible au niveau de désordre cationique, de même que la DOS au niveau de Fermi  $Z_F$  dont il dépend, comme proposé dans le modèle de Kamberský [Kamberský 70] :

$$\alpha_G^0 = \frac{\pi\gamma}{\mu_0 M} Z_F \lambda_{\text{SO}}^2 (g-2)^2 \tau \quad (2.1)$$

$$\alpha_G^{\text{sf}} = \frac{\pi\gamma\hbar^2}{\mu_0 M} Z_F \frac{(g-2)^2}{\tau}$$

Dans cette équation,  $\alpha_G$  est décomposé en deux termes,  $\alpha_G^0$  et  $\alpha_G^{\text{sf}}$ . Le deuxième de ces termes correspond à l'amortissement par retournement de la direction du spin (*spin flip*), qui ne devrait donc pas exister pour un matériau demi-métallique. En plus de  $Z_F$ , l'amortissement de Gilbert dépend de plusieurs autres paramètres tels que l'aimantation à saturation  $M$ , le paramètre de couplage spin-orbite  $\lambda_{\text{SO}}$ , le rapport gyromagnétique  $\gamma$ , le facteur de Landé  $g$  et le temps de diffusion électronique  $\tau$ .

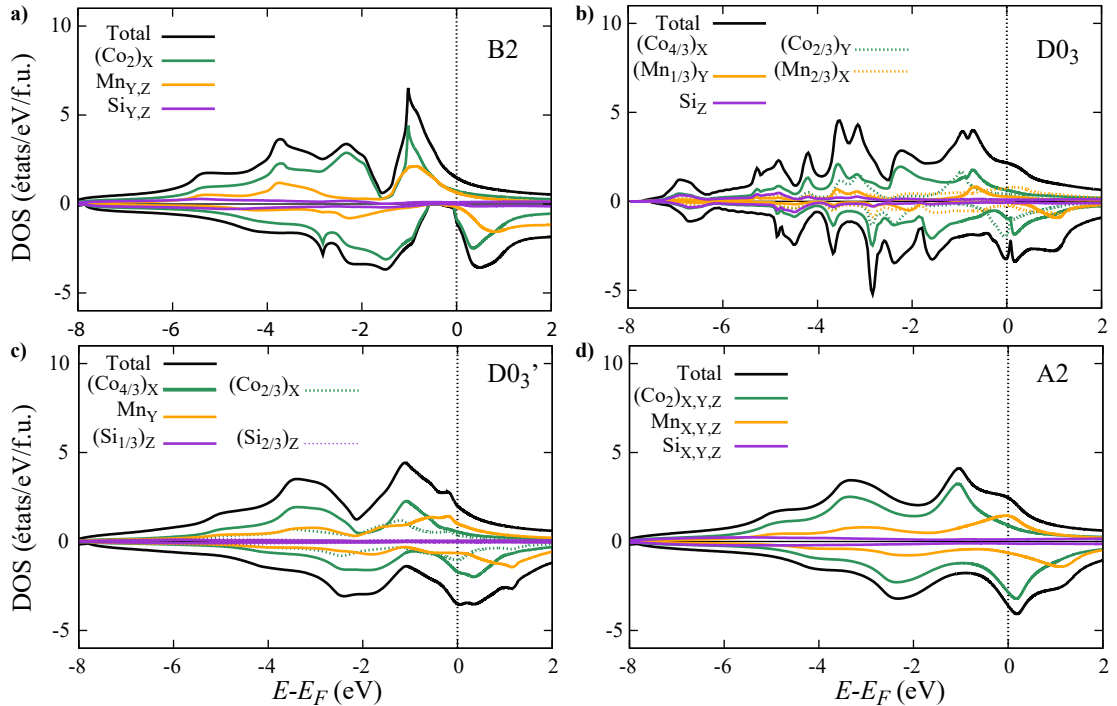
Nous allons dans la suite, dans un premier temps, nous intéresser aux *effets du désordre atomique* sur le paramètre d'amortissement  $\alpha_G$ . Dans un second temps nous résumerons une étude réalisée sur les propriétés électroniques au voisinage de deux *interfaces « tout Heusler »* à base de CMS.

### 2.2.1 Effets du désordre de cations dans $\text{Co}_2\text{MnSi}$

Le désordre inter-site dans CMS peut être décrit en utilisant le triplet de valeurs  $(x, y, z)$  qui définit le taux de chaque espèce chimique Co, Mn et Si présente dans chaque site cristallographique X, Y et Z, en accord avec la formule  $[\text{Co}_{2-y-z}\text{Mn}_z\text{Si}_y]_X[\text{Mn}_{1-x-z}\text{Co}_z\text{Si}_x]_Y[\text{Si}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_x]_Z$ . La phase  $L2_1$  correspond donc au triplet  $(0, 0, 0)$ . Les principales phases totalement désordonnées qui ont été mentionnées dans la littérature et que nous retiendrons par la suite sont la phase B2 (désordre homogène entre les atomes des sites Y et Z de triplet  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ),  $D0_3$  (désordre dans les

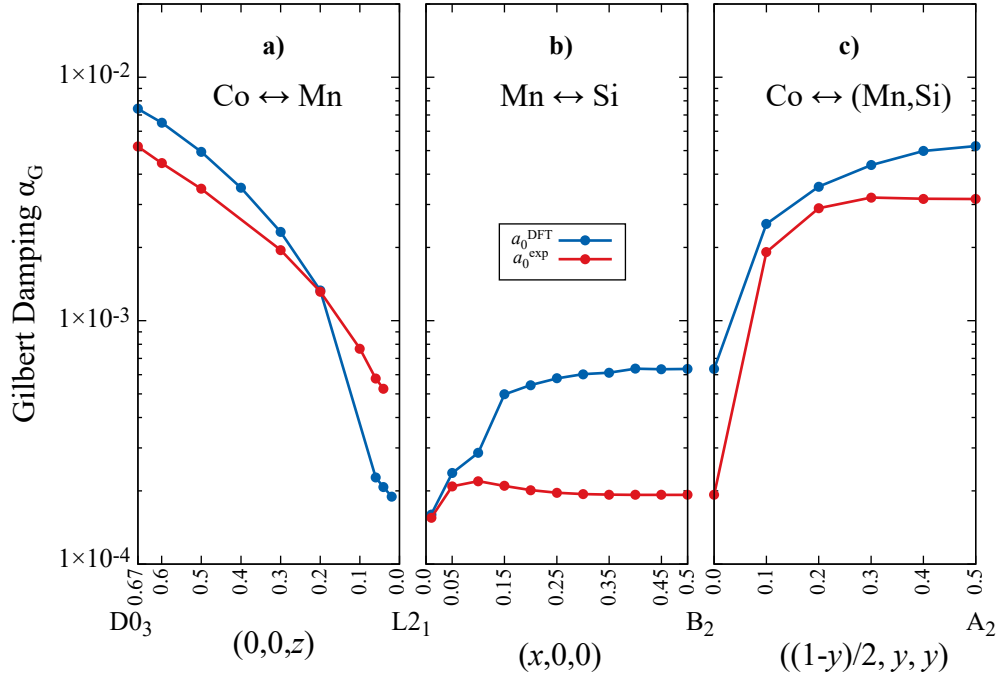
sites X et Y :  $(0, 0, \frac{2}{3})$ ),  $D0_3'$  (désordre dans les sites X et Z :  $(0, \frac{2}{3}, 0)$ ), et A2 (désordre sur tous les sites :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ).

En comparant les énergies totales calculées pour les différents niveaux de désordre (voir la figure 1 de la référence [Pradines 17b]), nous avons montré que les désordres partiels de type B2 (échanges  $Mn \Leftrightarrow Si$ ) et  $D0_3$  (échanges  $Co \Leftrightarrow Mn$ ) étaient les plus susceptibles d'apparaître ;  $D0_3'$  (échanges  $Co \Leftrightarrow Si$ ) étant au contraire beaucoup moins probable. Si le premier de ces désordres, B2, n'affecte pas significativement les propriétés électroniques et magnétiques, il n'en est pas de même du désordre de type  $D0_3$  qui entraîne une forte décroissance de l'aimantation et crée de nouveaux états électroniques qui peuvent détruire la demi-métallicité, impliquant également une forte hausse de  $\alpha_G$ . La figure 2.6 montre en effet que le désordre de type B2 entraîne un rapprochement du niveau de Fermi avec le bas de la bande de conduction pour les électrons de spin minoritaire, réduisant ainsi légèrement la polarisation en spin. Au contraire, les désordres de type  $D0_3$  et  $D0_3'$ , ainsi que A2, détruisent totalement la demi-métallicité. Comme le prédit le modèle de Kamberský, la création de nouveaux états électroniques ( $D0_3$ ) et le débordement du continuum d'états électroniques inoccupés jusqu'au niveau de Fermi pour le désordre B2 résultent en une augmentation de la DOS au niveau de Fermi et agissent ainsi comme de nouveaux canaux de relaxation des spins, augmentant consécutivement l'amortissement  $\alpha_G$ , comme cela peut être observé sur les variations de  $\alpha_G$  présentées dans la figure 2.7. Ainsi, les valeurs calculées de  $\alpha_G$  (en considérant un paramètre de maille  $a_0^{\text{exp}}$ ) sont  $1,5 \times 10^{-4}$  pour la phase  $L2_1$  et  $5,2 \times 10^{-3}$  pour la phase  $D0_3$ , en accord avec des calculs réalisés en utilisant un modèle de « *torque correlation* » [Sakuma 15]. Une seconde propriété qui nous intéresse est l'aimantation à laquelle la valeur calculée de  $\alpha_G$  est aussi liée.



**Figure 2.6** – DOS calculées pour les 4 phases totalement désordonnées a) B2, b)  $D0_3$ , c)  $D0_3'$  et A2.

Le moment magnétique total calculé pour la phase ordonnée  $L2_1$  vaut  $4,94 \mu_B$ . Pour un paramètre de maille  $a_0^{\text{exp}}$  et un désordre de type  $D0_3$ , cette valeur diminue linéairement avec le taux de désordre jusqu'à  $3,35 \mu_B$ , soit de 32 %, pour un désordre complet. Cette décroissance



**Figure 2.7** – Variation du paramètre d’amortissement de Gilbert  $\alpha_G$  en fonction du désordre atomique dans CMS. La phase totalement ordonnée  $L2_1$  ( $x = 0, y = 0, z = 0$ ) correspond à la plus faible valeur de  $\alpha_G$ . Le désordre entre sites atomiques tend à augmenter cette valeur, notamment dans le cas d’échanges  $Mn \leftrightarrow Co$  ( $z > 0$ ). Dans le cas d’échanges  $Mn \leftrightarrow Si$  ( $x > 0$ ), il est à noter une dépendance assez importante en fonction du paramètre de maille.

du moment magnétique est en accord avec les calculs réalisés par Picozzi, *et al.*, à l’aide d’une approche utilisant des supercellules [Picozzi 04]. Notons également la présence d’un couplage antiferromagnétique pour de faibles désordres ( $z \leq 0,54$ ) entre atomes de Mn, du fait de la réduction des distances inter-atomiques entre atomes Mn-Mn et Co-Co premiers voisins.

L’étude décrite pour  $Co_2MnSi$  a été reproduite pour d’autres alliages d’Heusler à base de Co, à savoir  $Co_2FeAl$ ,  $Co_2MnSn$  et  $Co_2MnAl$ .  $Co_2MnSn$  a été en particulier trouvé comme très intéressant du fait de sa polarisation en spin élevée  $\simeq 70\%$ , de son paramètre d’amortissement faible  $\alpha_G < 1,0 \times 10^{-3}$  et de son faible désaccord paramétrique avec MgO (0,77 %). Pour plus de détails sur les résultats obtenus, le lecteur peut se référer au chapitre 4 de la thèse [Pradines 17b].

Nous avons également étudié l’influence d’un défaut de stœchiométrie dans CMS en introduisant des lacunes de cations [Pradines 17c] et l’effet d’une distorsion tétragonale (également pour des phases désordonnées) [Pradines 17d], qui pourrait résulter d’une croissance épitaxiale sur un substrat donné.

### 2.2.2 Hétérostructures « tout-Heusler » et robustesse de la demi-métallicité à l’interface de terminaison $Fe_2/MnSi$

Nous avons étudié deux hétérostructures à base d’alliage d’Heusler, d’une part  $Co_2MnSi/Fe_2VAl$ , où  $Fe_2VAl$  est un métal non magnétique, et d’autre part  $Co_2MnSi/Fe_2TiSi$ , avec  $Fe_2TiSi$ , qui est un semi-conducteur non magnétique. Ces combinaisons d’alliage d’Heusler permettent de former trois interfaces parfaites de terminaisons  $Co_2/VAl$ ,  $Co_2/TiSi$  et  $Fe_2/MnSi$ , cette dernière terminaison étant commune aux deux structures. Ces interfaces pourraient être intéressantes pour réaliser des applications en électronique de spin de type vannes de spin ou MTJs. Nos

Co <sub>2</sub> MnSi/Fe <sub>2</sub> VAl					
	P( $E_F$ ) (%)		$M_S$ ( $\mu_B$ /f.u.)		$E_c$ (eV/ $a_0^2$ )
	Co <sub>2</sub> MnSi	Fe <sub>2</sub> VAl	Co <sub>2</sub> MnSi	Fe <sub>2</sub> VAl	
–	98.4	89.4	4.68	0.27	–
Fe $\leftrightarrow$ Mn	91.7	88.35	4.64	0.43	0.237
Co $\leftrightarrow$ Mn	-0.26	58.11	3.01	0.60	0.981
V $\leftrightarrow$ Fe	86.53	58.01	4.32	0.98	1.361
Co $\leftrightarrow$ Fe	99.10	94.28	4.48	0.67	0.162
Mn $\leftrightarrow$ V	97.05	97.32	3.33	1.62	0.317
Co <sub>2</sub> MnSi/Fe <sub>2</sub> TiSi					
	P( $E_F$ ) (%)		$M_S$ ( $\mu_B$ /f.u.)		$E_c$ (eV/ $a_0^2$ )
	Co <sub>2</sub> MnSi	Fe <sub>2</sub> TiSi	Co <sub>2</sub> MnSi	Fe <sub>2</sub> TiSi	
–	100	100	4.73	0.26	–
Fe $\leftrightarrow$ Mn	100	100	4.69	0.37	0.303
Co $\leftrightarrow$ Mn	91.68	97.27	2.02	0.36	1.015
Ti $\leftrightarrow$ Fe	36.80	18,91	4.53	1.88	2.258
Co $\leftrightarrow$ Fe	100	100	4.54	0.65	0.186
Mn $\leftrightarrow$ Ti	100	100	3.28	1.68	0.203

**Table 2.3** – Polarisation en spin au niveau de Fermi ( $P(E_F)$ ), aimantation d'une bi-couche au voisinage direct de l'interface ( $M_S$ ) et énergie de défaut  $E_c$  calculés pour les différentes interfaces avec *intermixing*.

calculs<sup>13</sup> ont montré que les interfaces pouvaient présenter des propriétés électroniques et structurales assez similaires aux alliages d'Heusler possédant la même composition chimique. L'interface Fe<sub>2</sub>/MnSi, qui présente le moins de distorsion structurale, est clairement demi-métallique et présente un pic de DOS au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire (non montré).

Nous avons étudié la robustesse de ce caractère demi-métallique à l'interface de terminaison Fe<sub>2</sub>/MnSi, en fonction de possibles inter-diffusions (échanges) d'atomes de part et d'autres de l'interface. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.3. Nous pouvons voir que deux types d'échanges pour l'interface Co<sub>2</sub>MnSi/Fe<sub>2</sub>VAl (Co $\leftrightarrow$ Mn et V $\leftrightarrow$ Fe) et un pour l'interface Co<sub>2</sub>MnSi/Fe<sub>2</sub>TiSi (Ti $\leftrightarrow$ Fe) ont un effet néfaste pour la préservation d'une polarisation en spin élevée au niveau de Fermi. Les échanges Co $\leftrightarrow$ Mn peuvent être comparés aux résultats présentés dans la section précédente pour la phase D0<sub>3</sub> de Co<sub>2</sub>MnSi ; ce type de défaut a déjà été fréquemment étudié et est souvent mentionné pour expliquer une décroissance de la polarisation en spin, avec potentiellement un renversement de son signe. Ce défaut s'accompagne aussi d'une décroissance du moment magnétique de spin de 36 % pour l'interface Co<sub>2</sub>MnSi/Fe<sub>2</sub>VAl et 57 % pour l'interface Co<sub>2</sub>MnSi/Fe<sub>2</sub>TiSi. Les interfaces comportant ces défauts sont cependant celles présentant les énergies  $E_c$  les plus hautes, *i.e.* celles qui sont les moins stables.

## 2.3 Conclusion générale

Nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de deux demi-métaux, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Co<sub>2</sub>MnSi, au voisinage de leurs défauts de structure et de leurs interfaces. Les résultats obtenus

13. Les calculs ont été effectués avec le code Wien2k, dans l'approximation GGA. Les hétérostructures sont décrites à l'aide d'un super-réseau périodique, asymétrique et respectant la stœchiométrie de chaque composé (donc possédant deux interfaces non équivalentes). Chaque super-réseau est composé de l'assemblage de ceux réseaux de dimension  $1 \times 1 \times 6$ , soit au total de 24 plans atomiques dans la direction [001]. Nous avons fixé le paramètre de maille dans le plan à celui calculé pour Co<sub>2</sub>MnSi, soit 5,63 Å.

peuvent servir de guide pour l'interprétation de mesures expérimentales.

Un des constats généraux est qu'il existe une dépendance avérée des résultats vis à vis de la méthode de calcul utilisée. Il serait intéressant d'appliquer l'approximation CPA à l'étude des défauts dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  afin de comparer cette méthode avec nos calculs basés sur l'utilisation de super-cellules. Le choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, ainsi que de ses éventuelles corrections, apparaît comme un paramètre plus critique pour l'étude des oxydes de métaux de transition, rendant toute conclusion définitive compliquée.

## Partie 3

---

### *Effets magnétoélectriques*

---

Dans ce chapitre, nous allons décrire deux études en lien avec des effets magnétoélectriques. La première partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude de l'interface Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> qui associe un métal ferromagnétique à un oxyde ferroélectrique, formant ainsi un système multiferroïque dit extrinsèque ou artificiel ; une telle interface peut donner lieu à l'établissement d'un couplage magnétoélectrique permettant une manipulation de l'aimantation de la couche de Co à l'aide d'un champ électrique, *via* une modification de l'état de polarisation électrique dans Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>. La seconde partie de ce chapitre portera sur l'étude des effets spin-orbite dans des oxydes ferroélectriques. Comme cela a été expliqué dans le chapitre 1 (voir le paragraphe 1.2.5), ces effets peuvent permettre des conversions entre un courant de charge (dont une relation peut être établie avec un champ électrique) et un courant de spin, et ces derniers peuvent être utilisés pour modifier l'aimantation d'une couche magnétique adjacente. En outre, nous montrerons que le matériau considéré, PbTiO<sub>3</sub>, permet d'établir un lien direct entre les propriétés ferroélectriques et l'état de spin des électrons, justifiant ainsi la présence de cette étude dans ce chapitre, en dépit du fait que toutes ces propriétés physiques ne correspondent pas à proprement parler à un couplage magnétoélectrique.

### 3.1 Matériaux multiferroïques extrinsèques

#### 3.1.1 Introduction

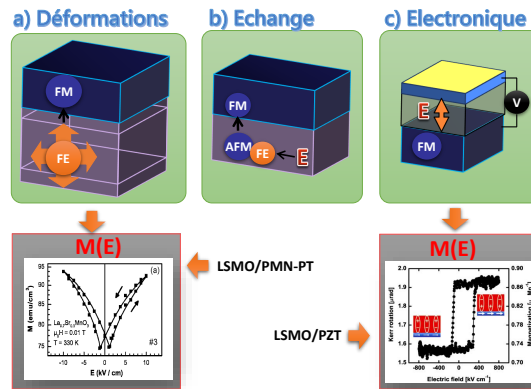
L'utilisation d'hétérostructures associant un matériau ferroélectrique (FE) et ferromagnétique (FM) a rapidement été perçue comme une voie naturelle pour produire des matériaux multiferroïques artificiels qui conservent leurs propriétés ferroïques à température ambiante. Le contrôle du magnétisme peut se faire électriquement *via* le couplage magnétoélectrique inverse (MEC) qui se crée entre les deux matériaux.

Il est possible de faire apparaître le terme de MEC linéaire  $\hat{\alpha}$  en développant l'énergie libre [Fiebig 05] :

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k \dots \quad (3.1)$$

$\vec{E}$  et  $\vec{H}$  correspondent respectivement aux champs électrique et magnétique,  $P^s$  et  $M^s$  à la polarisation électrique et à l'aimantation spontanées ;  $\hat{\epsilon}$  et  $\hat{\mu}$  sont les susceptibilités électrique et magnétique.  $\hat{\alpha}$  traduit l'induction d'une polarisation électrique par un champ magnétique ou d'une aimantation par un champ électrique. Des termes d'ordres supérieurs peuvent également apparaître mais sont généralement négligés.

L'apparition d'un MEC ne nécessite *a priori* pas d'utiliser un matériau ferroïque. Par souci de simplification avec l'étude que nous allons présenter, nous nous intéresserons par la suite aux variations d'aimantation ou de polarisation électrique dans des *matériaux multiferroïques extrinsèques* correspondant à une hétérostructure résultant de l'association d'un matériau magnétique et d'un composé ferroélectrique. Dans ces structures, le MEC peut être de différentes natures. Il est très souvent indirect et induit par les déformations, au travers des mécanismes combinés de piézoélectricité inverse et d'effets magnéto-élastiques. Dans les hétérostructures associant une couche métallique et un oxyde, un MEC peut également être induit du fait de la modulation de l'état d'oxydation en fonction du champ électrique appliqué (voir [Hu 17] et les références associées). Le MEC peut également être direct et associé aux interfaces lorsqu'il est lié au couplage d'échange magnétique<sup>1</sup>, aux mobilités d'ions ou aux propriétés électroniques. Ce dernier mécanisme est particulièrement intéressant car il garantit un contrôle des deux états de polarisation, avec des transitions nettes – voir par exemple la différence de formes des cycles hystérésis obtenus par le biais des déformations de la structure (figure 3.1a) et des processus électroniques (figure 3.1 c) –, une consommation énergétique faible, et une réponse rapide de l'aimantation aux modifications de la structure électronique.



**Figure 3.1** – Schéma représentant certains des mécanismes de couplage magnétoélectrique : au travers a) des déformations, b) de la polarisation d'échange, c) des effets électroniques. Des exemples de cycles hystérésis montrant la variation de l'aimantation en fonction du champ électrique appliqué sont donnés à titre comparatif. Les mesures présentées sont issues de la littérature et ont été réalisées sur les composites a)  $(\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,72}\text{Ti}_{0,28}\text{O}_3(001)$  (LSMO/PMN-PT) [Thiele 07] et c)  $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3(001)$  (LSMO/PZT) [Molegraaf 09].

Les processus électroniques dont résulte le MEC d'interface ou de surface  $\alpha_S$  peuvent également être classés en plusieurs catégories. L'*effet de charge* (CE) [Zhang 99] correspond à une modification de la structure électronique en fonction de l'écrantage qui dépend lui même du spin. Lorsque le matériau ferromagnétique forme une interface avec un matériau ferroélectrique, le déplacement des ions entraîne une *variation des longueurs de liaison chimique* à l'interface (mécanisme que nous nommerons « *bonding mechanism* » (BM)) en fonction de l'état de polarisation électrique, ajoutant ainsi un effet supplémentaire en modifiant les recouvrements d'orbitales à l'interface avec le métal ferromagnétique. De ce mécanisme peuvent résulter des variations de l'aimantation par *transfert de charges*, mais également l'apparition de *reconstructions magnétiques* (MRC), avec par exemple des transitions d'un ordre ferromagnétique à antiferromagnétique.

Les calculs *ab initio* basés sur la DFT sont des outils de choix pour décrire et comprendre les processus responsables du couplage magnétoélectrique, notamment lorsqu'il fait intervenir

1. Le couplage d'échange est le couplage magnétique entre une couche antiferromagnétique (généralement  $\text{BiFeO}_3$ ) et une couche ferromagnétique [Béa 06, Laukhin 06, Chu 08, Lebeugle 09].



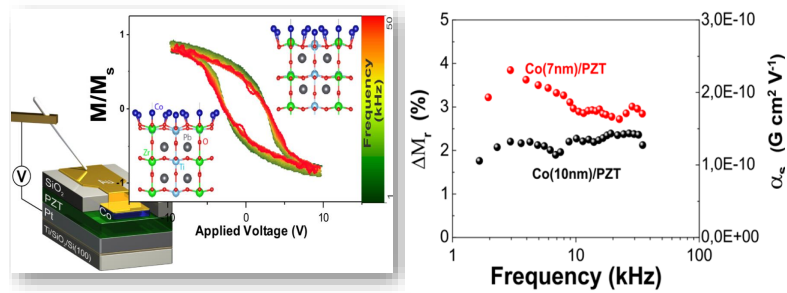
une combinaison de mécanismes d'interface : ces calculs peuvent en effet permettre de décorréler les effets provenant de la contrainte épitaxiale, des déplacements ioniques ou de modification de la structure électronique par interaction ou polarisation des orbitales à l'interface [Birol 12]. De tels calculs sont également régulièrement utilisés afin de proposer de nouvelles interfaces [Hu 17]. Le tableau 3.1 montre quelques exemples de ces types d'études.

Système	Référence	$\alpha_S$ ( $\text{G}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$ )	Mécanisme
Fe, Ni, Co	[Duan 08]	$\sim 2 \times 10^{-14}$	CE
SrRuO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	[Rondinelli 08]	$\sim 2 \times 10^{-12}$	CE
Co/PbZr <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	[Vlašín 16]	$2 \times 10^{-10}$	BM
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub>	[Niranjan 08]	$\simeq 10^{-10}$	BM
Fe/PbTiO <sub>3</sub>	[Lee 17a]	$4 \times 10^{-10}$	BM
Fe/FeO/BaTiO <sub>3</sub>	[Radaelli 14]	$2 \times 10^{-9}$	MRC
Co/CoO/PbZr <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>3</sub>	[Arras 19a]	$1,2 \times 10^{-9}$	MRC
La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> /BaTiO <sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba)	[Burton 09]	$5.3 \times 10^{-9}$	MRC

**Table 3.1** – Exemples de systèmes présentant un MEC d'interface étudié à l'aide de calculs DFT.

### 3.1.2 L'interface Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>

L'origine électronique du couplage magnétoélectrique inverse à l'interface entre une électrode de cobalt et le matériau ferroélectrique de structure pérovskite PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (PZT) a été étudiée expérimentalement [Vlašín 16] à l'aide de mesures de réflectivité optique, *i.e.* de la mesure de l'angle de la polarisation du signal optique. Les mesures magnéto-optiques Kerr statiques ont montré un effet du champ électrique appliqué sur l'anisotropie magnétique, entraînant une augmentation du champ coercitif de près de 80 %. Des mesures dynamiques, en appliquant un champ électrique variable, ont permis d'évaluer le MEC inverse<sup>2</sup>, dont la valeur a été estimée entre 1 et  $2 \times 10^{-10}$   $\text{G}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$ . Cette mesure est en accord avec les calculs DFT réalisés sur une interface parfaite Co/PbZr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub> [Vlašín 16].



**Figure 3.2** – (Gauche) Variation de l'aimantation en fonction de la tension électrique appliquée. (Droite) Dynamique du couplage magnétoélectrique  $\alpha_S$  mesurée en fonction de la fréquence du champ électrique.

Les calculs ont de plus confirmé la présence d'un moment magnétique de spin induit dans les atomes de titane du plan d'interface et montré que ce moment était aligné anti-parallèlement

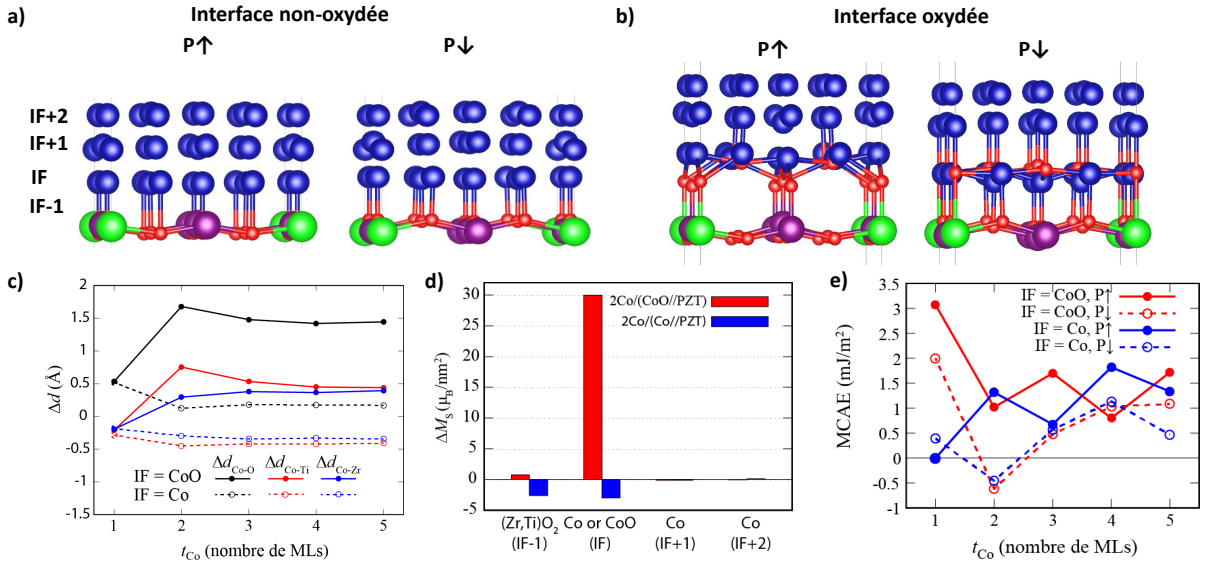
2. Pour avoir plus de détails quant à la méthode expérimentale, veuillez consulter la référence [Vlašín 16]; il est en particulier expliqué comment, en comparant avec d'autres mesures effectuées sur un système référence sans électrode magnétique, les contributions électro-optiques et magnéto-optiques peuvent être discriminées lors des mesures dynamiques.

aux moments magnétiques de spin de l'électrode de cobalt. La valeur des moments magnétiques des atomes de Co et de Ti varie en fonction du sens « haut  $\uparrow$  » ou « bas  $\downarrow$  » de la polarisation électrique dans PZT, en raison des changements de distances inter-atomiques et donc des longueurs de liaisons chimiques associées, conformément aux mécanismes d'interface décrits précédemment.

L'ensemble de ces premiers calculs se sont avérés être en accord avec l'étude antérieure publiée par Borisov, *et al.* [Borisov 14].

En étudiant une spinterface FePc (Pc-phthalocyanine)/Co déposée sur PZT [Studniarek 17], des travaux majoritairement expérimentaux, et complétés par nos calculs DFT, ont par la suite aussi prouvé qu'il était possible d'utiliser le MEC pour contrôler les propriétés magnétiques d'une molécule, démontrant ainsi une non-localité du MEC.

Nous avons ensuite mené une étude numérique plus approfondie sur les propriétés magnéto-électrique à l'interface Co/PZT afin de comprendre comment celles-ci varient lorsque l'interface est oxydée [Arras 19a]. Nous avons calculé la structure électronique et les propriétés magnétiques des hétérostructures Co( $m$ MLs)/CoO( $n$ MLs)//PbZr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>O<sub>3</sub>(001), avec  $m = 1$  à 5 et  $n = 0, 1$ <sup>3</sup>. Un exemple d'interfaces étudiées est présenté dans les figures 3.3a et 3.3b, respectivement pour une interface non-oxydée et oxydée et considérant une polarisation électrique  $\vec{P}$  dans la direction [001], *i.e.* perpendiculaire au plan d'interface. Nous considérons que P $\uparrow$  correspond au cas où le vecteur  $\vec{P}$  est dirigé dans la direction de l'interface.



**Figure 3.3** – Représentation de la structure atomique d'interface en fonction de la direction de la polarisation électrique  $\vec{P}$  pour une interface a) non-oxydée ou b) oxydée. L'état P $\uparrow$  correspond à un déplacement des cations (Zr,Ti) vers la couche de Co. c) Variation des distances inter-atomiques  $d$  entre atomes de part et d'autre de l'interface en fonction de l'épaisseur de la couche de Co  $t_{Co}$ . d) Variation de l'aimantation par plan atomique  $\Delta M_s$  en fonction de la polarisation électrique. e) MCAE calculée pour chaque interface en fonction de  $t_{Co}$ .

3. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code VASP et dans l'approximation GGA-PBE. La structure atomique est modélisée en utilisant une maille asymétrique  $2 \times 2 \times 5.5$  dont les terminaisons d'interface et de surface sont de formule ZrTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. La structure utilisée présente une distribution de cations (Zr,Ti) homogène et ordonnée. Les résultats donnés dans ce manuscrit correspondent à des valeurs moyennées dans chaque plan atomique de direction (001). Une description plus détaillée des effets de la répartition de cations peut être consultée dans les informations supplémentaires de la référence [Arras 19a]. Pour plus de détails sur la méthode de calcul, veuillez vous reporter également à l'annexe 1.

**Structure atomique :** Comme mentionné précédemment, lors du renversement de la polarisation électrique, l’environnement chimique direct des atomes de Co change. Lorsque la polarisation électrique est dans un état  $\uparrow$ , les cations de Ti et de Zr sont premiers voisins des atomes de Co, alors que ceux-ci sont en contact direct avec les atomes d’O si la polarisation électrique est dans un état  $\downarrow$ . Lorsque l’on renverse la direction de la polarisation électrique  $\vec{P}$  d’un état  $\uparrow$  à  $\downarrow$ , la figure 3.3c montre bien en effet que les distances inter-atomiques  $d$  entre cations (Zr,Ti) et Co augmentent (les distances  $d_{\text{Co-Ti}}$  et  $d_{\text{Co-Zr}}$  sont plus grandes pour un état  $\downarrow$  et donc  $\Delta d = d(P \uparrow) - d(P \downarrow) < 0$ ), et les distances entre atomes d’O et de Co diminuent. Lorsque l’interface est oxydée, les variations de distances inter-atomiques après retournement de la polarisation sont toujours positives, et plus élevées, notamment dans le cas des distances Co-O. Ceci s’explique essentiellement par la plus grande distance inter-plan, pour un état  $\uparrow$ , entre le plan de CoO d’interface (IF) et le premier plan de (Zr,Ti)O<sub>2</sub> (IF-1), du fait de l’intercalation d’une partie des atomes d’oxygène (provenant du plan de CoO) entre les deux plans, comme cela peut être remarqué en comparant les figures 3.3a et 3.3b.

Nous pouvons finalement noter quelques points supplémentaires concernant la structure atomique à l’interface Co/PZT. Tout d’abord, les variations ( $\Delta d$ ) sont plus importantes dans le cas des distances Co-O que Co-(Zr,Ti). Secondement, elles varient lorsque l’on augmente l’épaisseur de la couche de Co  $t_{\text{Co}}$ , et tendent à converger à partir d’une épaisseur d’environ 2 MLs. Pour finir, il faut noter une forte distorsion locale du réseau<sup>4</sup> qui dépend de la distribution de cations (Zr,Ti) à l’interface pour les faibles épaisseurs de Co ; ces distorsions tendent aussi à disparaître pour une épaisseur de Co supérieure à 2 MLs.

**Aimantation à saturation  $M_s$  :** La figure 3.3d montre les variations des moments magnétiques de spin intégrés dans chaque plan atomique (001), soit la quantité de moments magnétiques par unité de surface  $M_s$ .

En nous intéressant d’abord au plan (Zr,Ti)O<sub>2</sub> le plus proche de l’interface (IF-1), nous pouvons constater une faible variation négative (environ  $-2,6 \mu_B \cdot \text{nm}^{-2}$ ) lorsque l’interface n’est pas oxydée. Cette variation provient du fait que, comme précisé au début de cette section, un moment magnétique négatif est induit par les atomes de Co localisés sur les atomes de Ti, lorsque ceux-ci sont en contact direct (état P $\uparrow$ ). Ce moment induit coïncide avec un transfert de charges des atomes de Co vers les atomes de Ti et l’apparition d’états  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  dans la bande interdite du plan (Zr,Ti)O<sub>2</sub> pour les électrons de spin minoritaire. Ce moment magnétique induit disparaît lorsque des atomes d’oxygène s’intercalent entre les cations, *i.e.* pour un état de polarisation  $\downarrow$  ou lorsque l’interface est oxydée.

Toujours lorsque l’interface est non-oxydée, le moment magnétique du premier plan de Co à l’interface (IF) subit également une légère diminution du même ordre de grandeur que le moment magnétique induit pour le plan (IF-1). Dans un état oxydé, au contraire, la présence du plan de CoO est responsable d’une beaucoup plus forte variation, d’une valeur près de 12 fois supérieure, soit  $\Delta M_s \simeq 30 \mu_B \cdot \text{nm}^{-2}$  ( $\simeq 2.29 \mu_B$  par atome de Co du plan de CoO d’interface, en moyenne). Cette variation correspond à une transition d’un état ferromagnétique pour P $\uparrow$  vers antiferromagnétique pour P $\downarrow$ <sup>5</sup>. Cette transition est quelque peu compliquée à expliquer, mais il est raisonnablement possible d’émettre l’hypothèse qu’elle doit en partie son origine aux différences de distorsions du réseau des atomes d’oxygène présents dans le plan de CoO : dans l’état P $\downarrow$ , les liaisons Co-O-Co forment des ponts dont les angles sont proches de 160°, ce qui, d’après les règles empiriques de GKA (voir la section 1.1.2), doit garantir un couplage anti-ferromagnétique fort. Dans le cas d’une polarisation dans l’état  $\uparrow$ , nous pouvons au contraire

4. Voir Fig. S3 de [Arras 19a] et l’annexe 1

5. Différents ordres antiferromagnétiques ont été envisagés pour la cellule de dimension latérale  $2 \times 2$  utilisée. L’ordre qui a été trouvé le plus stable correspond à un couplage antiferromagnétique entre les atomes de plans (110) (et ferromagnétique entre les atomes dans chaque plan).

noter que la moitié des atomes d'oxygène est déplacée hors-plan, vers l'interface de PZT, ce qui a pour conséquence de réduire l'angle Co-O-Co à des valeurs d'environ  $120^\circ$  et d'augmenter les distances Co-O de 0,3–0,5 Å, réduisant ainsi la force du couplage antiferromagnétique au profit d'un couplage ferromagnétique direct, induit par les couches de Co supérieures. Cette transition est similaire à celle prédite quelques années auparavant, d'après des calculs DFT+ $U$  appliqués à l'interface Fe/FeO/BaTiO<sub>3</sub> [Radaelli 14]. Nos calculs ont montré que pour l'interface Co/CoO/PZT, l'application de la correction + $U$  n'est pas nécessaire à l'apparition de la transition.

Le dernier constat qui peut être fait des résultats présentés dans la figure 3.3d est que  $\Delta M_s$  est presque nul dans les plans de Co après l'interface (IF+1, IF+2, etc.), démontrant un effet très local de la variation de l'aimantation, qui peut être principalement attribuée aux effets d'interface.

**Anisotropie magnéto-cristalline :** L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline (MCAE) calculée pour les deux types d'interface et les deux états de polarisation électrique est présentée dans la figure 3.3e<sup>6</sup>.

La MCAE calculée présente un comportement similaire pour les deux interfaces, oxydée et non-oxydée, avec une augmentation monotone en fonction de l'épaisseur de la couche de Co  $t_{Co}$ , à partir d'une épaisseur de 2 MLs et pour un état  $\downarrow$  de la polarisation. Elle présente au contraire un caractère oscillant pour l'état  $\uparrow$ . De telles oscillations ont été attribuées dans d'autres systèmes à la présence d'états de puits quantiques [Przybylski 12, Qiao 18]. Il est également intéressant de noter que les oscillations sont décalées d'une demi-période entre les deux types d'interface, ce qui suggérerait que les états qui en sont responsables puisse être liés à des liaisons chimiques entre la couche métallique et le dernier plan atomique d'oxyde : (Zr,Ti)O<sub>2</sub> (IF-1) pour l'interface non-oxydée, CoO (IF) pour l'interface oxydée.

Quelque soit l'interface considérée, la MCAE varie en fonction de la direction de la polarisation électrique. La différence de MCAE ( $\Delta E_{MCA} = E_{MCA}(P \uparrow) - E_{MCA}(P \downarrow)$ ) en fonction de l'orientation de  $\vec{P}$  décroît en moyenne lorsque l'on augmente l'épaisseur de la couche de Co, tout en affichant des oscillations liées à la variation de la MCAE pour  $P \uparrow$ .  $\Delta E_{MCA}$  est maximale pour une épaisseur de 2 MLs, avec une valeur de 1,65 ou 1,72 mJ.m<sup>-2</sup>, respectivement pour l'interface oxydée et non-oxydée. A cette valeur maximale est associée la plus faible valeur de la MCAE, qui devient alors négative pour  $P \downarrow$ , soit  $E_{MCA}(P \downarrow) = -0.615$  mJ.m<sup>-2</sup> (Co/CoO//PZT) et -0,449 mJ.m<sup>-2</sup> (2Co//PZT) : pour une épaisseur de 2 MLs de Co, le renversement de la polarisation électrique peut donc entraîner une transition d'anisotropie magnétique avec un basculement de l'axe de facile aimantation d'une direction dans le plan de la couche ( $P \uparrow$ ) à une direction perpendiculaire au plan ( $P \downarrow$ )<sup>7</sup>.

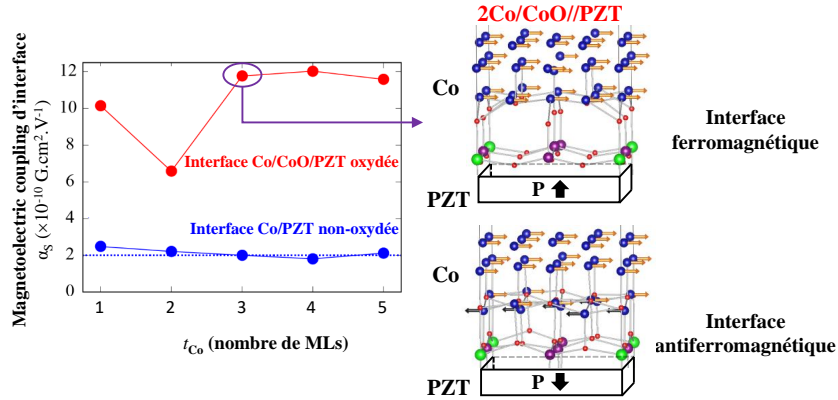
Nous avons tenté d'expliquer la variation de la MCAE en fonction de l'épaisseur de la couche de Co et du sens de la polarisation électrique. Plusieurs méthodes peuvent être envisager pour calculer la MAE [Blanco-Rey 19] et afin d'obtenir des explications. Tout d'abord, il est possible de décomposer la MCAE en effectuant des projections (dans les sphères atomiques et

6. La MCAE est calculée comme la différence des énergies totales obtenues pour différentes orientations de l'aimantation :  $E_{MCA} = E_{\perp} - E_{\parallel}$ , où  $E_{\perp}$  et  $E_{\parallel}$  correspondent aux énergies calculées respectivement pour une aimantation perpendiculaire au plan de la couche (soit de direction [001]) ou dans le plan. Une MCAE négative correspond donc à une orientation de l'aimantation perpendiculaire. Pour les aimantations dans le plan de la couche, les calculs ont été effectués en considérant les directions [100] et [110] (voir Annexe 1 et [Arras 19a]).

7. L'anisotropie magnétique ne dépend pas uniquement de l'anisotropie magnétocristalline mais aussi de l'anisotropie de forme dont l'énergie positive tend à diriger l'aimantation dans le plan de la couche. En reprenant la méthode utilisée dans la référence [Sławińska 19], et en l'adaptant pour tenir compte des très faibles épaisseurs des couches considérées [Heinrich 88], nous avons évalué la contribution de l'énergie d'anisotropie de forme pour une épaisseur de 2 MLs à 0,098 mJ.m<sup>-2</sup> (interface oxydée) et 0,313 mJ.m<sup>-2</sup> (interface non-oxydée), ce qui est inférieur en valeur absolue à la MCAE pour la même épaisseur, ne remettant donc pas en cause la réorientation de l'aimantation mentionnée.

sur les orbitales de symétries choisies) lorsque la MCAE est calculée en utilisant théorème de force [Li 14, Li 15a, Li 16]. Nous n'avons pas réussi à mettre convenablement cette méthode en pratique, mais nous nous sommes référés aux résultats obtenus par Li, *et al.*, [Li 16] pour l'interface Fe/SrTiO<sub>3</sub>, qui présente la même terminaison d'interface que dans notre système, aux distorsions dues à la polarisation électrique près. Quelques hypothèses ont pu être émises pour expliquer les variations de la MCAE entre les différentes interfaces en combinant les conclusions obtenues par Li, *et al.*, aux DOS que nous avons calculées<sup>8</sup>. Nous avons également calculé l'évolution des moments magnétiques orbitaux. D'après le modèle de Bruno [Bruno 89]<sup>9</sup>, ces moments magnétiques peuvent être reliés à la MCA *via* la relation  $E_{MCA} \simeq -\frac{\xi}{4} (M_1^\perp - M_1^\parallel)$ , et ainsi permettre une décomposition par plan des contributions à la MCAE. Cette décomposition (voir figure S7 de [Arras 19a]) confirme que les plans de Co de surface apportent essentiellement une contribution positive à la MCAE, conformément aux résultats de Li, *et al.* [Li 16]. Les plans de Co d'interface induisent aussi une contribution positive pour P↑ et une contribution positive faible (interface oxydée) ou négative (interface non-oxydée) pour P↓. La contribution des plans intermédiaires de Co présente un caractère oscillant et démontre une forte non-localité des effets d'interface sur la MCA.

Une étude plus poussée et plus rigoureuse reste nécessaire afin de mieux comprendre les mécanismes qui régissent la MCA à l'interface Co/PZT, et en particulier la transition « dans le plan »/« hors plan » calculée.



**Figure 3.4** – Variation du couplage magnétoélectrique à l'interface Co/PZT en fonction de l'épaisseur de la couche de Co  $t_{Co}$ .

**Couplage magnéto-électrique :** En combinant la différence des moments magnétiques de spin et orbitaux calculés pour les deux états de polarisation, il est possible de calculer le paramètre de couplage magnéto-électrique  $\alpha_S$  :

$$\alpha_S = \mu_0 \frac{|\Delta [\sum (M_S + M_1)]|}{E_c} \quad (3.2)$$

avec  $M_S$  et  $M_1$  les aimantations bidimensionnelles de chaque plan atomique (en  $\mu_B.m^{-2}$ ) et  $E_c$  le champ électrique coercitif estimé à 320 kV [Vlašín 16]. La somme des aimantations est effectuée

8. Voir figure 5 de la référence [Arras 19a].

9. L'utilisation du modèle de Bruno peut apparaître comme discutable pour des systèmes complexes comme les interfaces que nous étudions. Le modèle est normalement valide pour des métaux dont les bandes d des électrons de spin majoritaire sont totalement remplies et il néglige les effets d'hybridation ou de retournement de spin. Nous avons essayé de prendre autant de précautions que possible en discutant nos résultats, notamment en les comparant avec les résultats obtenus par Li, *et al.* sur le système Fe/STO [Li 16].

sur tous les plans atomiques.

Le paramètre de MEC calculé est ainsi donné dans la figure 3.4 : il apparait constant en fonction de l'épaisseur de la couche de Co, hormis pour une épaisseur de 2 MLs pour l'interface oxydée, épaisseur pour laquelle l'ordre antiferromagnétique n'est pas compensé. Nos calculs prédisent un MEC dix fois plus important pour l'interface oxydée ( $\sim 10^{-9}$  G.cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>) que pour l'interface non-oxydée ( $\sim 10^{-10}$  G.cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>), du fait de la transition magnétique FM/AFM qu'elle peut générer. Le coefficient MEC pour l'interface oxydée est du même ordre de grandeur que ceux prédits pour d'autres interfaces faisant intervenir des reconstructions magnétiques [Burton 09, Radaelli 14].

## 3.2 Effets spin-orbite dans les oxydes non-centrosymétriques

### 3.2.1 Quelques généralités sur les effets spin-orbite dans des systèmes non-magnétiques sans symétrie d'inversion

La prise en compte des effets spin-orbite (SO) est essentielle à la compréhension des phénomènes physiques liés à la structure électronique dans des semi-conducteurs ou les métaux lourds et, comme mentionné dans la partie 1, elle peut également être utilisée afin d'obtenir des propriétés fonctionnelles dépendant du spin dans des matériaux non-magnétiques. Nous allons tout d'abord décrire les effets spin-orbite Dresselhaus et Rashba. De nombreuses revues ont déjà été publiées sur ces effets et le lecteur peut par exemple consulter les références [Dyakonov 08, Bihlmayer 15, Manchon 15] pour obtenir un historique détaillé des études réalisées sur ces phénomènes, ou aux références [Heide 06, Baboux 13] pour une description plus pédagogique de ces effets et de leur dérivation.

Les matériaux non-magnétiques présentent une symétrie d'inversion temporelle et l'énergie de deux états mono-électroniques vérifie la dégénérescence de Kramers [Kramers 30] décrite par l'équation 3.3a. Lorsque ces matériaux possèdent aussi un centre de symétrie d'inversion spatiale, l'équation 3.3b est également valide. En combinant les relations 3.3a et 3.3b, nous retrouvons donc la dégénérescence en énergie qui stipule que deux états électroniques de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  et de vecteur d'onde  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  sont dégénérés en énergie  $\varepsilon$ .

$$\varepsilon(\vec{k}, \uparrow) = \varepsilon(-\vec{k}, \downarrow) \quad (3.3a)$$

$$\varepsilon(\vec{k}, \uparrow) = \varepsilon(-\vec{k}, \uparrow) \quad (3.3b)$$

$$\varepsilon(\vec{k}, \uparrow) = \varepsilon(\vec{k}, \downarrow) \quad (3.3c)$$

**Effets spin-orbite dans des matériaux massifs non-centrosymétriques :** Les effets spin-orbite dans des matériaux massifs ne possédant pas de symétrie d'inversion spatiale (BIA pour *Bulk Inversion Asymmetry*) vont avoir pour effet de lever la dégénérescence décrite par l'équation 3.3b, et de ce fait, remplacer également l'équation 3.3c par une inégalité. On peut généralement introduire ces effets dans l'opérateur Hamiltonien comme une perturbation de telle sorte que l'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_0 + H_{SO} = H_0 + \vec{\Omega}(\vec{k}) \cdot \vec{\sigma} \quad (3.4)$$

où  $\vec{\Omega}(\vec{k})$  correspond à un champ magnétique effectif créé par l'interaction spin-orbite et qui dépend du moment  $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ , et  $\vec{\sigma}$  sont les matrices de Pauli.

En 1955, Dresselhaus a démontré pour la première fois les levées de dégénérescences en spin de certaines bandes dans des cristaux de structure blende de zinc (sphalérite de groupe d'espace 216 -  $F\bar{4}3m$  et de groupe ponctuel  $C_{2v}$ ) [Dresselhaus 55]. L'opérateur Hamiltonien Dresselhaus  $H_D$  correspondant a une forme cubique en  $\vec{k}$  :

$$H_D = \beta_D [k_x (k_y^2 - k_z^2) \sigma_x + k_y (k_z^2 - k_x^2) \sigma_y + k_z (k_x^2 - k_y^2) \sigma_z] \quad (3.5)$$

En 1959, Rashba et Sheka ont proposé une forme linéaire en  $\vec{k}$  pour le vecteur champ magnétique effectif  $\vec{\Omega}(\vec{k}) = (k_y, -k_x, 0)$ <sup>10</sup> associé à des structures wurtzite (groupe d'espace  $186 - P6_3mc$ ) [Rashba 59]<sup>11</sup>. Ce vecteur permet de définir l'opérateur Hamiltonien Rashba  $H_R$ <sup>12</sup> :

$$H_R = \alpha_R (\vec{\sigma} \times \vec{k}) \cdot \hat{z} = \alpha_R (\|\vec{E}\|) (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x)_z \quad (3.6)$$

**Effets spin-orbite aux interfaces 2D d'hétérostructures :** Dans le cas de puits de potentiels asymétriques, Okawa et Uemura ont dérivé en 1974 [Ohkawa 74a, Ohkawa 74b], suivi de V'asko en 1979 [Vas'ko 79], une expression pour tenir compte de la séparation de bandes en fonction de leur spin dans des hétérostructures 2D. Cette séparation évolue linéairement en  $\vec{k}$  et peut être décrite par un opérateur similaire à celui présenté dans l'équation 3.6, comme cela peut être observé dans l'étude réalisée par Bychkov et Rashba en 1984 [Bychkov 84], dans laquelle les auteurs ont calculé le coefficient  $\alpha_R$  d'après des mesures cyclotron obtenues pour des hétérostructures GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As de type n et p [Stein 83, Stormer 83].

Considérons le cas simple de deux bandes dégénérées en spin, et de dispersion parabolique. La présence de l'asymétrie d'inversion de surface (SIA pour *Surface Inversion Asymmetry*) a pour effet d'induire un décalage de ces bandes suivant  $\vec{k}$  qui sera fonction de la direction du spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  (figure 3.5a). Dans un repère  $(k_x, k_y, \varepsilon)$ , ce décalage donne lieu à l'apparition d'une structure de bandes comme représentée dans la figure 3.5. Une coupe de ces paraboles à une énergie fixée  $\varepsilon$  donne deux cercles concentriques associés à une texture de spin chirale équivalente à deux états de spin effectuant une rotation en sens opposé pour les deux cercles (figure 3.5d).

Si on considère une hétérostructure (001) de semiconducteurs zinc de blende, symétrique ou asymétrique, le terme Dresselhaus défini dans l'équation 3.5 peut également être présent et être réduit à la forme linéaire :

$$H_D^{2D} = \beta'_D (\sigma_x k_x - \sigma_y k_y) \quad (3.7)$$

Cette équation est obtenue en posant  $\langle k_z \rangle = 0$  et  $\langle k_z^2 \rangle = (\frac{\pi}{a})^2$ , où  $a$  est le paramètre de maille [Dyakonov 86a, Dyakonov 86b, Dyakonov 08].

Plusieurs points importants doivent être mentionnés concernant ces effets spin-orbite :

1. L'effet spin-orbite de type Rashba, qui provient de la disparition de la symétrie d'inversion spatiale, est lié à un axe polaire, ou en d'autres termes, à une asymétrie du potentiel électrique  $V(\vec{r})$  résultant de la présence d'une interface ou d'une surface (SIA). Il est possible de traduire cette asymétrie en développant le potentiel électrique tel que  $V(\vec{r}) = V_0 + e\vec{E} \cdot \vec{r} + \dots$ , qui fait apparaître un champ électrique interne de surface  $\vec{E}$  que l'on suppose constant<sup>13</sup>. En effectuant une transformation de Lorentz, nous obtenons le champ magnétique  $\vec{B} = \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} = \frac{\hbar}{m^* c^2} \vec{k} \times \vec{E}$ , dans le référentiel local d'un électron se déplaçant à

---

10. La coordonnée  $z[001]$  est associée à l'axe  $c$  de la structure Wurtzite.

11. Voir aussi la traduction dans les informations supplémentaires de la référence [Bihlmayer 15].

12. Comme le commente D'yakonov dans son introduction à la physique du spin dans les semiconducteurs [Dyakonov 08], les dénominations « effet Rashba » ou « Hamiltonien Rashba » tendent à masquer la contribution de certains auteurs ou de certains travaux. D'autres appellations peuvent être rencontrées dans la littérature. Par mesure de simplicité, nous garderons la plus courante. De manière plus générale et plus précise, compte tenu des différents termes que l'on peut rencontrer, il est aussi certainement préférable de se contenter de parler d'interaction spin-orbite.

13. Des inhomogénéités dans la variation du potentiel peuvent être prises en compte en ajoutant des termes d'ordres supérieurs en  $\vec{r}$ .

une vitesse  $\vec{v} = \frac{\hbar}{m^*} \vec{k}$ . Un des principaux intérêts de cet effet spin-orbite est d'être sensible à l'asymétrie du potentiel électrique et donc de pouvoir être manipulé grâce à l'application d'un champ électrique [Caviglia 10a].

2. Les deux effets spin-orbite Dresselhaus (équation 3.7) et Rashba (équation 3.6) peuvent être simultanément présents dans des hétérostructures blendes de zinc, donnant ainsi lieu à des textures de spin variées (figures 3.5d,f,g). Un cas intéressant apparaît lorsque  $\alpha_R = \beta_D$  (figures 3.5d,f), cas pour lequel nous avons l'apparition d'une texture de spin *persistante*, avec des spins uniquement parallèles (ou anti-parallèles) entre eux, ce qui les rend indépendants d'une composante de  $\vec{k}$  ( $k_x$  dans la figure 3.5f) et interdit tout effet de relaxation de type D'yakonov-Perel' <sup>14</sup>. Une telle texture de spin peut également être imposée par les symétries du système dans des cristaux massifs 3D [Tao 18]. Les ondes de spin associées donnent lieu à l'apparition d'hélices de spin persistantes (PSH) [Schliemann 03, Bernerig 06, Koralek 09].
3. Les opérateurs Hamiltonien présentés jusqu'à présent ont été obtenus pour des symétries bien particulières, définies par les groupes d'espace des matériaux considérés et/ou par les orientations d'interface; d'autres formes d'opérateurs peuvent être obtenus pour des systèmes différents [Ganichev 14]. Les opérateurs peuvent également être complexifiés si on envisage le cas où la dégénérescence en énergie fait intervenir plus de deux bandes, ou si on considère des termes d'ordres supérieurs en  $\vec{k}$  [Vajna 12]. Dans ce cas, les termes du Hamiltonien spin-orbite sont définis par l'application de la théorie des invariants ou la théorie des groupes [Dresselhaus 08]. Plusieurs études des effets Rashba et Dresselhaus sont proposées dans le cadre d'un formalisme reposant sur la théorie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  [Winkler 03, Bahramy 11].

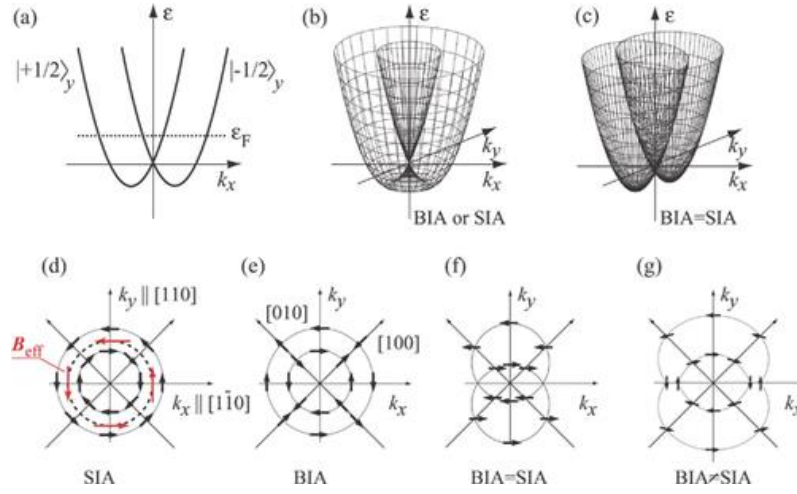
Essentiellement étudié aux interfaces de semiconducteurs (Si/Ge, GaAs/AlAs, *etc.*) [Wu 10b, Ganichev 14] et aux surfaces de métaux lourds (Au, Bi, *etc.*) [Heide 06, Nagano 09], les effets spin-orbite décrits dans cette section ont commencé également à attirer l'attention dans les matériaux ferroélectriques tels que GeTe [Di Sante 13] et aux interfaces d'oxydes conductrices telles que LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) (LAO/STO) [Caviglia 10a]. Ces catégories de matériaux seront l'objet des discussions des sections 3.2.2 et 3.2.3.

### 3.2.2 Effets spin-orbite dans les oxydes ferroélectriques massifs

**Introduction – Semi-conducteurs Rashba ferroélectriques :** En 2013, il a été proposé que l'effet Rashba pouvait être présent dans des cristaux 3D ferroélectriques (FERSC) [Di Sante 13]. Les auteurs de cette première étude théorique ont prédit un coefficient  $\alpha_R$  compris entre 2,5 et 4,9 eV.Å dans GeTe(111). Des mesures ARPES ont confirmé plus tard la présence de deux bandes Rashba de surface séparées par un vecteur  $\Delta|k_x| = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$  pour un état de polarisation électrique  $P \uparrow$  correspondant à une surface terminée par du Te [Liebmann 16]. La réversibilité de la texture de spin en fonction de la direction de  $\vec{P}$  a été ensuite mise en évidence à l'aide de mesures ARPES résolues en spin [Rinaldi 18], en utilisant des échantillons avec des surfaces riches en Ge ou en Te de polarisations électriques opposées. L'établissement d'un lien entre la texture de spin et l'état non volatile de la polarisation électrique ouvre la voie à de nombreuses applications (voir Partie 1). Le coefficient Rashba élevé calculé pour GeTe pourrait être prometteur, en dépit d'une utilisation compromise par la présence de courants de fuite importants du fait de la faible largeur de bande interdite au niveau de Fermi, pouvant entraîner des

14. Ce mécanisme de relaxation de spin apparaît après un événement de diffusion dans les systèmes sans centre d'inversion, du fait notamment du changement de direction du champ magnétique effectif (et de la direction de precession du spin associée) induit par les effets spin-orbites [D'yakonov 71c]. Ce mécanisme de relaxation peut être dominant pour une faible ou moyenne concentration de défauts ou d'impuretés, *i.e.* quand les processus de relaxation de type Elliott-Yafet [Elliott 54, Yafet 63] sont faibles [Sugahara 10].





physica status solidi (b), Volume: 251, Issue: 9, Pages: 1801-1823, Première publication: 21 Mars 2014, DOI: (10.1002/pssb.201350261)

**Figure 3.5** – Schéma d'une structure électronique à deux bandes pour laquelle une levée de dégénérescence en fonction du spin de l'électron apparaît en raison d'une BIA ou SIA a) dans un repère  $(k_x, E)$  ou b)  $(k_x, k_y, E)$ . c) Représentation de la même structure de bandes lorsque les deux effets Dresselhaus (BIA) et Rashba (SIA) sont présents et d'amplitudes équivalentes. Textures de spin associées lorsque d)  $\alpha_R \neq 0, \beta' = 0$ , e)  $\alpha_R = 0, \beta' \neq 0$ , f)  $\alpha_R = \beta' \neq 0$  et g)  $\alpha_R \neq \beta' \neq 0$ . Image tirée de [Ganichev 14].

difficultés à renverser l'état ferroélectrique [Picozzi 14]. Plus récemment, une étude numérique a montré que l'état ferroélectrique pouvait *a priori* subsister jusqu'à un niveau de dopage de 0,13 e/u.c. et qu'un effet Hall de spin pouvait avoir lieu, avec un angle  $\theta_{SHE} = 0,01$  [Wang 20].

Depuis lors, différentes études ont proposé de nouveaux FERSC, dans le but de trouver des candidats possédant à la fois un effet Rashba important, mais aussi des propriétés ferroélectriques adéquates pour une application. La majeure partie de ces travaux sont essentiellement numériques et un bilan en est donné dans le tableau 3.2. Plusieurs critères, parfois antagonistes, doivent être validés : les matériaux ciblés doivent posséder un couplage spin-orbite suffisamment fort (donc des éléments chimiques lourds) et une différence d'énergie minimale entre états voisins de symétries compatibles [Bahramy 11], ce qui oriente la recherche plutôt vers des semiconducteurs à faible largeur de bande interdite ; d'un autre côté, il est nécessaire d'avoir un matériau avec une phase ferroélectrique stable, même en présence de dopage [Djani 19].

**Choix de la phase quadratique de  $\text{PbTiO}_3$  :** Nous nous sommes intéressés à la phase quadratique ( $P4mm$ ) de  $\text{PbTiO}_3$  [Arras 19b]<sup>21</sup>. Ce matériau est apparu intéressant pour une première étude, car il correspond à une maille élémentaire simple (cinq atomes). Avec  $\text{BaTiO}_3$ ,

15. Différents composés sont étudiés, avec pour largeurs de bande interdite respectives :  $\text{KMgSb}$  (0,83 eV),  $\text{LiZnSb}$  (1,82 eV),  $\text{LiBeBi}$  (1,84 eV),  $\text{NaZnSb}$  (2,58 eV) et  $\text{LiCaBi}$  (1,82 eV).

16. Un gap plus important (2,57 eV) est calculé en utilisant la fonctionnelle hybride HSE [Heyd 03].

17. Phase stable pour une contrainte en compression supérieure à 5 % ; les valeurs calculées ont été obtenues pour une contrainte de 6,1 %.

18. Une valeur de 8,4 eV.Å est obtenue pour des états à 2 eV au dessus du niveau de Fermi.

19. La valeur ne correspond pas aux états de conduction de plus basse énergie.

20. Plusieurs phases sont étudiées, à savoir :  $Fmm2$  ;  $B2cb$  ;  $B2cm$  ;  $P2_1ab$ .

21. Les calculs ont été réalisés avec le code VASP dans l'approximation PBEsol. Les paramètres de maille à l'équilibre ont été calculés égaux à  $a_0 = 3,881 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 4,156 \text{ \AA}$ , correspondant à un ratio  $c_0/a_0 = 1.071$  en accord avec la littérature [Mabud 79, Shimada 13]. Pour plus de détails, veuillez vous reporter à l'annexe 1.

Système	Référence	$\alpha_R$ (eV.Å)	$E_g$ (eV)	$P$ (C.m <sup>-2</sup> )
GeTe ( <i>R3m</i> )	[Di Sante 13]	2,5 (CBM) / 4,9 (VBM)	–	–
SnTe ( <i>R3m</i> )	[Plekhanov 14]	6,8 (CBM) / 4,4 (VBM)	0,26	0,4
NaZnSb ( <i>P6<sub>3</sub>mc</i> )	[Di Sante 16]	0,32 (CBM) / 1,09 (VBM)	$\simeq 0,5$	–
Hyper FE ( <i>P6<sub>3</sub>mc</i> )	[Narayan 15]	0,83 – 2,58 <sup>15</sup>	–	–
BiAlO <sub>3</sub> ( <i>P4mm</i> ; <i>R3c</i> )	[da Silveira 16]	0,39; 0,74 (CBM)	1,39 <sup>16</sup> ; 2,52	0,90; 0,79
KTaO <sub>3</sub>	[Tao 16]	dépend de la contrainte		
HfO <sub>2</sub> ( <i>Pca2<sub>1</sub></i> )	[Tao 17]	0,61 (CBM) / 0,06 (VBM)	4,6	0,73
BiInO <sub>3</sub> ( <i>Pna2<sub>1</sub></i> )	[Tao 18]	1,91	2,3	0,34
Ag <sub>2</sub> BiO <sub>3</sub> ( <i>Pnn2</i> )	[He 18]	< 0, 2	$\simeq 0, 5$	0,09
SrBiO <sub>3</sub> ( <i>P2<sub>1</sub>/n</i> <sup>17</sup> )	[Varignon 19]	0,9 (CBM) <sup>18</sup>	0,7	0,13
WO <sub>3</sub> ( <i>P4mm</i> ; <i>Amm2</i> )	[Djani 19]	0,7 <sup>19</sup> ; –	0,54; 1,25	0,55; 0,66
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> <sup>(20)</sup>	[Djani 19]	0,78 – 1,28	1,77 – 1,94	0,65 – 0,78
CsBiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( <i>P2<sub>1</sub>am</i> )	[Autieri 19]	0,01	2,7	0,31
LaWN <sub>3</sub> ( <i>Pna2<sub>1</sub></i> ; <i>R3c</i> )	[Bandyopadhyay 20]	0,12 – 0,31	0,42 – 0,90	0,20 – 0,60

**Table 3.2** – Exemples de FERSC étudiés à l’aide de calculs DFT. Les valeurs données dans le tableau correspondent au coefficient Rashba linéaire  $\alpha_R$ , à la largeur de la bande interdite au niveau de Fermi  $E_g$  et à la polarisation électrique  $P$ .

il constitue un des deux cas d’école pour l’étude des matériaux ferroélectriques. La présence du plomb est un atout pour espérer un effet Rashba suffisamment élevé et les matériaux de la même famille (PZT, PMN-PT. . .) sont très largement répandus dans l’industrie, en raison de leurs très bonnes propriétés piézoélectriques, et ceux malgré une composition chimique peu compatible avec des considérations environnementales (recyclabilité par exemple). Nous avons calculé une largeur de bande interdite au niveau de Fermi de  $E_g = 1,65$  eV, ce qui est bien inférieur à la valeur expérimentale de 3,4 eV [Schafrank 11]. Cette largeur de bande interdite est intéressante pour éviter les courants de fuite, et il a été montré par ailleurs que la polarisation électrique pouvait demeurer stable pour des valeurs de dopage de  $\pm 0,15$  |e|/f.u. [Zhao 18, Paillard 19b].

**Effet de l’interaction spin-orbite :** La structure de bandes calculée en prenant en compte l’interaction spin-orbite et une polarisation électrique  $\vec{P}$  orientée suivant l’axe  $z$ [001] est représentée dans la figure 3.6a. La bande interdite de PbTiO<sub>3</sub> correspond à un *gap* indirect délimité par des états de valence (VBM) au point de haute symétrie X, issus de l’hybridation d’orbitales  $s$  du Pb et  $p$  des atomes d’oxygène, et par le minimum de la bande de conduction (CBM) constitué par deux bandes de caractère majoritairement Ti- $d_{xy}$  en Z. Ces bandes, ainsi que les bandes  $p$  inoccupées du Pb, présentent de nombreux dédoublements suivant  $\vec{k}$  au voisinage des points de haute symétrie. Ces dédoublements sont associés à des levées de dégénérescence dont l’origine provient de la prise en compte de l’effet spin-orbite dans ce système non-centrosymétrique. La figure 3.6b montre que ces levées de dégénérescence entraînent une séparation des bandes de moments de spin  $m_y$  de signe opposé<sup>22</sup>. Il est possible de tracer des textures de spin associées à ces bandes pour une énergie donnée (figure 3.6c). Au point Z, on peut dès lors voir que les bandes Pb- $p_z$  sont reliées à une texture de spin caractéristique d’un effet Rashba linéaire (figure 3.5d), avec un contour iso-énergétique isotrope dans le plan  $(k_x, k_y)$  décrivant deux cercles concentriques auxquels les moments magnétiques de spin sont tangents, avec un sens de rotation opposé entre les spins du cercle interne et ceux du cercle externe. La texture de spin des bandes

22. La contribution du moment magnétique de spin suivant l’axe  $i$  est définie à partir de la valeur moyenne

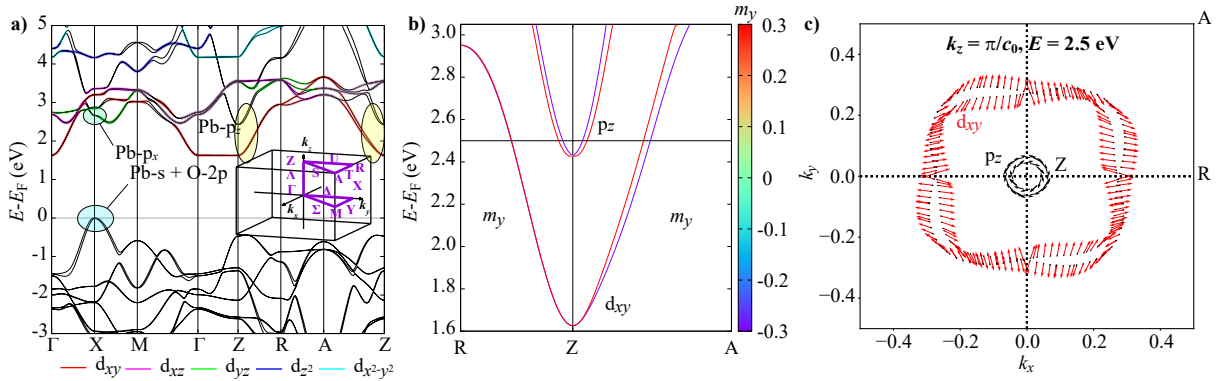
$$m_i = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu}^2 \sigma_{\mu\nu}^j \langle X_{n, \vec{k}}^\mu | Y_{lm}^\alpha \rangle \langle Y_{lm}^\alpha | X_{n, \vec{k}}^\nu \rangle$$

où  $X_{n, \vec{k}}^\pm$  sont les composantes du spinor  $|\Psi_{n, \vec{k}}\rangle = \begin{pmatrix} X_{n, \vec{k}}^+ \\ X_{n, \vec{k}}^- \end{pmatrix}$ .

Pb-p						
HS	$E - E_F$	$\alpha (m^*)$	$\gamma$	$\gamma'$	$\gamma''$	$ k_{\text{lim}} $
Point	(eV)	$\text{eV} \cdot \text{\AA}^2 (m_0)$	$(\text{eV} \cdot \text{\AA})$	$(\text{eV} \cdot \text{\AA}^3)$	$(\text{eV} \cdot \text{\AA}^3)$	$\text{\AA}^{-1}$
$\Gamma$	5,46	-4,71 (2,29)	0,93	-3,00	0,87	0,93
Z	2,43	10,16 (1,06)	0,30	0,92	-2,44	0,63
Ti-d <sub>xy</sub>						
$\Gamma$	1,63	7,25 (1,48)	0,01	-0,87	-0,04	0,15
Z	1,63	6,75 (1,59)	$\sim 0$	7,73	0,11	0,01

**Table 3.3** – Paramètres principaux des équations 3.8 et 3.9 calculés aux points de hautes symétries  $\Gamma$  et Z ( $C_{4v}$ ) pour les bandes de conduction ayant un caractère majoritairement Pb-p ou Ti-d<sub>xy</sub> et une énergie  $E$ . Le vecteur  $k_{\text{lim}}$  est défini dans l'équation 3.10 et est calculé dans les directions  $\Gamma$ -M ou Z-A pour donner une idée de l'influence relative du paramètre linéaire ( $\gamma$ ) ou cubique ( $\gamma'$  and  $\gamma''$ ) sur la séparation des bandes.

d<sub>xy</sub> des atomes de Ti est au contraire plus complexe ; il est en particulier intéressant de noter le caractère anisotrope de la séparation des bandes dans le plan ( $k_x, k_y$ ).



**Figure 3.6** – a) Structure de bandes calculée pour PbTiO<sub>3</sub> en incluant l'interaction spin-orbite, b) Projection suivant le moment de spin  $m_y$  des bandes de conduction les plus basses en énergie autour du point Z, c) Texture de spin associée à ces bandes pour une énergie  $E - E_F = 2,5$  eV. Le niveau de Fermi  $E_F$ , choisi comme origine des énergies, est arbitrairement fixé au haut de la bande de valence.

Au voisinage des points de haute symétrie  $\Gamma$  et Z, le petit groupe ponctuel est le même que celui du système, à savoir  $C_{4v}$ . Au voisinage de ces points, en utilisant la théorie des groupes ou des invariants, il est possible de définir l'opérateur Hamiltonien suivant :

$$H_{C_{4v}} = \alpha(k_x^2 + k_y^2) + \beta k_z^2 + \gamma(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x) + \gamma' k_x k_y (k_y \sigma_y - k_x \sigma_x) + \gamma'' (k_x^3 \sigma_y - k_y^3 \sigma_x) \quad (3.8)$$

Cet opérateur Hamiltonien comporte différents termes dépendant de  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ <sup>23</sup>.  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent aux termes de dispersion en énergie des bandes et ils peuvent être reliés aux masses effectives  $m^*$  par la relation  $|\alpha| = \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^*}$  et  $|\beta| = \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^*}$ .  $\gamma(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x)$  a la forme classique du terme Rashba linéaire ( $\gamma = -\alpha_R$  d'après l'équation 3.6). Les deux termes dépendant de  $\gamma'$  et  $\gamma''$  sont des termes à l'ordre 3 en  $(k_x, k_y)$  nécessaires pour expliquer le caractère anisotrope de l'effet de l'interaction spin-orbite. L'ensemble de ces paramètres calculés aux points  $\Gamma$  et Z sont donnés dans le tableau 3.3.

En comparant les valeurs de  $\gamma$ ,  $\gamma'$  et  $\gamma''$  au point Z pour les bandes Pb-p<sub>z</sub> et Ti-d<sub>xy</sub>, nous nous apercevons que la texture de spin des bandes d<sub>xy</sub> est essentiellement déterminée par des

23. Pour simplifier les notations, les coordonnées  $(k_x, k_y)$  de  $\vec{k}$  sont définies par rapport au point de haute symétrie considéré et pris comme origine.

termes d'ordre 3, alors que pour les bandes  $p_z$ , tous les termes doivent être pris en compte. Il est cependant important de garder à l'esprit que le terme  $\gamma$  d'ordre 1 en  $(k_x, k_y)$  devrait rester dominant pour des faibles valeurs de  $k$ .

Pour caractériser la levée de dégénérescence en spin des bandes Rashba, nous pouvons établir l'expression de la différence d'énergie  $\Delta E_{C_{4v}} = E^+ - E^-$  de ces bandes :

$$\Delta E_{C_{4v}}(Z \rightarrow R) = 2(\gamma k_x + \gamma'' k_x^3) \quad (3.9a)$$

$$\Delta E_{C_{4v}}(Z \rightarrow A) = 2\gamma k_{\parallel} + \tilde{\gamma}' k_{\parallel}^3 \quad (3.9b)$$

avec  $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  et en introduisant  $\tilde{\gamma}' = \gamma' + \gamma''$ . La dépendance ou non en  $\gamma'$  de  $\Delta E_{C_{4v}}$  confirme bien le caractère anisotrope de la structure de bandes, comme énoncé précédemment.

Nous pouvons maintenant définir une grandeur  $|k_{\text{lim}}(Z \rightarrow A)|$  qui correspond à la norme du vecteur d'onde pour laquelle l'interaction spin-orbite provenant des termes cubiques ( $\tilde{\gamma}'$ ) devient prédominante sur celle du terme linéaire ( $\gamma$ ) :

$$|k_{\text{lim}}(Z \rightarrow A)| = \sqrt{\frac{2|\gamma|}{|\tilde{\gamma}'|}} \quad (3.10)$$

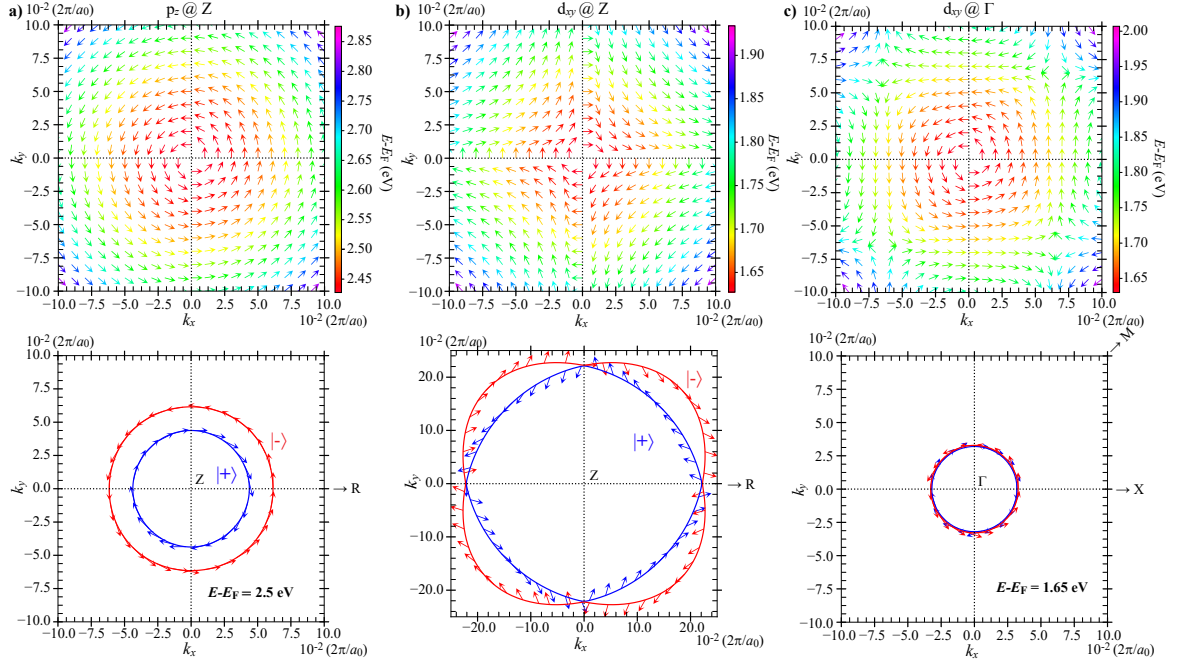
Il est alors possible de constater que ces valeurs de  $|k_{\text{lim}}(Z \rightarrow A)|$  sont beaucoup plus faibles dans le cas des bandes Ti- $d_{xy}$  que dans le cas des bandes Pb- $p_z$ , respectivement  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0,63 \text{ \AA}^{-1}$ , confirmant ainsi le caractère majoritairement linéaire ou cubique de l'effet spin-orbite sur ces bandes au voisinage du point de haute symétrie considéré.

**Validité des modèles :** Les modèles définis dans les équations 3.8 et 3.9 permettent d'obtenir les textures de spin tracées dans la figure 3.7. Ces textures de spin sont en bon accord avec les calculs DFT pour les bandes autour du point Z, lorsque la valeur  $|k_{\text{lim}}(Z \rightarrow A)|$  est soit assez élevée (Pb- $p_z$ , figure 3.7a), soit très faible (Ti- $d_{xy}$ ), figure 3.7b). Dans le cas d'une valeur intermédiaire (Ti- $d_{xy}$  en  $\Gamma$ , figure 3.7c)), l'accord a été trouvé moins bon pour  $k_{\parallel} \simeq k_{\text{lim}}(Z \rightarrow A)$ .

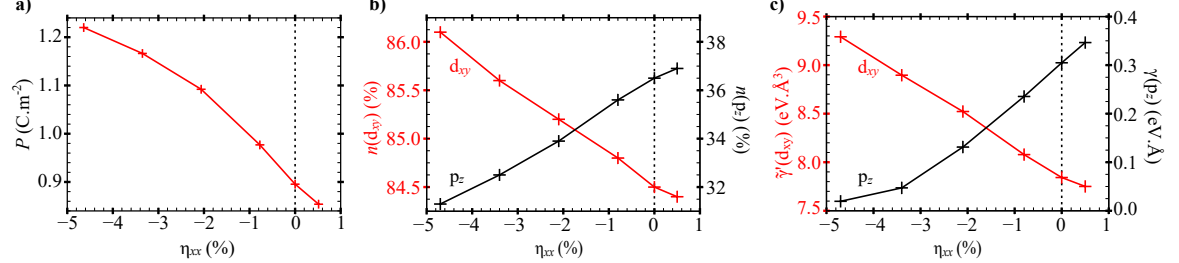
Il est important de retenir que l'opérateur Hamiltonien proposé dans l'équation 3.8 possède des termes perturbatifs, donc uniquement valides au voisinage du point de haute symétrie. Les équations que nous avons dérivées sont aussi liées à un Hamiltonien à deux bandes, qui peut également être insuffisant pour décrire la structure magnétique de composés complexes, possédant plusieurs bandes proches en énergie et de symétries différentes, notamment près des points de croisements ou d'évitements de ces bandes. Finalement, des termes d'ordres plus élevés en  $\vec{k}$  peuvent toujours être envisagés.

**Effet de la contrainte :** Les effets d'une contrainte épitaxiale en compression dans le plan  $\eta_{xx}$  sur la structure électronique ont été calculés. La contrainte est définie comme  $\eta_{xx} = \frac{a(\text{Sub}) - a_0(\text{PTO})}{a_0(\text{PTO})}$ , avec  $a(\text{Sub})$  le paramètre de maille dans le plan imposé par un substrat choisi. Nous nous sommes concentrés sur des valeurs de  $\eta_{xx}$  comprises entre  $-4,7$  et  $+0,5$  %, qui sont dans le domaine de stabilité de la phase  $P4mm$  de  $\text{PbTiO}_3$  [Yang 12, Paillard 19a].

La contrainte épitaxiale va augmenter la *ratio* entre les paramètres dans le plan  $a$  et hors plan  $c$ , entraînant ainsi une augmentation de la polarisation électrique (figure 3.8a), *i.e.* de la distorsion polaire cation-anion, induisant par la même une variation des caractères Ti- $d_{xy}$  et Pb- $p_z$  des bandes (figure 3.8b), liée à l'hybridation et à la localisation des charges, ainsi qu'une variation des énergies relatives de chaque bandes (non montré). Des études complémentaires sont à ce stade nécessaires afin de comprendre l'augmentation de  $\tilde{\gamma}'$  (Ti -  $d_{xy}$ ) et la décroissance de  $\gamma$  (Pb -  $p_z$ ) calculées au point Z lorsque  $|\eta_{xx}|$  augmente.



**Figure 3.7** – Textures de spin obtenues à partir des équations 3.8 et 3.9 et des valeurs du tableau 3.3 pour une seule bande et plusieurs niveaux de l'énergie (panneaux supérieurs), puis pour une valeur d'énergie fixe et deux bandes a) de symétrie  $p_z$  au point Z, b) de symétrie  $d_{xy}$  au point Z et c) de symétrie  $d_{xy}$  au point  $\Gamma$ .



**Figure 3.8** – Variation de a) la polarisation électrique  $P$ , b) le caractère des bandes Pb- $p_z$  et Ti- $d_{xy}$  obtenu par projection des fonctions d'onde sur les harmoniques sphériques dans les sphères atomiques au point Z et c) leur paramètre de spin-orbite associé.

### 3.2.3 Comparaison avec les effets Rashba aux interfaces d'oxydes

Comme mentionné précédemment, l'effet Rashba est le plus souvent lié à la brisure de symétrie d'inversion spatiale (SIA) qui apparaît en présence d'une surface ou d'une interface [Bychkov 84, Bihlmayer 15]. Un effet Rashba de  $1\text{-}5 \times 10^{-2}$  eV.Å a été mesuré en 2010 à l'interface LAO/STO [Caviglia 10a]. Cette interface entre deux oxydes isolants peut être le siège de l'apparition d'un gaz bidimensionnel d'électrons (2DEG), qui sera le sujet de la partie suivante de ce manuscrit. Nous nous attacherons pour le moment à faire un lien entre les études portant sur l'effet Rashba dans ces systèmes et nos résultats décrits précédents.

Des valeurs typiques de coefficient Rashba égales à  $1\text{-}5 \times 10^{-2}$  eV.Å ont donc été mesurées par magnéto-transport à l'interface LAO/STO [Caviglia 10a, Fête 14]. Des valeurs dix fois plus élevées ont été rapportées dans le cas de l'interface LaTiO<sub>3</sub>(LTO)/SrTiO<sub>3</sub>(001) (0,18 eV.Å mesurée par magnéto-transport) [Veit 18] ou à la surface de SrTiO<sub>3</sub> (0,5 eV.Å mesurée par ARPES) [Santander-Syro 14]. Dans le cas de l'interface LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>, nos calculs ont mon-

tré que les bandes les plus susceptibles de participer à l'apparition de l'effet Rashba étaient de symétrie  $d_{xz,yz}$ <sup>24</sup>.

Il est intéressant de noter que SrTiO<sub>3</sub> présente une structure de bandes assez proche de PbTiO<sub>3</sub> si on considère les bandes d inoccupées des cations Ti<sup>4+</sup>. Dans SrTiO<sub>3</sub>, la plupart des études citées précédemment ont principalement considéré l'émergence d'un effet Rashba linéaire. En 2012, Nakamura *et al.* ont mesuré que la différence entre l'énergie des bandes Rashba peut avoir une variation cubique en  $\vec{k}$ , avec des valeurs de l'ordre de 1 à 2 eV.Å<sup>3</sup>. Des études théoriques ont suggéré que l'effet Rashba provenant des bandes  $d_{xy}$  étaient très faible et que la variation cubique est associée aux bandes  $d_{xz,yz}$ , avec des valeurs estimées à 4 eV.Å [Zhong 13] et 2,4 eV.Å [Shanavas 16]. L'apparition d'une variation cubique de l'effet Rashba devrait donc être possible en appliquant un potentiel électrique afin de déplacer les bandes  $d_{xz,yz}$  au niveau de Fermi, en appliquant une contrainte épitaxiale en tension dans le plan [Lin 19], ou en utilisant une autre terminaison d'interface, afin d'avoir une inversion des bandes  $d_{xy}$  et  $d_{xz,yz}$  [Herranz 15].

Concernant les effets de contrainte, Yamaguchi et Ishii [Yamaguchi 18] ont montré que l'on pouvait avoir une augmentation du coefficient Rashba linéaire d'environ un facteur 5 ( $\simeq 0,156$  eV.Å) pour les états de valence liés aux atomes d'oxygène, dans le cas d'une surface de SrTiO<sub>3</sub> de type p et pour une contrainte en compression  $\eta_{xx} = -7\%$ <sup>25</sup>. Le paramètre Rashba tend au contraire à diminuer lorsqu'on considère une interface de type n. A l'interface LAO/STO de type n, les mêmes auteurs ont calculé une augmentation du coefficient Rashba d'un facteur 5 pour une contrainte en tension  $\eta_{xx} = +7\%$  et la possibilité d'obtenir une PSH en raison de la polarisation électrique créée dans SrTiO<sub>3</sub> suivant l'axe [110] [Yamaguchi 17].

Pour conclure, des études expérimentales ont démontré la possibilité d'utiliser l'interface LAO/STO pour réaliser des conversions courant de spin / courant de charge au travers de l'effet Edelstein inverse (IEE) [Lesne 16, Varignon 18, Vaz 19]. Alors que des matériaux tels que les isolants topologiques possèdent une structure de bandes plus simple au voisinage du niveau de Fermi, et devraient donc être plus propices à de telles applications<sup>26</sup>, des facteurs de conversion  $\lambda_{\text{IEE}}$  (voir section 1.2.5) élevés ont été aussi mesurés dans des systèmes de gaz 2D d'électrons à base de SrTiO<sub>3</sub> (6,4 nm dans [Lesne 16]). Une des hypothèses pour expliquer ces performances pourrait provenir des temps de relaxations en spin élevés dans SrTiO<sub>3</sub>. Il a aussi été montré, grâce à une étude combinant mesures expérimentales et calculs numériques, que l'effet Rashba pouvait être modulé à l'aide d'un champ électrique extérieur et que la conversion de courants spin/charge est maximale lorsque le niveau de Fermi est situé au niveau de l'évitement des bandes  $d_{xy}$  et  $d_{xz,yz}$  [Vaz 19]. Ce point d'évitement des bandes correspond à une transition de Lifshitz et à un pic de la température de transition vers un état supraconducteur  $T_C$  [Joshua 12]. Du fait des fortes interactions spin-orbite dans PbTiO<sub>3</sub> et des similarités de comportement des bandes d des atomes de Ti entre ce matériau et SrTiO<sub>3</sub>, nous pouvons être optimiste quand à l'intérêt que pourrait susciter cet oxyde ferroélectrique.

### 3.3 Conclusions et perspectives

Les résultats présentés dans cette partie de manuscrit démontrent l'intérêt potentiel des oxydes ferroélectriques à base de plomb PbTiO<sub>3</sub> et Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> pour réaliser des systèmes

24. Les calculs ont été réalisés avec le code Wien2k dans l'approximation GGA+*U*. Nous avons utilisé une supercellule de dimension latérale  $c(2 \times 2)$  et présentant un empilement LTO(3 MLs)/STO(1.5 MLs)/LTO(3 MLs) suivant la direction [001].

25. Contrairement à nous, les auteurs calculent la contrainte épitaxiale relativement au paramètre de maille à l'équilibre de SrTiO<sub>3</sub> ( $a = 3,905$  Å).

26. Dans le cas des isolants topologiques, le niveau de Fermi peut ne croiser qu'une seule bande possédant une direction de spin particulière. Dans le cas d'un système Rashba, le décalage des bandes suivant  $\vec{k}$  produit l'apparition de deux bandes de directions de spin distinctes et dont les effets vont avoir tendance à se compenser partiellement.

magnéto-électriques. Nous avons mis en évidence les mécanismes de MEC à l'interface Co/PZT et nous avons montré que ce couplage pouvait être augmenté d'un facteur 10 dans le cas d'une interface oxydée Co/CoO/PZT. Dans un second temps, nous avons décrit les effets spin-orbite de type Rashba qui peuvent être présents dans PbTiO<sub>3</sub> et leurs liens avec la polarisation électrique.

#### 3.3.1 Perspectives liées aux interfaces multiferroïques

**Interface Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> :** L'oxydation d'une couche métallique sur une épaisseur de l'ordre d'1 ML à l'interface est un phénomène connu et fréquent lors du dépôt d'un métal sur un oxyde. Cette oxydation peut s'effectuer par migration des atomes d'oxygène depuis l'oxyde et ainsi s'accompagner de la formation de lacunes d'oxygène dans ce dernier. Pour éviter la formation de ces lacunes, il est possible de directement déposer un oxyde en utilisant une pression partielle en oxygène élevée. Cette méthode pourrait permettre de contrôler et de faire varier l'épaisseur de la couche d'oxyde d'interface; une étude théorique parallèle du MEC en fonction de l'épaisseur de la couche de CoO pourrait être entreprise.

Nous avons également montré que l'augmentation du MEC en présence d'une couche oxydée provient d'une transition magnétique ferromagnétique/antiferromagnétique. Il serait intéressant d'approfondir les calculs sur cette transition en calculant par exemple les intégrales d'échange entre atomes de Co. Il serait intéressant d'obtenir des informations sur la pertinence d'une telle transition à température ambiante.

Une piste qui pourrait être envisagée serait d'effectuer des calculs sur des super-réseaux Co/PZT afin d'augmenter la densité d'interfaces et leurs effets sur le MEC. Une étude en fonction de l'épaisseur des couches pourrait alors être entreprise.

Nous avons étudié les variations d'anisotropie magnéto-cristalline en fonction de l'état de polarisation électrique et de l'épaisseur de la couche de Co. Nous n'avons cependant pas réussi à décomposer cette MCAE en utilisant le théorème de force, ce qui serait pourtant utile afin de comprendre les différentes contributions qui rentrent en jeu et de pouvoir expliquer la transition correspondant au basculement de la direction de l'aimantation de hors-plan à dans le plan pour 2 MLs de Co. Le choix d'autres métaux pourrait permettre d'optimiser cette transition.

Finalement, l'effet direct de la variation de la structure électronique sur la conductance tunnel pourrait être étudiée plus précisément à l'aide de calculs de structure de bandes complexes, en utilisant des méthodes de calculs comme celles implémentées dans le code Quantum Espresso [Smogunov 04, Giannozzi 09] et à l'image des travaux décrits dans les références [Yin 13, Borisov 15].

**Interface Fe/SrTiO<sub>3</sub> :** Une étude théorique a été démarrée pour comprendre la formation de la barrière Schottky à l'interface Fe/SrTiO<sub>3</sub>(001), afin de compléter des résultats expérimentaux publiés récemment [Catrou 18]. Nous nous intéressons dans un premier temps aux variations qui peuvent apparaître en fonction de la terminaison d'interface, SrO ou TiO<sub>2</sub>, et également aux effets que peuvent engendrer la présence de lacunes d'oxygène ou une oxydation partielle de la couche de Fe d'interface. Les premiers résultats obtenus semblent confirmer la tendance des lacunes d'oxygène à se localiser près de l'interface, conformément aux prédictions réalisées pour des interfaces Au/SrTiO<sub>3</sub> [Ma 17]. Dans un second temps, l'étude de cette interface pourrait s'orienter vers d'éventuelles propriétés multiferroïques, en y incluant le rôle des lacunes d'interface. Comme pour l'interface Co/PZT, l'étude des variations des propriétés magnétiques et en particulier de l'anisotropie magnétique, en fonction de l'état d'oxydation de l'interface (présence de lacunes d'oxygène et/ou oxydation de la couche métallique au voisinage de l'interface), sont des sujets importants dans le domaine de la spintronique [Hallal 13, Diény 17].

**Interface  $\text{XFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  ( $\text{X} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) :** Nous allons faire partie d’une collaboration associant techniques de croissance, de caractérisation expérimentale et calculs numériques pour étudier des hétérostructures « tout oxyde » spinelle/perovskite. Des expériences préliminaires à ce projet ont montré la possibilité de former des canaux de conduction dans les oxydes de structure spinelle, en appliquant une différence de potentiel à l’aide d’un microscope à force piézoélectrique (PFM), faisant penser aux changements de résistivité observés dans les ReRAM. Les calculs réalisés dans le cadre de ce projet viseront à étudier différentes hypothèses permettant d’expliquer ces valeurs de conductivité non-nulles, comme la possibilité de stabiliser des défauts chargés en fonction des caractéristiques du système (terminaison d’interface, direction de la polarisation électrique, épaisseur des couches, état de contrainte, *etc.*). La formation de domaines conducteurs est intéressante pour permettre la réalisation de dispositifs électroniques de base. Elle ouvre, de plus, la possibilité de bénéficier des caractéristiques multiferroïques inhérentes à un tel système [Aghavonian 16, Jedrecy 18].  $\text{BaTiO}_3$  et les ferrites étudiées ont des températures d’ordre élevées. Peu d’études théoriques existent quant à l’éventuel couplage magnétoélectrique qui peut exister à ces interfaces [Niranjan 08].

### 3.3.2 Perspectives liées aux effets spin-orbite

**Approche liaisons fortes :** Les résultats de l’étude des effets spin-orbite dans  $\text{PbTiO}_3$  restent quelque peu descriptifs et qualitatifs. Un approfondissement de la théorie pourrait permettre de mieux comprendre les variations des paramètres Rashba en tenant compte de leur nature (linéaire ou cubique) et des symétries de bandes auxquels ils sont attachés, ceci toujours en fonction des paramètres du système, comme l’état de contrainte épitaxiale par exemple.

Une approche basée sur des modèles de type « liaisons fortes » (TB) pourrait permettre de rationaliser sous forme d’équations les différents effets spin-orbite, en exprimant les coefficients spin-orbite en fonction de paramètres de saut (ou matrices de recouvrement) entre orbitales d’atomes premiers ou seconds voisins (Ti-Ti, Ti-O, Ti-Pb) et des différences d’énergie entre les bandes [Petersen 00, Khalsa 13, Zhong 13, Shanavas 14], ou encore en fonction des paramètres de Slater-Koster [Slater 54, Shanavas 16].

Les paramètres en jeu dans ces modèles TB peuvent être calculés à l’aide des fonctions de Wannier [Zhong 13, Zhong 15, Kim 16, He 18], ou en effectuant des régressions de résultats issus des calculs DFT [Veit 18] ou de l’expérience (à partir de la dispersion de bandes obtenue par mesures ARPES résolues en spin par exemple) [Joshua 12, Maniv 15, Vaz 19]. Les équations ainsi obtenues pourraient notamment permettre de comprendre quelles interactions inter-orbitales sont dominantes.

**Effets d’une contrainte épitaxiale en tension  $\eta_{xx} > 0$  :** Nous envisageons ensuite de reprendre l’étude réalisée sur la phase  $P4mm$  de  $\text{PbTiO}_3$  pour une contrainte en tension dans le plan ( $\eta_{xx} > 0$ ) pour laquelle d’autres phases peuvent être stabilisées [Yang 12, Chen 15a, Paillard 19a]. Cette contrainte devrait tout d’abord permettre d’abaisser l’énergie des bandes  $d_{xz,yz}$  pour les rapprocher du bas de la bande de conduction. Ces bandes pourraient ainsi être plus facilement adressées, ce qui pourrait permettre de modifier les propriétés liées au couplage spin-orbite en raison de leur lien démontré avec l’apparition d’un effet Rashba cubique dans  $\text{SrTiO}_3$ . D’autre part, les phases cristallographiques prédites pour  $\eta_{xx} > 0$  (monoclinique  $8 - Cm$  et orthorhombique  $46 - Im2$ ) présentent une polarisation électrique avec une composante non-nulle dans le plan (001) et peuvent également présenter de légères rotations des octaèdres d’atomes d’oxygène. Ces structures pourraient ainsi permettre d’obtenir une texture de spin avec des composantes  $m_z$  non nulles<sup>27</sup> et peut-être la coexistence d’effets Rashba et Dresselhaus pouvant déboucher sur l’établissement d’une texture de spin persistante.

27. Voir les travaux correspondants aux refs [Tao 16] pour  $\text{KTaO}_3$  et [Yamaguchi 17] pour  $\text{SrTiO}_3$ .



**Effets du dopage :** Dans l'étude présentée dans ce manuscrit, nous avons considéré des textures de spin correspondant à des bandes situées à différentes énergies. Pour que ces textures de spin interviennent dans les propriétés de transport, il est nécessaire d'aligner l'énergie de ces bandes avec le niveau de Fermi ; en d'autres termes, il est nécessaire de doper  $\text{PbTiO}_3$ . Les résultats présentés suggèrent donc que le dopage ne modifierait pas ou peu la structure de bandes, conformément à une approximation dite de bandes rigides. Des calculs plus directs, en introduisant des charges réparties de manière homogène dans le cristal, pourraient être réalisés afin de voir comment la position du niveau de Fermi et l'occupation des bandes affecte leurs énergies relatives et leur état d'hybridation.

**Parois de domaines :** Une perspective pourrait concerner la structure de spin au voisinage de parois de domaines ferroélectriques. Ces parois peuvent induire localement de nouvelles asymétries. Ces parois peuvent de plus être chargées du fait de la présence de défauts hors stœchiométrie (lacunes [He 03, Xu 16], *etc.*).

**Interfaces avec un contact métallique :** Pour utiliser l'effet Rashba dans  $\text{PbTiO}_3$ , il serait intéressant de contacter une électrode non magnétique à ce matériau. Le choix du métal devrait être orienté par des critères simples pour espérer une croissance épitaxiale possible (similarité dans la structure atomique, faible désaccord paramétrique) et pour avoir un travail de sortie  $\phi$  adapté pour doper les bandes souhaitées, *i.e.* proche du potentiel d'ionisation (mesuré expérimentalement à 6,2 eV) pour le VBM ou de l'affinité électronique (2,8 eV) pour le CBM [Schafranek 11]. Des candidats potentiels sont proposés dans le tableau 3.4. Afin d'éviter l'oxydation de la couche métallique et à la création de lacunes d'oxygène, il est possible d'envisager la croissance d'oxydes conducteurs tels que  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{In}_2\text{O}_3$  [Chen 10].

Metal	$\phi$ (eV)	$a$ (Å)
Pd	5,22–5,60	3,89
Pt	5,12–5,93	3,92
Ir	5,00–5,67	3,84
$\text{RuO}_2$	6,1	
Ag	4,26–4,74	4,08
$\text{In}_2\text{O}_3$	4,5	

**Table 3.4** – Métaux ou oxydes pouvant être intéressants pour un interfaçage avec  $\text{PbTiO}_3$ . Les travaux de sortie  $\phi$  sont issus de tableaux de données de la référence [Lide 05] pour les métaux et de mesures expérimentales des références [Schafranek 10] et [Gassenbauer 06] respectivement pour les oxydes  $\text{RuO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Un calcul direct des propriétés des interfaces métal/PTO serait nécessaire afin de répondre aux questions qui interviennent lors de l'étude de telles interfaces, concernant par exemple la préservation ou non de la polarisation électrique et l'apparition d'une orientation privilégiée pour cette polarisation, l'alignement et la courbure des bandes, ou encore l'apparition de reconstructions d'interface et de défauts [Umeno 06, Mrovec 09, Pankoke 09].

Il est intéressant aussi de noter que des interfaces entre métaux lourds et matériaux ferroélectriques telles que Bi/ $\text{BaTiO}_3$  [Mirhosseini 10, Lutz 17] ont été proposées pour obtenir un effet Rashba élevé qui soit manipulable par le biais de la polarisation électrique. Les interfaces que nous proposons apparaissent comme une alternative, étant donné que la forte interaction spin-orbite provient directement de l'oxyde ferroélectrique plutôt que de la couche métallique.

**Propriétés de transport :** Des calculs TB, couplés à un formalisme de transport semi-classique de type Boltzmann, ont récemment été utilisés pour calculer la densité de spin créée en réponse à un champ électrique appliqué [Johansson 16, Vaz 19]. Les courbures de phase de Berry calculées *ab initio* peuvent permettre de calculer les effets SHE intrinsèques à l'aide de la formule de Kubo [Guo 05, Gradhand 12, Bhowal 19, Wang 20]. Ces méthodes de calculs pourraient être reprises et adaptées à l'étude de nos systèmes.

Une des finalités de ces travaux sera de développer des collaborations avec des expérimentateurs pour travailler sur des vérifications concrètes de nos résultats.

#### 3.3.3 Perspectives générales

**Combiner couplage magnéto-électrique et effets spin-orbites ?** Une étude pourrait avoir pour but de vérifier si un lien peut être établi entre l'effet Rashba présent dans PZT, ou plus simplement dans PTO et les propriétés magnétiques de la couche de Co : est-ce que l'effet Rashba influe sur ou dépend de la MCA ? Est-ce que l'effet Rashba est préservé près de l'interface au regard du magnétisme induit par la couche de Co (conformément aux discussions sur l'interface Fe/GeTe(111) [Rinaldi 16, Sławińska 19]) ? Des hétérostructures à base de  $\text{PbTiO}_3$  pourraient être utilisées dans des dispositifs de type MESO (voir section 1.2.4), permettant à la fois d'avoir un MEC pour l'écriture des données et une lecture *via* l'effet IEE. Des questions similaires pourraient être traitées lors de l'étude d'autres interfaces (Fe/SrTiO<sub>3</sub>, *etc.*).

**Vers une utilisation de matériaux moins impactants pour l'environnement :** Pour les études futures, il sera important de trouver d'autres matériaux ferroélectriques possédant des propriétés analogues aux composés tels que  $\text{PbTiO}_3$ , mais n'en possédant pas les inconvénients liés aux problématiques environnementales et de santé actuelles. PTO et PZT sont en effet sur la liste des composés de l'agence européenne de produits chimiques (ECHA - European Chemical Agency)<sup>28</sup> et sont susceptibles d'apparaître un jour sur l'annexe XIV (liste des substances sujettes à autorisation) [Rödel 15]. Des composés du type (Bi,Na)TiO<sub>3</sub> pourraient être envisagés comme alternative.

---

28. <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.031.841>

## Partie 4

---

### *Systemes bidimensionnels*

---

Les interfaces entre oxydes peuvent être le siège de l'apparition de propriétés physiques très différentes des matériaux massifs qui la composent. Nous avons discuté dans le chapitre précédent l'intérêt des interfaces pour coupler les propriétés de deux matériaux ; nous allons maintenant discuter de l'émergence de propriétés (conductivité, magnétisme, *etc.*) complètement absente es matériaux massifs et localisées au niveau des interfaces. Les gaz 2D d'électrons (2DEG) aux interfaces « tout-oxyde » ont été très étudiés depuis presque une vingtaine d'années, du fait de l'intérêt tant fondamental qu'appliquatif qu'ils suscitent (voir section 1.2.6). A la fin de ce chapitre, nous évoquerons d'autres systèmes bidimensionnels, les semi-conducteurs 2D, qui présentent comme similitude leur dimensionnalité réduite et de pouvoir promouvoir des propriétés physiques liées à une structure électronique particulière, couplant topologie et effets spin-orbite.

#### 4.1 Gaz bidimensionnel d'électrons et interface conductrices

##### 4.1.1 Le cas d'école $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

En 2004, la découverte d'un gaz bidimensionnel d'électrons (*two-dimensional electron gas*, 2DEG) à l'interface (001)<sup>1</sup> entre les deux oxydes isolants  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) et  $\text{SrTiO}_3$  (STO) [Oh-tomo 04] a motivé, au cours des années qui suivirent, un grand nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques.

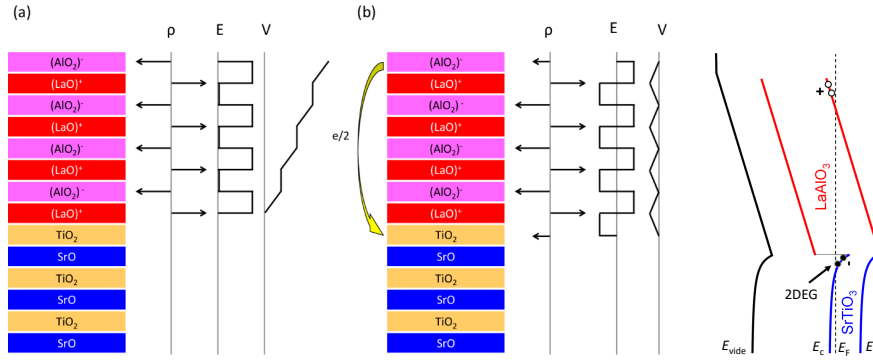
Le gaz d'électrons a été confirmé comme étant (quasi-)bidimensionnel par des oscillations de Shubnikov-de Haas (SdHO - « *Shubnikov-de Haas Oscillations* ») observées avec une période dépendant de la composante du champ magnétique perpendiculaire à l'interface. Des spectres de photoluminescence [Yamada 14] de mesure de la fonction diélectrique par ellipsométrie [Dubroka 10], ou des mesures AFM avec une pointe conductrice [Basletic 08], ont montré que le 2DEG (ou les charges transférées à l'interface, mobiles ou non) était principalement localisé dans une épaisseur de 2 et 7 nm proche de l'interface, avec une extension pouvant aller jusqu'à 10-15 nm. Une étude comparant des mesures de transport pour des échantillons dopés avec du Mn a permis d'évaluer la localisation des porteurs de charge sur une épaisseur de 2-3 nm près de l'interface [Fix 09b].

Une transition isolant-vers-métal a lieu pour une épaisseur critique  $t_c$  de LAO supérieure à environ 4 cellules unités (u.c.) [Thiel 06] et pour une interface dite de type n, correspondant à une terminaison bien spécifique ( $\text{LaO}^{1+}/\text{TiO}_2^0$ ). Plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer cette transition qui peut toujours faire débat à l'heure actuelle.

---

1. Dorénavant, lorsque l'orientation de l'interface ne sera pas précisée, le lecteur pourra considérer que l'on se réfère à une orientation (001).

**Catastrophe polaire :** Historiquement le plus connu et principalement supporté par les études numériques basées sur la DFT, le scénario de la catastrophe polaire peut être décrit en considérant une interface n et une surface de terminaison  $\text{AlO}_2$  parfaites ; le caractère polaire de LAO et les discontinuités de charge présentes à l'interface et en surface de LAO permettent l'établissement d'un potentiel électrique interne croissant avec l'épaisseur de LAO (voir figure 4.1a). La présence du champ électrique interne a pour effet de décaler les bandes en énergie dans les plans successifs de LAO, ce qui entraîne un croisement de ces bandes avec le niveau de Fermi à partir d'une certaine épaisseur de matériau et un transfert d'électrons de la surface vers l'interface (figure 4.1b). La divergence du potentiel à grande épaisseur peut théoriquement être annulée pour un transfert d' $1/2$  électron par formule unité (f.u.) de STO, soit une densité de  $3,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  pour un gaz parfaitement bidimensionnel et en considérant le paramètre de maille expérimental de STO de  $a_0 = 3,905 \text{ \AA}$ . Si ce scénario permet simplement d'expliquer l'observation d'une épaisseur critique au-delà de laquelle la transition a lieu, il ne permet pas de décrire l'ensemble des propriétés du 2DEG à cette interface.



**Figure 4.1** – Représentation de a) la divergence du potentiel électrostatique en considérant le caractère polaire de LAO qui peut être schématisé comme une succession de plans alternativement  $\text{LaO}^{1+}$  et  $\text{AlO}_2^{1-}$ , contrairement à STO qui ne présente que des plans,  $\text{TiO}_2^0$  et  $\text{SrO}^0$ , électriquement neutres. b) Reconstruction électronique impliquant le transfert d' $1/2$  électron de la surface de LAO vers l'interface avec STO. Cette reconstruction annule la divergence du potentiel électrostatique.

**Rôle des défauts :** Du fait de la forte dépendance des propriétés de transport aux conditions de croissance utilisées pour la fabrication des échantillons, le rôle des défauts a également été mis en avant pour expliquer la conductivité d'interface : la présence de lacunes d'oxygène  $V_O$  donneuses d'électrons – dans STO, à l'interface ou en surface de LAO – est un type de défaut très fréquent dans les oxydes, mais aussi l'inter-diffusion de cations de part et d'autre de l'interface reste très probable et peut facilement altérer les propriétés de transport du fait de son caractère local<sup>2</sup>.

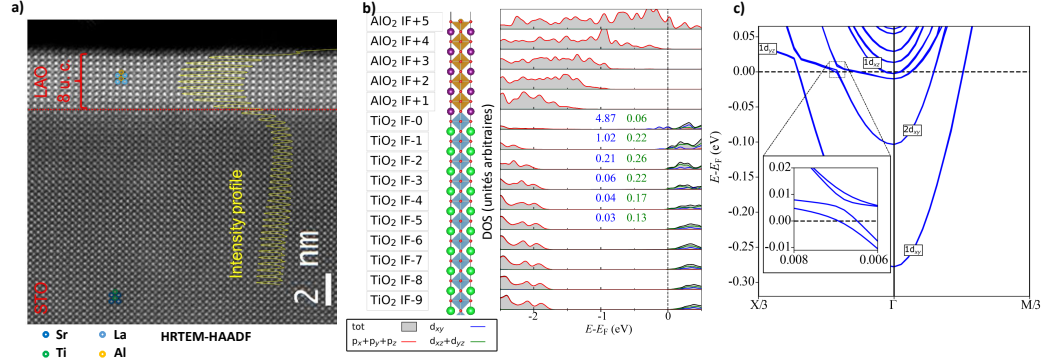
Dans le cas des lacunes d'oxygène, une forte pression partielle d'oxygène durant la croissance et un recuit *a posteriori* permettent généralement de diminuer leur densité de présence. Une comparaison des propriétés de transport en fonction des conditions de croissance est par exemple donnée dans la thèse de M. Lee [Lee 18b]<sup>3</sup>, où l'on peut voir une forte diminution de la densité de porteurs après recuit<sup>4</sup>. Concernant la diffusion de cations à l'interface, leur rôle a été mis en évidence récemment lors d'une étude réalisée en collaboration avec le CEMES [Rubi 20] :

2. Veuillez par exemple consulter [Kim 17] et les références mentionnées.

3. figure 3.13, page 84

4. La diminution du nombre de porteurs  $n$  est déduite de l'augmentation de la résistance de près de 3 ordres de grandeur après recuit d'après la relation  $\sigma = ne\mu$ , où  $\sigma$  est la conductivité,  $\mu$  la mobilité et  $e$  la charge d'un électron.

comme présenté sur la figure 4.2a, des mesures de microscopie en transition avec la technique HAADF ont établi un fort mélange de cations sur une épaisseur d'environ 2 u.c.



**Figure 4.2** – a) Mesures HAADF de l’interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ , b) DOS projetées par plan atomique et par orbitale (les chiffres en bleu et vert donnés pour chaque plan correspondent aux DOS intégrées entre  $E_F - 1$  eV et  $E_F$ , respectivement pour les orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{xz,yz}$ ), c) Structure de bandes (seules les bandes des atomes de Ti sont montrées).

La prise en compte des défauts de structure est primordiale pour expliquer l’ensemble des propriétés à l’interface LAO/STO, et notamment le caractère isolant de l’interface de type p de terminaison  $\text{AlO}_2^-/\text{SrO}^0$ <sup>5</sup>, ou encore l’observation d’un 2DEG à l’interface LAO/STO(110) [Herranz 12, Annadi 13], qui ne comporte pourtant pas de discontinuité de charge à l’interface<sup>6</sup>.

Ayant peu étudié le rôle des défauts à l’interface LAO/STO, aucun bilan exhaustif ne sera établi les concernant. Le lecteur peut néanmoins se référer à l’étude théorique réalisée par Yu et Zunger en 2014 [Yu 14] et aux références qui y sont associées. Dans cette étude, les auteurs ont étudié numériquement la stabilité et donc la possibilité de présence de différents types de défauts, pour un certain nombre de configurations d’interface (épaisseur de LAO supérieure ou inférieure à  $t_c$  et terminaison de type n ou p). Ils ont ainsi conclu que suivant la configuration choisie, différents types de défauts peuvent être stabilisés (voir Tableau 2 de leur publication [Yu 14]) et que seule la prise en compte de l’ensemble de ces défauts peut permettre d’expliquer toutes les observations expérimentales (voir tableau 4.1). D’après eux, la présence du 2DEG à l’interface de type n serait principalement due à la présence de lacunes d’oxygène  $V_O$  créées à la surface de LAO. Leur publication offre de plus une revue intéressante des études antérieures réalisées par différents groupes de recherche.

**Propriétés de transport :** Outre son origine, les propriétés de transport du 2DEG (densité de charge, mobilité de porteurs, extension spatiale, lien avec la structure électronique...) sont également encore mal comprises.

La densité de porteurs par exemple peut varier fortement d’une étude à l’autre et dépend fortement de la qualité des échantillons et des conditions de croissance. Nos études ont aussi montré qu’il pouvait y avoir une différence notable, d’environ 2 ordres de grandeur, entre les densités mesurées par effet Hall ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) et celles obtenues d’après les SdHO ( $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) [Rubi 20]. Il est également intéressant de noter que dans tous les cas ces densités de porteurs mesurées restent bien inférieures à la densité théorique attendue d’après le scénario de la catastrophe polaire ( $3,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), ce qui peut être en parti expliqué par le fait qu’une

5. Une étude a cependant montré la possibilité de réaliser une interface p présentant peu de défauts ponctuels et permettant ainsi l’apparition d’un gas 2D de trous [Lee 18a].

6. Pour cette orientation d’interface, les deux matériaux sont constitués d’une succession de plans atomiques  $[\text{ABO}]^{4+}/[\text{O}_2]^{4-}$

Interface	Observations expérimentale	Catastroph <sup>1</sup> polaire	Mélange de cations	V <sub>O</sub> à l'interface	V <sub>O</sub> à la surface	Mécanisme de la Réf. [Yu 14]
type n	épaisseur critique ( $t_c = 4$ c.u.)	✓	✗	✗	?	✓
	densité $< 0.5$ e/f.u.	✗	?	✗	✗	✓
	faible $\ \vec{E}\ $ dans LAO pour $t < t_c$	✗	?	✗	✗	✓
	faible $\ \vec{E}\ $ dans LAO pour $t \geq t_c$	✗	✗	✗	✓	✓
	surface de LAO isolante	✗	?	?	✓	✓
	Mélange de cations	✗	✓	✗	✗	✓
type p	Magnétisme à l'interface	✗	?	✗	✗	✓
	interface isolante	✗	?	✗	?	✓
	surface de LAO isolante	✗	✗	?	?	✓
	Mélange de cations	✗	✓	✗	✗	✓
type p	Magnétisme à l'interface	✗	?	?	✗	✓

**Table 4.1** – Comparaison et validité des différents mécanismes proposés pour expliquer les propriétés de l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  (d'après le tableau 1 de la référence [Yu 14]). Les symboles « ✓ » et « ✗ » correspondent aux accords entre le mécanisme proposé dans la référence [Yu 14] et l'observation expérimentale. Le symbole « ? » est utilisé lorsqu'il subsiste une incertitude.

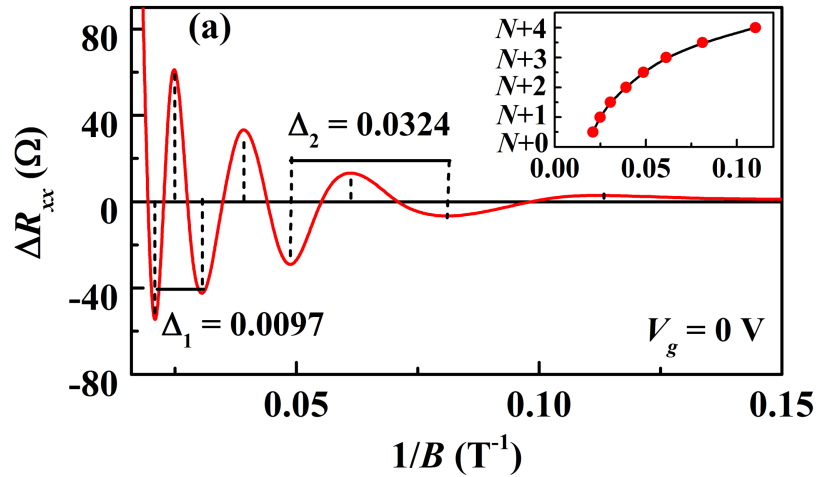
partie des charges transférées à l'interface peuvent ne pas être conductrices ou posséder des mobilités très faibles.

Des calculs DFT<sup>7</sup> ont permis de préciser la structure électronique de cette interface. Pour la structure étudiée (5 couches atomiques de LAO, soit une épaisseur supérieure à  $t_c$ ), nous retrouvons bien un croisement du bas des bandes de conduction de STO avec le niveau de Fermi. Les deux bandes ( $\times 2$  en considérant la dégénérescence de spin) de conduction de plus basse énergie correspondent à des états de symétrie  $d_{xy}$ . En faisant varier l'amplitude du champ électrique appliqué dans le calcul, nous avons défini la densité totale minimale,  $7,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , nécessaire pour commencer à peupler la première bande de caractère  $d_{xz+yz}$  de plus basse énergie. Comme le montre la densité d'états (DOS) de la figure 4.2b, les états  $d_{xy}$  sont principalement localisés dans les deux premiers plans de  $\text{TiO}_2$  les plus proches de l'interface et apportent la principale contribution à la DOS totale. Les états de symétries  $d_{xz,yz}$  quant à eux sont plus délocalisés dans les plans suivants. D'après la structure de bandes, nous avons établi que les bandes de symétrie  $d_{xy}$  ont une masse effective de l'ordre de  $0,5 m_0$  suivant  $\Gamma$ -X, et les bandes  $d_{xz,yz}$  une masse effective égale à  $1,8 m_0$  (calculée en prenant la moyenne géométrique des masses effectives des bandes  $d_{xz}$  ( $0,5 m_0$ ) et  $d_{yz}$  ( $6,6 m_0$ )). La valeur calculée pour les bandes  $d_{xz,yz}$  est très proche de celle mesurée expérimentalement grâce aux SdHO, ce qui peut laisser penser que seuls ces états sont mesurés par cette technique, contrairement aux mesures par effet Hall qui tiennent normalement compte de l'ensemble des états d. Cette hypothèse peut être confortée par le fait que, comme nous l'avons dit précédemment, il a été mesuré un fort taux de mélange

7. Les calculs ont été réalisés avec le code VASP, dans l'approximation GGA-PBE, avec une énergie de coupure de 500 eV et en utilisant une grille Monkhorst-Pack  $6 \times 6 \times 1$  pour optimiser la structure atomique. La géométrie de l'hétérostructure a été choisie symétrique avec 2 interfaces de type n identiques, 2 couches de LAO d'épaisseurs 5 u.c., séparées par une couche de 20,5 u.c. de STO. Le paramètre de maille dans le plan a été fixé à la valeur expérimentale mesurée pour STO, à savoir 3,905 Å. Il est possible d'appliquer un champ électrique pour ajuster la densité de charge à l'une des interfaces.

cationique dans les deux premiers plans proche de l'interface, qui sont ceux-là même, d'après les calculs, qui sont le siège des états  $d_{xy}$ . Même si ces états ont une plus faible masse effective, le désordre cationique peut largement diminuer la mobilité de ces porteurs, les empêchant ainsi d'être détectés lors des mesures SdHO. Notre hypothèse vient compléter celle déjà proposée par Popović, *et al.* [Popović 08], qui proposaient la décomposition de la structure électronique en plusieurs sous-bandes. Les charges localisées dans le plan d'interface et liées à la bande  $d_{xy}$  de plus basse énergie peuvent ne pas participer au transport, car elles sont sujettes à une localisation 2D d'Anderson due au désordre. Ces charges pourraient de plus former des « polarons auto-piégés en raison du couplage Jahn-Teller ». Popović, *et al.* concluent en revanche que les bandes  $d_{xz,yz}$  sont également susceptibles d'être localisées en raison de leur masse effective plus lourde et donc, que seules les sous-bandes  $d_{xy}$  plus hautes en énergies et plus délocalisées dans la couche de STO peuvent participer au transport.

La seconde hypothèse proposée dans cette étude concerne l'aperiodicité mesurée des SdHO en fonction de l'inverse du champ magnétique (voir figure 4.3) qui pourrait être expliquée par l'application d'un modèle similaire à celui de Roth-Gao-Niu [Roth 66, Gao 17], contrairement aux hypothèses généralement avancées dans la littérature, telles que la présence de porteurs avec plusieurs masses effectives ou l'expression de l'interaction spin-orbite.



**Figure 4.3** – Dépendance de la résistance  $\Delta R_{xx} = R_{xx} - \langle R_{xx} \rangle$  en fonction de l'inverse du champ magnétique  $B$ .

**Autres propriétés :** D'autres phénomènes intéressants ont également été mis en évidence à l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ , comme la présence de magnétisme [Brinkman 07], d'un état supraconducteur à très basse température [Reyren 07], ou de la coexistence de ces deux phénomènes [Bert 11, Dikin 11, Li 11]. En 2010, Caviglia, *et al.* [Caviglia 10a] ont mis en évidence un effet Rashba contrôlable par l'application d'un champ électrique et lié au 2DEG.

**Comment modifier les propriétés du 2DEG ou en créer de nouvelles ?** Plusieurs options peuvent venir en tête [Kim 17, Christensen 19], à divers niveaux d'altération de la structure du système. Il est ainsi possible de

1. *modifier intrinsèquement le système :* Comme discuté ci-dessus, les propriétés du 2DEG peuvent être modifiées, de manière intentionnelle ou non, en changeant les conditions de croissance (voir par exemple le tableau 1 de la référence [Salvinelli 15]). Une optimisation

8. En remplaçant  $\text{LaAlO}_3$  par  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

	LAO/STO	Hétérostructures Semiconducteurs III-V	Graphène	Nanotubes	Nanofils semiconducteurs
Dimensionnalité	2D/1D	2D/1D	2D	1D	1D
Record de mobilité ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$> 100000^8$	36 000 000	200 000	$> 100000$	20 000
Libre parcours moyen	centaines de nm	$\sim 100 \mu\text{m}$	$\sim 1 \mu\text{m}$	$\sim 10 \mu\text{m}$ sur substrat	$\sim 100 \text{ nm}$
Densités typiques	$10^{12}-10^{14} \text{ cm}^{-2}$	$10^{10}-10^{12} \text{ cm}^{-2}$	$10^9-5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	$10^3-10^8 \text{ cm}^{-1}$	$10^5-10^8 \text{ cm}^{-1}$
Taille des gravures lithographiques	quelques nm (AFM)	$\sim 100 \text{ nm}$	quelques nm	dizaine de nm	quelques nm
Supraconductivité	oui $T_C^{\text{max}} \sim 300 \text{ mK}$	non	non	non	non
Magnétisme	oui $> 300 \text{ K}$	oui $< 200 \text{ K}$	non	non	oui $< 20 \text{ K}$
Ferroélectricité	Possible	non	non	non	non
Couplages électrons-réseau élevés	oui	non	non	oui	non
Spin-orbite	oui quelques meV	oui $\sim 1 \text{ meV}$	non	oui quelques meV	oui $\sim 1 \mu\text{eV}$

**Table 4.2** – Comparaison des différentes propriétés observées à l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  et dans d'autres systèmes de basse dimensionnalité. D'après le Tableau 1 de la Réf. [Sulpizio 14]



de ces conditions a déjà permis d'obtenir des mobilités allant jusqu'à  $6\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  [Caviglia 10b]. Le choix d'un substrat différent peut également permettre de changer la contrainte épitaxiale et ainsi de faire varier des propriétés comme l'épaisseur critique de LAO, la densité de porteurs ou les valeurs de masse effective [Bark 11, Nazir 14, Du 15, Guo 16, Yamaguchi 17, Yamaguchi 18, Wang 19]. Des défauts peuvent être inclus *a posteriori* en utilisant des techniques d'irradiation [Mathew 13, Ridier 18].

2. modifier extrinsèquement le système par l'ajout de dopants à l'interface (voir sous-section 4.1.2) ou le dépôt de surfactants ou d'une sur-couche sur la surface de LAO (voir sous-section 4.1.3).
3. changer de systèmes : Il est tout d'abord possible d'obtenir de nouvelles propriétés aux interfaces pérovskite/pérovskite (différents ordres d'orbitales, états topologiques *etc.*) en choisissant une autre orientation d'interface ([110] ou [111] par exemple) [Herranz 12, Doennig 13, Bareille 14, Herranz 15]. Plusieurs systèmes présentant un gaz 2D d'électrons ont également été proposés et réalisés en changeant LAO par un autre matériau polaire [Huang 16, Yang 16]. STO, dont la surface peut être conductrice [Santander-Syro 11], semble cependant rester le substrat universel dont les propriétés permettent l'établissement du 2DEG. L'utilisation d'un matériau polaire présentant un plus faible désaccord paramétrique et structural avec  $\text{SrTiO}_3$ , comme  $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35})\text{O}_3$  (LSAT), peut être utilisé afin d'augmenter la mobilité des porteurs d'un facteur 30 ( $\mu = 35\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  à basse température) [Huang 16] en comparaison des mesures effectuées avec LAO (environ  $1\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) [Huijben 13]. Des mobilités pouvant aller jusqu'à  $140\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  (associées à une densité de porteurs de  $3,7 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$  à 2 K) ont été mesurées à l'interface entre l'oxyde de structure spinelle  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  [Chen 13b]. Dans ce cas, la conductivité est assurée par la présence de lacunes d'oxygène et elle disparaît après un traitement thermique sous oxygène [Kormondy 15, Schütz 15]. Des études ont montré la possibilité de stabiliser un 2DEG en surface de l'oxyde polaire  $\text{KTaO}_3$  [King 12, Bareille 14] ; ce matériau semble être une alternative intéressante à STO, car Ta est un élément plus lourd que Ti, ce qui peut exacerber les effets spin-orbite de type Rashba ; d'autre part, les bandes 5d doivent avoir des masses effectives plus faibles que les bandes 3d, garantissant potentiellement de meilleures mobilités [Zou 15]. Des interfaces entre isolants non polaires [Herranz 12] ou entre oxydes amorphe/cristallin peuvent aussi donner lieu à la formation d'un 2DEG, *via* la stabilisation de défauts de structure [Li 18]. Dans la section 4.1.4, nous décrivons une étude des interfaces entre spinelle normal et spinelle inverse pour obtenir un 2DEG polarisé en spin.

#### 4.1.2 Interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ dopée

**Etat de l'art :** Plusieurs études, utilisant des stratégies différentes, ont eu pour but de modifier ou de mieux comprendre les propriétés de l'interface LAO/STO à l'aide de dopants. Il est *a priori* raisonnable de penser que le choix des dopants peut avoir divers effets sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'interface comme :

1. entraîner une modification de la *densité de porteurs* (mobiles ou non) grâce à l'ajout de dopants dont le remplissage des orbitales diffère de celui des cations  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$ ,
2. réduire la masse effective des bandes associées au 2DEG et donc potentiellement augmenter la *mobilité des porteurs* en utilisant des éléments 4d ou 5d plutôt que 3d,
3. induire l'apparition de moments magnétiques localisés et d'un *ordre magnétique* et/ou d'une *polarisation en spin* du 2DEG à l'aide de dopants magnétiques,
4. introduire des *effets spin-orbite* avec l'incorporation d'éléments chimiques lourds.

Les effets hypothétiques énoncés précédemment peuvent être tempérés tant il est difficile de maîtriser et de quantifier le dopage d'une telle interface. L'ajout d'impuretés peut par exemple induire la formation d'autres défauts de structure (lacunes d'oxygène, échange de cations, *etc.*) et créer du désordre, entraînant ainsi une baisse de la mobilité des porteurs ou réduisant le champ électrique interne, pouvant ainsi modifier l'épaisseur critique et/ou rendre l'interface isolante.

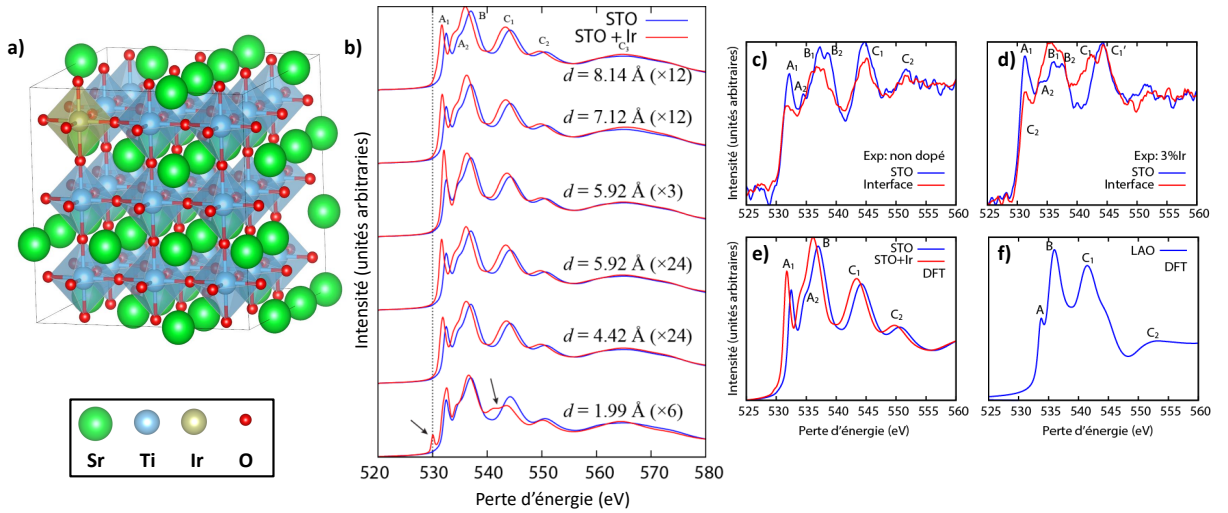
Dans une série de trois études, T. Fix *et al.* ont utilisé un «  $\delta$ -doping » avec de faibles taux de dopage par des métaux de transition incorporés dans quelques monocouches de STO ; ils ont ensuite reporté la variation des effets en fonction de la localisation des dopants par rapport à l'interface, de l'épaisseur de la couche dopée (1-6 MLs), du taux de dopage (autour de 2 %) et de la nature chimique des dopants (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb et In [Fix 10]). Partant du postulat que la présence de dopants Mn doit affecter la mobilité du 2DEG et la densité de porteurs, une étude s'est intéressée à la localisation des porteurs de charge à l'interface [Fix 09b, Fix 10] : les auteurs de cette étude ont notamment montré une augmentation de la mobilité, associée à une décroissance de la densité de porteurs lorsque les dopants sont situés à l'interface. En supposant, conformément à la discussion ci-dessus, que les porteurs localisés à l'interface ont une densité élevée et une faible mobilité, alors que ceux présents dans les couches suivantes ont au contraire une densité faible mais une mobilité plus élevée, il est ainsi possible d'émettre l'hypothèse que les dopants situés à l'interface piègent les charges de faibles mobilité [Fix 09b, Fix 09a]. La réduction de la densité de porteurs dépend de la nature chimique du dopant et de son énergie d'ionisation [Fix 10]. En augmentant l'épaisseur de la couche dopée, la résistance à l'interface peut varier fortement par rapport à celle du système non dopé (100 fois plus grande pour 6 MLs de  $\text{SrTi}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$  et 20 fois plus faible pour  $\text{SrTi}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ ) [Fix 09a]. A partir d'une épaisseur de 7 MLs de  $\text{SrTi}_{0.98}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ , Gray, *et al.* ont observé une transition métal vers isolant abrupte [Gray 15]. Un effet Hall anormal possiblement indicateur d'un couplage magnétique à longue portée a été observé pour 1 à 2 MLs de  $\text{SrTiO}_3$  dopé avec 2 % de Co [Fix 09a].

Des études essentiellement théoriques ont envisagé le cas de très forts taux de dopants (100 % d'un type de cations remplacés sur un ML). Un dopage de l'interface par des atomes de Nb ou de Ta se substituant à des atomes de Ti entraîne une diminution des masses effectives, ce qui pourrait permettre une meilleure mobilité de porteurs [Nazir 16]. Le calcul de l'énergie de séparation prédit une interface plus stable dans le cas d'un dopage par du Sn en substitution des atomes d'Al à l'interface, en raison d'un renforcement des liaisons chimiques La-O ; l'apparition de moments magnétiques associés aux atomes de Ti sont prédits pour ce système [Nazir 15b]. En intercallant une couche de  $\text{LaTiO}_3$  entre LAO et STO, il est aussi possible d'augmenter la densité de charge (comme montré expérimentalement [Hosoda 13]), l'électron supplémentaire étant apporté par le cation de Ti qui est en configuration 3+ dans  $\text{LaTiO}_3$  [Nazir 15a] ; cette charge supplémentaire serait préférentiellement associée à des bandes de symétrie  $d_{xz,yz}$  et non  $d_{xy}$ . Expérimentalement, l'introduction d'une fraction de ML de  $\text{LaMnO}_3$  augmente la résistance et l'épaisseur critique [Rastogi 14]. En intercalant une monocouche de  $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ , Chen, *et al.* ont cherché à isoler le 2DEG des défauts ionisants donneurs de charges présents dans LAO, à réduire le taux de lacunes d'oxygène dans STO, et enfin à réduire la densité de charge associée au 2DEG ; ils ont ainsi réussi à augmenter la conductivité du 2DEG à  $73\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  [Chen 15b]. L'utilisation de 1 à 2 MLs de  $\text{EuTiO}_3$  a finalement permis de stabiliser un ordre ferromagnétique ou un état supraconducteur ; au delà d'une épaisseur de 2 MLs l'interface devient isolante [De Luca 14, Stornaiuolo 15].

L'incorporation des éléments lourds Tu et Lm (2 %) dans  $\text{LaAlO}_3$  en substitution des atomes de La n'a pas d'influence significative sur les propriétés de transport, ni même sur les propriétés magnétiques [Gray 13, Sanders 15]. La substitution d'atomes d'Al par des métaux de transition (5 % de Fe, Co, Ni et Cu) a pour effet, au contraire, d'augmenter la mobilité à l'interface, d'un facteur 2 pour Fe, Co et Ni et d'un facteur 3 pour Cu, en plus de rendre possible la mesure d'un cycle d'hystérésis magnétique pour Fe, Co et Ni [Yan 18]. Singh, *et al.* ont étudié

les effets du désordre sur la supraconductivité et les effets spin-orbite dans l'hétérostructure  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  ( $x = 0; 0,1; 0,2$ ) [Singh 17]. Une augmentation de la résistance avec le dopage est notée, suggérant une augmentation des effets de diffusion ou une réduction de la densité de porteurs (la densité de porteurs peut même devenir nulle pour des forts taux de dopants [Kumar 15]). Le dopage avec les atomes de Cr entraîne une disparition de l'état supraconducteur (du fait d'une interaction électron-électron plus élevée) et une augmentation de l'interaction spin-orbite qui se traduit par des temps de relaxation de spin plus faibles.

**Résultats obtenus pour  $\text{LaAlO}_3/\text{Ir-doped SrTiO}_3$  (1ML)/ $\text{SrTiO}_3(001)$  [Lee 17b] :** Suite à une collaboration expérience-théorie et dans le cadre de la thèse de M. Lee [Lee 18b], nous avons étudié une interface LAO/STO dopée en Ir. Pour cela, des échantillons ont été préparés à l'aide d'une croissance homo-épitaxiale de STO sur STO. Pour le dernier ML de STO, avant de démarrer la croissance de LAO, une cible n de STO dopée à l'aide d'un taux défini d'Ir  $x$  ( $x = 1 - 10\%$ ) a été utilisée.



**Figure 4.4** – a) Supercellule  $3 \times 3 \times 3$  utilisée pour le calcul ; un atome de Ti a été substitué par un atome Ir. b) Spectres EELS calculés au seuil K pour des atomes d'oxygène plus ou moins éloignés de l'impureté d'Ir (en rouge) et spectres EELS équivalents calculés pour  $\text{SrTiO}_3$  non dopé (en bleu). c) Spectres expérimentaux mesurés pour une interface non dopée et d) avec 3 % d'Ir. e) Spectres EELS calculés en effectuant une moyenne pondérée des spectres de la figure b. f) Spectre EELS calculé du seuil K de l'oxygène dans  $\text{LaAlO}_3$ .

Comme évoqué précédemment, un effet direct de l'incorporation de dopants sur les propriétés électroniques du 2DEG est attendu. Dans la première étude de l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ , nous avons plutôt choisi de nous focaliser sur l'étude des effets indirects du dopage, *i.e.* des effets induits *via* des modifications de la structure atomique, comme les variations de la contrainte en fonction de la concentration en dopant. Les calculs numériques réalisés ont permis d'aider à prévoir la localisation des atomes d'Ir et de confirmer un positionnement préférentiel en substitution des atomes de Ti. Les calculs ont également permis de mieux comprendre les effets de distorsions qui pouvaient apparaître suite à la présence d'un atome d'Ir. Enfin, des calculs de spectres EELS au seuil K de l'oxygène ont été réalisés pour aider à l'interprétation des spectres expérimentaux (afin notamment de pouvoir discriminer les signatures relatives aux contraintes épitaxiales, de celles dues à la présence des impuretés). Comme le montre la figure 4.4, les spectres mesurés à l'interface font apparaître des pics caractéristiques

à la fois de STO et LAO. Comparés au cristal parfait, les spectres calculés ne varient significativement qu’au voisinage directe de l’impureté ; une fois moyennés, seul un décalage en énergie subsiste, résultant de la présence d’un état de défaut localisé dans le *gap*<sup>9</sup>. Ces calculs expliquent la difficulté pour mesurer la présence de l’Ir, compte tenu des faibles taux de dopage utilisés.

Une étude plus complète, prenant en compte directement les modifications de la structure électronique induite par la présence des atomes d’Ir à l’interface est encore en cours.

#### 4.1.3 Effet d’une couche déposée sur $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Il a été montré dans la littérature que les propriétés électroniques de l’interface LAO/STO pouvaient être modifiées en ajoutant une sur-couche ou des adsorbants.

**Adsorption de molécules :** Des expériences ont montré la possibilité d’écrire et d’effacer des domaines conducteurs à l’aide d’une pointe AFM [Cen 08] pour une épaisseur de LAO de 3 u.c. Ces domaines restent conducteurs pendant 24 h. Si une première hypothèse liée à la formation de lacunes d’oxygène avait été proposée, une autre explication reposant sur la formation de cycles d’adsorption de molécules d’eau / désorption d’ions  $\text{H}^+$  ou de groupements  $\text{OH}^-$  à la surface de LAO a ensuite été avancée [Bi 10], compte tenu de l’exposition des échantillons à l’air ambiant. Une étude théorique réalisée par Son *et al.* [Son 10] s’est attachée à vérifier cette hypothèse et a montré que l’adsorption d’H en surface de LAO pouvait effectivement transférer des électrons dans les bandes de conduction de STO, et annuler la divergence du potentiel électrostatique à partir d’un atome adsorbé pour une cellule ( $2 \times 1$ ) de surface.

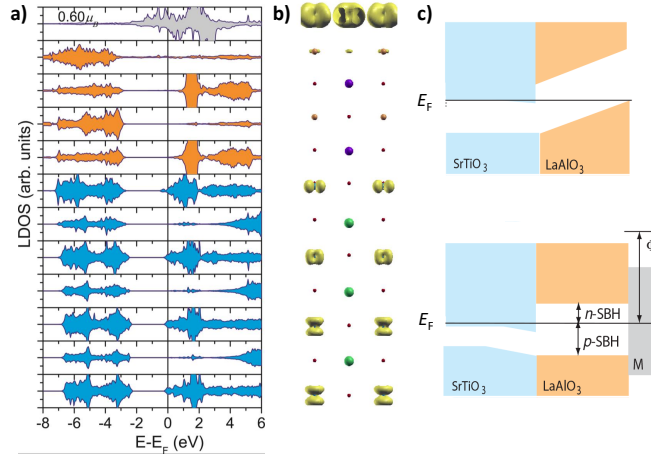
**Couches isolantes :** Il a été montré que l’ajout d’une couche de STO sur la surface de LAO pouvait réduire l’épaisseur critique  $t_c$  pour la transition métal-isolant à seulement 2 monocouches [Huijben 06]. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par des calculs [Pentcheva 10, Pentcheva 12] qui ont montré que l’ajout d’une couche de STO avait un effet drastique sur la première monocouche de STO ajoutée. La couche de STO en surface induit une fermeture indirecte, à la fois dans l’espace réel et dans l’espace réciproque, de la bande interdite du système total : un transfert d’électrons semble s’effectuer entre le plan de  $\text{TiO}_2$  en surface de la sur-couche de STO et l’interface n formée par LAO et le substrat de STO, ce transfert étant matérialisé par un croisement du niveau de Fermi des bandes 2p des atomes d’oxygène au point de haute symétrie M, et des bandes 3d des atomes de Ti en  $\Gamma$ . Si on considère au contraire une terminaison SrO en surface de STO, alors le caractère isolant de la structure est préservé. Une forte augmentation de la mobilité ( $50\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) a été observée grâce à l’ajout d’une mono-couche intermédiaire de  $\text{SrCuO}_2$  entre la surface de LAO et la sur-couche de STO, celle-ci permettant de faire croître les échantillons avec une faible pression partielle en oxygène et ainsi de limiter les effets de désordre à l’interface, tout en évitant l’apparition d’états de défauts liés aux lacunes d’oxygène [Huijben 13].

**4.1.3.0.1 Couches métalliques [Arras 12b, Pentcheva 12] :** Nous avons étudié l’influence que pouvaient avoir sur les propriétés électroniques d’interface la présence d’une monocouche atomique d’un métal M déposé sur LAO, en considérant le système M (1 ML)/LAO (2 MLs)/STO (6,5 MLs)(001).<sup>10</sup>

La première conclusion est qu’en fonction de la nature chimique du métal, l’épaisseur critique pour établir la transition métal-isolant peut être modifiée : les calculs prédisent par

9. Voir figure SI-4 dans les informations supplémentaires de [Lee 17b]

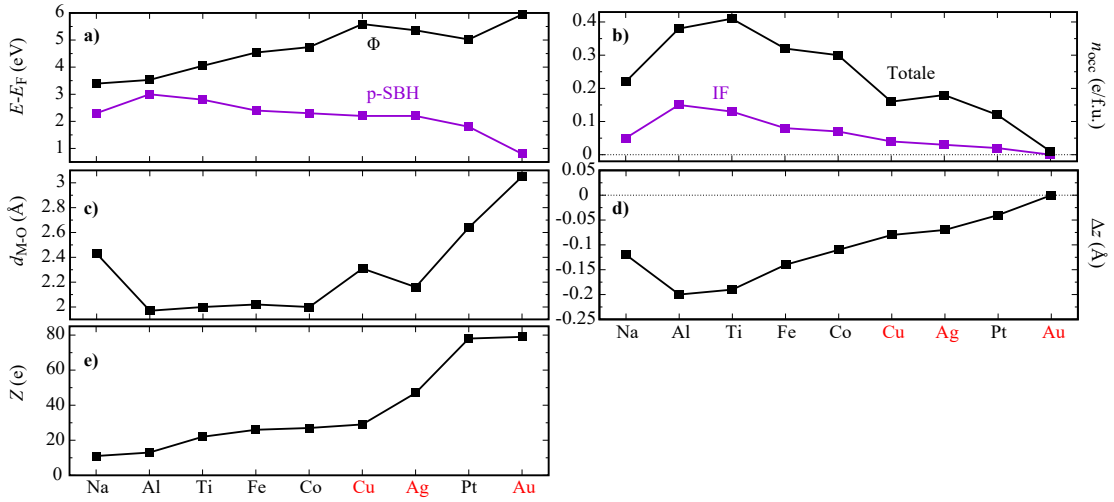
10. Les calculs ont été réalisés à l’aide du code Wien2k dans l’approximation GGA-PBE. Nous avons utilisé des hétérostructures symétriques  $n\text{M}/m\text{LAO}/l\text{STO}(001)$  (où  $l, m, n$  désignent le nombre de monocouches atomiques de chaque composé et M est un métal) en fixant le paramètre de maille dans le plan à 3,92 Å.



**Figure 4.5** – a) DOS projetée par plan atomique (LDOS), calculée pour le système Ti(1 ML)/LAO/STO. b) Densité de charge intégrée entre  $E_F - 0,65$  eV et  $E_F$ . c) Représentations schématiques des alignements de bandes et de l'influence de la sur-couche métallique.

exemple un état conducteur dans STO si M correspond à l'élément chimique Ti, et pour une épaisseur de LAO de seulement deux u.c., comme le montre la DOS résolue par plan atomique de la figure 4.5a. La densité de charges présentée dans la figure 4.5b à l'interface adopte un ordre orbital assez similaire à celui de l'interface LAO/STO sans couche métallique, à savoir des électrons occupant des orbitales de symétrie  $d_{xy}$  dans le plan de  $\text{TiO}_2$  à l'interface, un caractère plus  $d_{xz,yz}$  dans le plan de  $\text{TiO}_2$  suivant, et enfin un caractère  $t_{2g}$  dans les autres plans. La figure 4.5c résume finalement comment l'alignement des bandes change de part et d'autre de l'interface, lorsque l'on passe d'une surface de LAO libre, à une surface recouverte d'une couche métallique. Les barrières de Schottky (n et p) sont les principales grandeurs qui vont déterminer l'influence de la couche métallique et la quantité d'électrons qui pourra être transférée du métal vers l'interface. Ces deux grandeurs peuvent notamment être reliées au travail de sortie  $\phi$  du métal utilisé.

La seconde conclusion majeure de l'étude que nous avons menée concerne la variation de la densité de charge transférée à l'interface, qui dépend du travail de sortie du métal déposé sur LAO. La hauteur de barrière de Schottky de type n  $E_{n\text{-SBH}}$  peut être obtenue en effectuant la différence entre la largeur de bande expérimentale de LAO (5,6 eV) et la hauteur de barrière de Schottky pour les trous  $E_{p\text{-SBH}}$ . Pour un travail de sortie faible, le niveau de Fermi sera proche des bandes de conduction de STO ( $E_{n\text{-SBH}}$  sera également faible), facilitant ainsi un transfert de charge du métal vers l'interface pour équilibrer le niveau de Fermi du métal avec celui du 2DEG ; dans le cas d'un métal avec un travail de sortie, comme l'or, aucun transfert de charge ne pourra avoir lieu. L'augmentation des charges transférées attendue pour  $\phi$  faible est bien concomitante avec la croissance de la densité de charge intégrée pour les bandes de conduction d des atomes de Ti dans STO (voir figure 4.6b) et avec la diminution de la distorsion entre cations Ti et atomes d'oxygène à l'interface (voir figure 4.6d). Le transfert de charge qui se produit du fait de l'ajout de la couche métallique résulte de plus en une diminution, voir même une disparition, de l'épaisseur critique pour que la transition métal-isolant puisse avoir lieu. On peut également remarquer que les distances inter-atomiques entre les éléments des couches de Cu, Ag, et Au, qui sont tous les trois des métaux nobles aux couches d remplies, et les atomes d'oxygène à l'interface sont les plus élevées, et que pour ces éléments précisément, la densité de charge du 2DEG est particulièrement faible (même pour Cu, qui possède pourtant un nombre atomique Z faible). Si on excepte ces éléments, la variation de la densité de charge et de la distorsion Ti-O varient suivant Z. Pour le métal alcalin Na, il semblerait que la grande distance  $d_{M-O}$ , due à



**Figure 4.6** – Variation de différentes propriétés en fonction de la nature chimique de la mono-couche métallique déposée sur LAO : a) Travail de sortie  $\phi$  et hauteur de barrière de Schottky pour les trous, b) DOS intégrée  $n_{occ}$  entre  $E_F - 0,65$  eV et  $E_F$  dans le plan de  $TiO_2$  d’interface, ou dans toute la couche de  $SrTiO_3$ , c) distances métal-oxygène  $d_{M-O}$  à la surface de LAO, d) Composante suivant la direction perpendiculaire à l’interface de la distance Ti-O  $\Delta z$  dans le plan de  $TiO_2$  d’interface, et e) Numéro atomique  $Z$  du métal déposé.

son grand rayon ionique, permette d’expliquer la faible densité de charge calculée.

Une dernière conclusion importante est liée à la possibilité d’induire une polarisation en spin du 2DEG en utilisant une électrode magnétique (Fe, Co). Selon nos calculs, la polarisation en spin semble apparaître si on réduit l’épaisseur du substrat de STO à 2,5 MLs ; elle serait donc liée à un effet de proximité.

Les trois prédictions théoriques décrites précédemment ont par la suite été vérifiées expérimentalement par une série d’études. N. Reyren *et al.* [Reyren 12] ont réalisé une injection de spin dans le 2DEG en utilisant une électrode de Co déposée sur LAO. L’accumulation de spin créée a été mise en évidence par la mesure de la variation de tension associée à la précession des spins induite par effet Hanle (inverse)<sup>11</sup>. Lesne *et al.* [Lesne 14] ont, quant à eux, confirmé la suppression de l’épaisseur critique de LAO pour l’établissement de la conductivité, toujours en utilisant une sur-couche de Co. Cette étude a été élargie en 2017 par Vaz *et al.* [Vaz 17] grâce à la comparaison des propriétés de transport du 2DEG pour des couches métalliques de nature chimique différente (Ti, Ta, Co,  $Ni_{0,8}Fe_{0,2}$ , Nb, Pt, Pd et Au). Ces derniers travaux ont montré que les propriétés de transport précédentes (réduction de l’épaisseur critique pour la transition métal-isolant pour des métaux possédant un faible travail de sortie et augmentation de la densité de porteurs) était bien reliées aux changements de conditions électrostatiques de bord qui modifient la structure électronique, mais ils ont également proposé un mécanisme supplémentaire qui viendrait compléter ce premier : les couches métalliques de faible travail de sortie (Ta) peuvent s’oxyder facilement lorsqu’elles sont déposées, et ainsi créer des lacunes d’oxygène dans LAO, qui vont agir comme donneurs supplémentaires d’électrons. Ces lacunes d’oxygène sont même susceptibles de diffuser dans STO et d’augmenter l’extension du 2DEG. Cette proposition est conforme aux travaux menés par Rödel *et al.* [Rödel 16] qui ont montré qu’il était possible de créer un 2DEG en surface de plusieurs types d’oxydes tels que  $TiO_2$ , STO ou  $BaTiO_3$ , en

11. Une étude a montré que les variations de magnéto-résistances mesurées pouvaient également apparaître dans le 2DEG en utilisant une électrode non magnétique de Au [Swartz 14]. Cette étude remet quelque peu en question les mesures par effet Hanle, suggérant une modulation du courant plutôt induite par un blocage de Pauli liés à des défauts dans la barrière  $LaAlO_3$ .

déposant une couche métallique réductrice (Al par exemple) sur cette surface, celle-ci s'oxydant et donnant lieu à la formation de lacunes d'oxygène. L'utilisation d'une couche métallique qui ne s'oxyde pas (Au) ou qui présente un travail de sortie élevé (Pt) peut au contraire dépeupler les bandes de conduction de STO et augmenter l'épaisseur critique  $t_c$  ( $t_c \simeq 9$  MLs dans le cas d'une couche de Pt) [Vaz 17].

#### 4.1.4 Autres interfaces polaires : vers un gaz 2D d'électrons polarisé en spin

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe plusieurs voies pour modifier les propriétés existantes à l'interface LAO/STO et induire par exemple un ordre magnétique. La dernière possibilité, non discutée jusqu'à présent, consiste à se demander si une autre interface pourrait permettre de stabiliser directement un 2DEG intrinsèquement polarisé en spin. Comme nous l'avons dit précédemment, il est intéressant de noter qu'une bonne partie des interfaces alternatives étudiées expérimentalement et théoriquement présentent comme point commun de conserver SrTiO<sub>3</sub> comme siège de l'apparition du 2DEG et les oxydes de structure pérovskite, comme nous l'avons montré tout au long de ce rapport, occupent de manière générale une place centrale dans les différentes études exploratoires, concernant les 2DEG.

Pour réaliser un 2DEG polarisé en spin, plusieurs systèmes ont déjà été proposés d'après des études numériques. Le premier système que nous pouvons citer fait naturellement intervenir STO et son interface avec l'oxyde ferrimagnétique GdTlO<sub>3</sub> [Betancourt 17]. FeS<sub>2</sub> un semi-conducteur diamagnétique qui peut devenir ferromagnétique à l'interface avec LAO du fait d'un transfert d'électron [Burton 11]. Un 2DEG peut également être généré dans le matériau ferromagnétique EuO si celui-ci forme une interface avec une couche de LAO hors stoechiométrie [Wang 09] ou si un transfert de charges est induit par un champ électrique externe [Lee 10]. EuO pourrait également être utilisé pour créer un 2DEG polarisé en spin dans STO [Gao 18]. Nanda et Satpathy ont finalement proposé d'utiliser une mono-couche de LaMnO<sub>3</sub> intercalée entre deux couches de l'oxyde antiferromagnétique SrMnO<sub>3</sub> [Nanda 08].

A l'image de l'interface LAO/STO, d'autres structures cristallographiques peuvent présenter un axe polaire qui permettrait un dopage de l'interface. La structure spinelle, présentée au début de ce rapport, présente un axe polaire dans la direction [001]. Comme nous l'avons mentionné, les études d'interfaces à base d'oxydes de structure spinelle restent rares, mais semblent pourtant prometteuses. Il a par exemple été montré qu'un ordre ferromagnétique, résultant d'un dopage électrostatique, pouvait apparaître entre les deux oxydes antiferromagnétiques CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [Li 15b]. Les ferrites de structure spinelle, comme nous l'avons mis en évidence dans la partie 1, sont très étudiées pour leurs applications avérées ou potentielles en spintronique. Un avantage des ferrites provient des températures de Curie élevées qu'elles possèdent, en comparaison des matériaux proposés dans la littérature (30 K pour GdTlO<sub>3</sub>, 69 K pour EuO, 120 K pour CoS<sub>2</sub> dont le comportement devrait être proche de FeS<sub>2</sub> dopé). Les ferrites de structure spinelle sont majoritairement des isolants, à l'exception près de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui, comme nous l'avons discuté dans la section 2.1 est demi-métallique ; doper un composé isolant voisin pourrait donc permettre d'obtenir une transition métal-isolant, tout en ayant des propriétés magnétiques intéressantes.

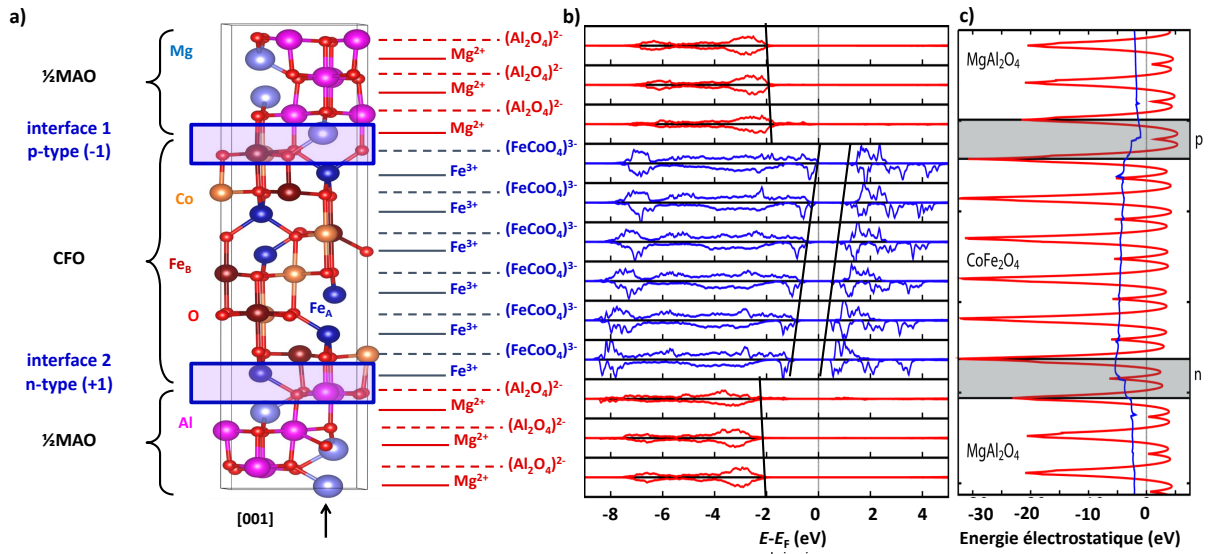
**L'interface CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) [Arras 14] :** Nous avons choisi d'étudier l'interface entre CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO), un oxyde isolant de structure spinelle inverse, présentant un ordre ferrimagnétique associé à une température de Curie élevée ( $T_C = 793$  K), et possédant largeur de bande interdite de 1,2 eV [Holinsworth 13]<sup>12</sup>, et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MAO), un oxyde communément uti-

12. Les auteurs de [Holinsworth 13] précisent que dans la littérature des valeurs comprises entre 0,11 et 2,6 eV ont été mentionnées. En plus de leur valeur de gap direct, ils fournissent une valeur de gap indirect égale à 2,7 eV.

lisé comme substrat, de largeur de bande interdite plus élevée (7,8 eV) et qui cristallise suivant une structure spinelle normale.

**Catastrophe polaire :** La première hétérostructure CFO/MAO(001) que nous avons considérée est asymétrique, comme représentée dans la figure 4.7a<sup>13</sup>. Elle présente deux interfaces parfaites différentes, l'une de type p et chargée « -1 », l'autre de type n et chargée « +1 », avec respectivement pour terminaison  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{Td}}/([\text{FeCo}]_{\text{Oh}}\text{O}_4)^{3-}$  et  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{Td}}/([\text{Al}_2]_{\text{Oh}}\text{O}_4)^{2-}$ .

Comme pour l'interface LAO/STO, la figure 4.7b montre l'établissement d'un champ électrique interne pour une épaisseur assez faible de CFO et MAO (ici 6 bicouches  $\text{ABO}_4$  par matériau). Ce champ électrique se matérialise par un décalage en énergie des DOS dans les plans successifs de CFO et MAO(001). A l'aide de ce décalage, ou en moyennant l'énergie électrostatique dans les différents plans, puis dans la direction [001] (voir figure 4.7c), il est possible d'évaluer l'amplitude de ce champ électrique interne, qui est égale à 106 mV/Å. Ce champ est de sens opposé dans les deux couches. Cette valeur calculée d'après les résultats DFT est très proche de la valeur théorique de 110 mV/Å, qui serait obtenue d'après l'équation  $E = \sigma_c/\epsilon_0(\epsilon_r^{\text{MAO}} + \epsilon_r^{\text{CFO}})$ , avec la densité de charge  $\sigma_c = 0,5$  e/f.u. (d'après le modèle ionique de CFO et MAO),  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $\epsilon_r^{\text{MAO}} = 7,89$  et  $\epsilon_r^{\text{CFO}} = 16,64$  sont les permittivités relatives de MAO [Zeng 11] et CFO [Gutiérrez 12].



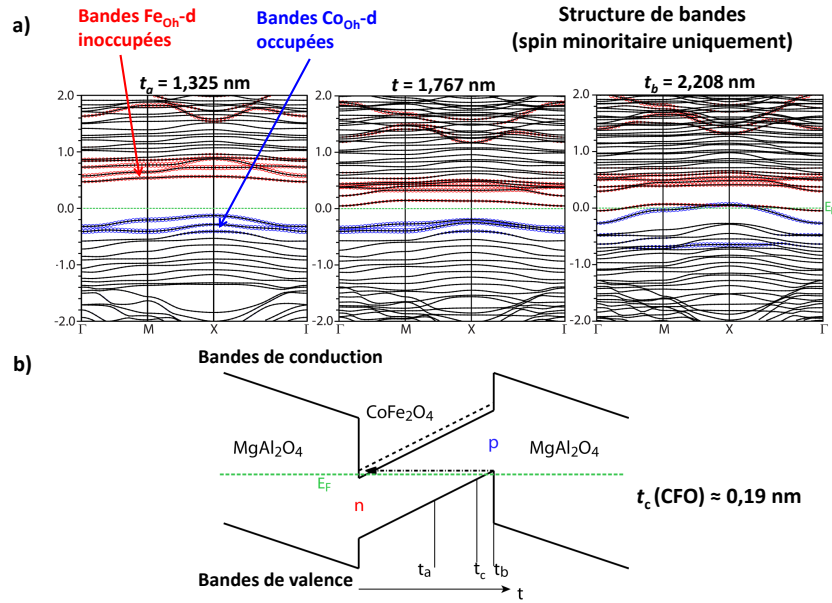
**Figure 4.7** – a) Structure atomique asymétrique et constituée de 6 bicouches de CFO et MAO. b) DOS (en unités arbitraires) résolues par bicouche : la présence d'un décalage lié au champ électrique interne est mise en évidence par les lignes noires. c) Energie électrostatique moyennée dans chaque plan atomique (001) (courbe rouge), et moyennée ensuite suivant la direction [001] (courbe bleue).

D'après le modèle de la catastrophe polaire et les résultats précédents, et considérant les largeurs de bandes interdites calculées, nous avons évalué qu'une transition métal-isolant était possible par transfert d'électrons de l'interface p vers l'interface n, pour une épaisseur critique de CFO  $t_c(\text{CFO})$  d'environ 19 Å. Nous avons pour cela envisagé trois épaisseurs des couches de MAO (6 bicouches) et CFO, à savoir 6/6, 8/8 et 10/10 bicouches de CFO/MAO, qui correspondent respectivement à des épaisseurs de CFO  $t_a(\text{CFO}) = 1,325$  nm,  $t(\text{CFO}) =$

13. Les calculs ont été réalisés avec le code Wien2k, dans l'approximation GGA+U, pour laquelle la correction dépendant de  $U_{eff} = U - J = 3.94$  eV a été appliquée aux électrons d des atomes de Fe et de Co. Les super-réseaux asymétriques CFO/MAO(001) ont pour paramètre dans le plan celui calculé pour MAO, soit 8.18 Å (le paramètre expérimental étant de 8.08 Å).



1,767 nm et  $t_b(\text{CFO}) = 2,208$  nm. Nous pouvons observer d'après les structures de bandes des électrons de spin minoritaire présentées dans la figure 4.8a, que lorsque l'on augmente l'épaisseur des couches, on a progressivement une fermeture indirecte (spatialement <sup>14</sup>) de la bande interdite de l'hétérostructure. On trouve bien une transition métal-isolant pour  $t_c(\text{CFO})$ , avec (sur la figure 4.8a) l'apparition de deux bandes croisant le niveau de Fermi pour  $t_b(\text{CFO})$ . Ces bandes témoignent d'un transfert de charge des états d occupés des atomes de  $\text{Co}_{\text{Oh}}$  situés à l'interface p vers les états inoccupés des atomes de  $\text{Fe}_{\text{Oh}}$  localisés à l'interface n, comme décrit par le schéma de la figure 4.8b. Les bandes croisant le niveau de Fermi sont partiellement remplies et définissent une poche de trous de masse effective  $m_h^* = 3.21 m_0$  centrée en X et d'électrons de masse effective  $m_e^* = 4,64 m_0$  centrée en  $\Gamma$ .



**Figure 4.8** – a) Structure de bandes des électrons de spin minoritaire calculée en GGA+ $U$  et pour trois hétérostructures d'épaisseurs différentes, b) Schéma du transfert de charge qui intervient entre les atomes de Co à l'interface p (bandes bleues) et les atomes de fer en sites octaédriques de l'interface n (bandes rouges)

Nous avons donc démontré qu'un transfert d'électrons était possible à une interface parfaite de type n, pour  $t(\text{CFO}) > t_c(\text{CFO})$ . Ces électrons, bien que possédant des masses effectives un peu élevées, sont susceptibles d'être mobiles et de donner lieu à la création d'un 2DEG. Il est important de noter que le transfert d'électrons a lieu dans CFO uniquement, et ceci pour plusieurs raisons : CFO est celui des deux oxydes qui possède la plus petite largeur de bande interdite au niveau de Fermi, les éléments Co et Fe sont tous les deux couramment trouvés avec des degrés d'oxydation « 2+ » et « 3+ » ; enfin, l'alignement des bandes est également favorable à un tel transfert. De par le remplissage des orbitales d des atomes de Co et de Fe, tous deux en configuration « haut spin », le transfert de charge ne peut impliquer que des électrons de spin minoritaire (ce canal de spin correspond d'ailleurs à la plus petite largeur de bande interdite). Il résulte donc de ce processus l'apparition d'un effet magnéto-électrique local, pouvant être associé à l'émergence d'un 2DEG avec une polarisation en spin de -100% si les charges sont mobiles. Comme dit précédemment, cette propriété de forte polarisation pouvait être prédite si l'on considère que CFO est un composé de la même famille que le demi-métal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  discuté

14. Par « spatialement », nous entendons « en prenant en compte les deux interfaces ». Comme le montre les figures 4.7b et 4.8b, les bandes de conduction croisent le niveau de Fermi au niveau de l'interface n et les bandes de valence au niveau de l'interface p.

dans la section 2.1 : il possède lui aussi des ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui, grâce au dopage en électrons, pourront devenir des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ; la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  permettant un état conducteur par échange d'électrons de spin minoritaires.

Deux questions peuvent dès lors émerger :

1. Est-il possible de proposer d'autres mécanismes pour provoquer ou empêcher le transfert d'électrons à l'interface n ?
2. Est-ce que la présence et la distribution des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans le sous-réseau de sites octaédriques peut affecter les propriétés électroniques et de transport ?

**Rôle des défauts :** Concernant la première question, il est tout à fait possible que des défauts de structure modifiant la stœchiométrie de la couche de CFO induisent un déséquilibre de charge qui entraîne l'apparition d'états dans la bande interdite au niveau de Fermi. Nous avons en effet montré que considérer des hétérostructures symétriques composées de deux interfaces n (ou deux interfaces p) identiques entraîne l'apparition de charges négatives (positives) aux interfaces, quelle que soit l'épaisseur des couches de CFO et MAO. L'apparition de ces charges provient de la neutralité électrique des structures symétriques considérées : on supprime un plan chargé 3+ ou 3- de CFO au profit d'un plan chargé 2+ ou 2- de MAO, ou inversement. On peut supposer qu'un calcul avec un composé de CFO présentant un excédent de Fe ou de Co (réparti de manière homogène) aurait eu le même effet. Ce résultat semble cohérent avec les modifications de la conductivité mesurées dans CFO pour des compositions hors stœchiométrie [Moyer 11]. Des lacunes d'oxygène, défaut connu pour être généralement donneur d'électrons, pourraient également permettre de faire disparaître localement le caractère isolant de CFO.

*A contrario*, si on envisage une hétérostructure présentant deux interfaces identiques avec un mélange de cations tel que le plan d'interface ait une composition  $(\text{Mg}_{0.5}, \text{Fe}_{0.5})^{2,5+}$  ou  $([\text{Al}, \text{Fe}_{0.5}, \text{Co}_{0.5}]\text{O}_4)^{2,5-}$ , alors la structure reste à la fois stœchiométrique et symétrique, et aucune charge n'est transférée à l'interface.

**Rôle de la distribution des atomes de Co :** Les calculs présentés jusqu'à présent utilisaient tous une distribution de cations (Co,Fe) dans le sous-réseau d'octaèdres correspondant à un groupe d'espace  $Im\bar{m}a$  pour le cristal massif de CFO. Il est possible d'orienter le cristal de CFO possédant ce groupe d'espace pour qu'il forme une hétérostructure ayant le double avantage de préserver une stœchiométrie parfaite dans chaque plan (001), qu'il s'agisse de plans  $[\text{Fe}, \text{Co}]\text{O}_4$  ou de plans Fe, et de garantir la plus petite maille élémentaire une fois les symétries prises en compte. L'hétérostructure ainsi formée possède un groupe d'espace  $15 - C2/c$ . Pour ce groupe d'espace en revanche, les directions  $x[100]$  et  $y[010]$  ne sont plus équivalentes du fait de la distribution des cations dans le sous-réseau d'octaèdres. De ce fait, les électrons transférés à l'interface n occupent préférentiellement des bandes de symétrie  $d_{xy}$ , alors que les trous occupent des bandes de caractère  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$ . Il est également possible de considérer un cristal dont la distribution de cations correspond au groupe  $91 - P4_122$ . Ce groupe d'espace a été prédit comme correspondant à la structure la plus stable énergétiquement [Fritsch 11]<sup>15</sup>. Dans ce cas, les directions  $x$  et  $y$  sont équivalentes et la stœchiométrie reste également conservée dans chaque plan (001). Les trous se forment alors dans des bandes  $\text{Co-}d_{xy}$ , alors que les électrons occupent des bandes  $d_{xz,yz}$ . En conclusion, l'ordre orbital des charges transférées aux interfaces n et p peut varier en fonction de la distribution de cations, ce qui peut en sus affecter les propriétés de transport : les bandes  $d_{xy}$  étant plus dispersives que les bandes  $d_{xz+yz}$  (donc de masse effective plus faible), elles peuvent correspondre à des mobilités plus élevées. Cependant, les bandes  $d_{xy}$ , comme pour l'interface LAO/STO, sont susceptibles d'être fortement localisées dans le plan d'interface ; la distribution

15. D'après la référence [Fritsch 11], la différence d'énergie entre les deux phases  $P4_122$  et  $Im\bar{m}a$  étant très faible, 14 meV/f.u., il est raisonnable de penser que les deux phases sont susceptibles d'être stabilisées.

de cations et les défauts peuvent dès lors affecter la diffusion des porteurs et une distribution désordonnée entrainer une localisations des charges.

La distribution de cations peut également changer l'*épaisseur critique* à laquelle la transition a lieu. En reprenant un cristal massif de CFO dans lequel la répartition des cations correspond au groupe d'espace  $74 - Imma$ , il est également possible de l'orienter de manière à créer une alternance de plans (001) non stoechiométriques (localement parlant). La séquence de plans peut alors être  $[Fe_2]O_4/Fe/[Co_2]O_4/Fe$ . Suivant que l'interface p correspond à un plan  $([Fe_2]O_4)^{2-}$  ou  $([Co_2]O_4)^{4-}$ , les conditions électrostatiques de bords définies par les interfaces vont changer, augmentant ou diminuant ainsi le champ électrique interne, ainsi que l'épaisseur critique au delà de laquelle le transfert de charge a lieu. Dans le cas où l'interface p correspond à une terminaison  $[Co_2]O_4/Mg$ , alors les deux mono-couches à l'interface n forment localement un composé dont la formule chimique correspond à  $Fe_3O_4$ , qui est naturellement demi-métallique. Nos observations sont cohérentes avec une étude menée par Balachandran et Rondinelli [Balachandran 15], dans laquelle il a été suggéré qu'il était possible de faire varier drastiquement les propriétés d'un oxyde (largeur de bande interdite, champ électrique interne, *etc.*) en modifiant l'ordre de cations.

## 4.2 Interlude 2 : Les semi-conducteurs 2D

Comme nous l'avons discuté dans la première partie de ce manuscrit, les semi-conducteurs bidimensionnels comme les dichalcogénures de métaux de transition (TMDC) sont très prometteurs pour des applications en électronique de spin à faible consommation énergétique.

Outre la maîtrise de la croissance de ces systèmes, qui constitue un véritable challenge, plusieurs questions fondamentales se posent également quant à leur comportement physique. L'injection électrique de spin dans des semi-conducteurs fait généralement face au problème du désaccord d'impédance en régime diffusif, problème qui est généralement contourné en injectant le spin au travers d'une barrière isolante. Cette injection de spin serait nécessaire, notamment pour avoir un contrôle et tirer profit de la présence des vallées non équivalentes  $K^+$  et  $K^-$ . Il n'est cependant actuellement pas certain que ces problèmes, relevés pour des semi-conducteurs 3D, soient toujours pertinents dans le cas de semi-conducteurs 2D ; de plus, nous ne savons pas si une mono-couche de TMDC reste semi-conductrice lorsqu'elle est interfacée avec une électrode magnétique.

Plusieurs études numériques et exploratoires de contacts métalliques avec des TMDC ont déjà été publiées, avec des métaux assez variés, tels que :

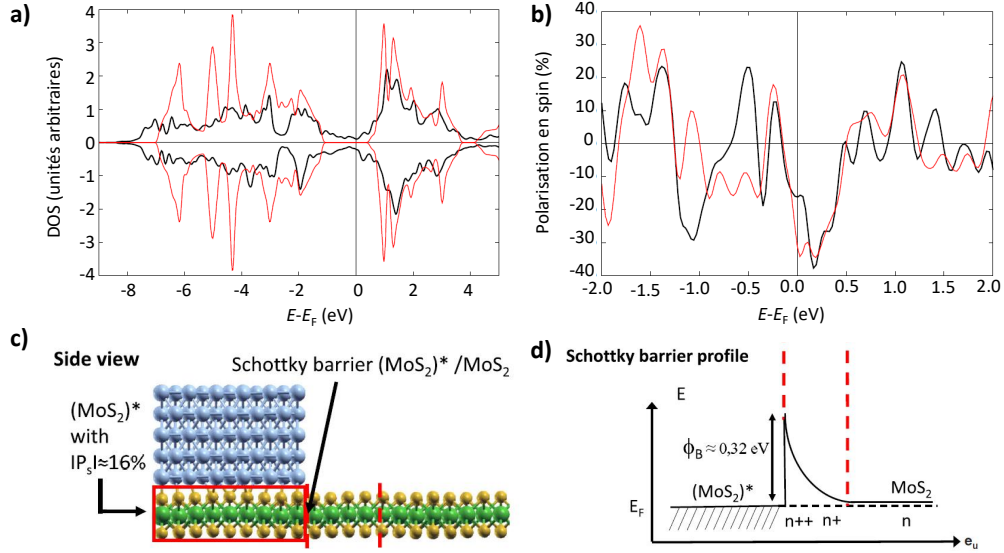
- Ir(111), Pd(111), Ru(0001) (MoS2) [Chen 13a],
- In, Ti, Au, Pd [Kang 14],
- Sc(0001), Ti(0001), Ag(111), Ni(111), Pt(111), Au(111) [Zhong 16],
- Ti et Ti/TiO<sub>2</sub> [Szabó 19],

incluant également des métaux magnétiques, tels que

- Fe(001) [Dolui 14],
- Co [Chen 14],
- Ni-graphène [Leong 15],
- et Co(111), Fe(111), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) [Yin 15].

Les principales conclusions qui peuvent émerger d'une comparaison de ces études sont que l'utilisation de métaux nobles a tendance à entrainer la formation de liaisons plus faibles (plus longues) avec les TMDCs. D'autre part, l'utilisation de métaux magnétiques peut entrainer une métallisation du TMDC avec une certaine polarisation en spin, ce qui semble prometteur pour envisager des effets d'injection de spin.

**L'interface Co/MoS<sub>2</sub> [Garandel 17b] :** Les calculs réalisés sur l'interface Co/MoS<sub>2</sub><sup>16</sup> ont tout d'abord montré que les atomes de Co et de S à l'interface forment des liaisons covalentes assez fortes, dont les longueurs varient entre 2,21 et 2,34 Å, soit des valeurs assez proches des distances interatomiques dans le composé CoS<sub>2</sub> (2,32 Å). Ces liaisons sont associées à un transfert de charge entre les atomes de Co et les atomes de S d'interface de la couche de MoS<sub>2</sub> et donc à des variations de moments magnétiques de spin et à la création d'états d'interface.



**Figure 4.9** – a) Contribution à la DOS de la mono-couche de MoS<sub>2</sub> à l'interface Co/MoS<sub>2</sub> (en noire) et DOS calculée pour un mono-feuillet de MoS<sub>2</sub> isolé (en rouge). La DOS de MoS<sub>2</sub> a été décalée en énergie afin de faire coïncider les états de valence avec ceux de l'interface. b) Polarisation en spin de la couche de MoS<sub>2</sub> en contact avec le Co, avec (courbe noire) et sans (courbe rouge) prendre en compte l'interaction spin-orbite. c) Schéma d'un dispositif envisageable pour effectuer une injection de spin dans MoS<sub>2</sub> et d) profil d'énergie correspondant.

Les moments magnétiques des atomes de Co sont en moyenne 8 % plus faibles que dans le cristal massif, avec des variations plus importantes pour les atomes de Co situés à l'interface, et d'autant plus s'ils forment une liaison chimique covalente forte (courte). Cette diminution de moment magnétique s'accompagne de l'apparition d'un moment magnétique induit dans les atomes de S (0,012 et 0,016  $\mu_B$  à l'interface) et de Mo (−0,029 à 0,050  $\mu_B$ ).

La création d'états d'interface dans la bande interdite du semi-conducteur est mise en évidence dans la figure 4.9a. On note que la couche de MoS<sub>2</sub> devient entièrement métallique au contact de l'électrode de Co. La polarisation en spin calculée à partir de la DOS et telle que définie par l'équation 1.3a est représentée dans la figure 4.9b. Au niveau de Fermi, cette polarisation en spin est de −31 %, et diminue à −16 % lorsque l'interaction spin-orbite est prise en compte.

L'injection de spin dans MoS<sub>2</sub> pourrait donc être envisagée, non pas directement de l'électrode de Co vers MoS<sub>2</sub>, mais depuis la phase de MoS<sub>2</sub> rendue métallique une fois liée au cobalt (notée (MoS<sub>2</sub>)\* dans les figures 4.9c et 4.9d) vers la partie semi-conductrice du feuillet de MoS<sub>2</sub>, située après le contact métallique. Si un problème de désaccord d'impédance venait à survenir entre (MoS<sub>2</sub>)\* et MoS<sub>2</sub>, il serait possible d'envisager de doper une zone au voisinage de (MoS<sub>2</sub>)\*, ce qui permettrait d'ajuster le profil de la barrière Schottky à l'interface (MoS<sub>2</sub>)\*/MoS<sub>2</sub>. La fabri-

16. Les calculs ont été effectués dans l'approximation GGA-PBE en utilisant une hétérostructure constituée de 5 couches atomiques de Co(hcp)(0001) prises en sandwich par deux mono-feuillets de MoS<sub>2</sub>. Pour plus de détails sur la structure utilisée, veuillez vous reporter à l'annexe 1.

cation d'un tel dispositif ferait bien entendu face à plusieurs verrous technologiques, notamment en lien avec l'implantation contrôlée des dopants. La qualité de l'injection de spin dépendrait ensuite d'un certain nombre de paramètres, comme la compatibilité en termes de symétries des fonctions d'onde correspondant aux bandes au niveau de Fermi pour  $(\text{MoS}_2)^*$  (bandes issues de l'hybridation entre les orbitales atomiques de Mo, S, et Co) avec celles des états de conduction de  $\text{MoS}_2$ . La direction de la frontière 1D entre  $(\text{MoS}_2)^*$  et  $\text{MoS}_2$  est un des autres paramètres qui serait également à prendre en compte.

### 4.3 Conclusions et perspectives

#### 4.3.1 Interfaces conductrices d'oxydes

**Interfaces spinelle/spinelle :** Nous avons montré, pour l'interface CFO/MAO, que le 2DEG apparaît du côté de CFO à l'interface car cet oxyde est celui qui a la largeur de bande interdite la plus faible. Comme précisé précédemment, la stabilisation du 2DEG, ainsi que ses caractéristiques, sont fortement sensibles au désordre de cations dans CFO. Il pourrait donc être intéressant d'entreprendre le même type de calculs pour des interfaces pour lesquelles l'oxyde de plus faible largeur de bande interdite  $E_g$  serait celui de structure spinelle normal comme ce serait par exemple le cas pour une interface entre  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (MFO) ( $E_g = 0,3$  eV [Lotgering 64, Huang 13]) et CFO(001) ( $E_g = 1,2$  eV [Holinsworth 13]) : le 2DEG devrait alors apparaître majoritairement dans MFO, dont les cations  $\text{Fe}^{3+}$  responsables de la conduction sont tous (ou majoritairement) situés dans des sites octaédriques. De manière plus générale, il serait possible d'envisager toute une série d'interfaces, en changeant les oxydes magnétiques ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), pour choisir ceux possédant les caractéristiques (largeur des bande interdite, tenseur diélectrique, ordre magnétique, *etc.*) adéquates pour l'émergence d'une propriété souhaitée (voir tableau 4.3).

Composé	$a_0$ (Å)	Distribution de cations	$E_g$ (eV)	$M_s$ ( $\mu_B$ /f.u.)	$T_{C,N}$ (K)
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	8,080	Normal	7,8	0,0	-
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	8,392	Inverse	1,2	3,0	793
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	8,339	Inverse	> 0,33	2,0	850
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	8,511	Normal	0,3	5,0	573
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	8,440	Normal	> 3,5	0,0	10
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,340	Inverse	2,5	3,3	>> 300

**Table 4.3** – Caractéristiques physiques d'oxydes de structure spinelle : paramètre de maille ( $a_0$ ), distribution des cations, largeur de bande interdite ( $E_g$ ), moment magnétique de la formule unité ( $M_s$ ), température de Curie/Néel ( $T_{C,N}$ ).

Une perspective serait également d'étudier des supercellules avec une orientation (111) qui pourraient, à l'instar des interfaces entre pérovskites, présenter de nouvelles phases électroniques incluant des états topologiques.

Des calculs thermodynamiques pour approfondir la stabilité des interfaces s'avèrent également nécessaires pour la suite. Chang, *et al.* [Chang 16] ont en effet suggéré que des reconstructions atomiques, et non électroniques, pouvaient permettre d'éviter la divergence du potentiel électrostatique à l'interface entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{MgO}$ ; suite à ces reconstructions, le premier plan de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à l'interface ne comporte plus d'ions  $\text{Fe}_{\text{Td}}^{3+}$ .

Une finalité du projet serait de créer des collaborations expérimentales pour essayer de maîtriser précisément la croissance de ces interfaces et d'effectuer des premières mesures sur ces couches, afin de valider les prédictions théoriques.

### 4.3.2 Semi-conducteurs 2D

Comme nous l'avons vu, le contact direct entre une électrode métallique et un mono-feuillet de  $\text{MoS}_2$  peut fortement affecter la structure électronique de ce dernier et le rendre métallique. L'injection de spin par voie électrique dans le TMDC peut avoir lieu depuis la partie métallique du TMDC située sous le contact ferromagnétique vers la partie semi-conductrice du TMDC située après le contact.

Le champ effectif issu du fort couplage spin-orbite dans le TMDC étant dirigé dans la direction perpendiculaire au plan de la couche, il est alors impératif d'injecter des spins ayant la même orientation afin d'éviter les relaxations de type D'yakonov-Perel'. Deux possibilités s'offrent alors : 1) utiliser une électrode avec une aimantation dans le plan et appliquer un fort champ magnétique afin de basculer cette aimantation dans la direction perpendiculaire aux interface, ou 2) utiliser directement une électrode avec une aimantation perpendiculaire. Nous envisageons d'étudier la seconde proposition, seule proposition réaliste pour que le feuillet de TMDC soit la partie active d'un dispositif spintronique complexe. Pour ce faire, des interfaces entre plusieurs cristaux magnétiques à anisotropie perpendiculaire et avec plusieurs TMDC ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ) seront étudiées. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'interface  $[\text{Ni}/\text{Co}]/\text{TMDC}$  utilisant un super-réseau  $\text{Co}(m \text{ MLs})/\text{Ni}(n \text{ MLs})$ , qui peut posséder une aimantation perpendiculaire pour une bonne épaisseur des couches [Gimbert 12a, Gimbert 12b]. La possibilité d'intercaler une couche de h-BN entre le super-réseau et le TMDC sera également envisagée, car cette couche pourrait permettre d'éviter toute hybridation directe entre les orbitales de part et d'autre de l'interface. Dans un second temps, nous étudierons des systèmes graphène/SC-2D magnétique/TMDC/h-BN/graphène, où SC-2D sera un semi-conducteur 2D magnétique tel que  $\text{CrI}_3$  ( $T_C = 45\text{-}61 \text{ K}$ ) [Huang 17],  $\text{CrBr}_3$  (33 K) [Ho 69, Samuelsen 71, Ghazaryan 18, Behera 19] ou  $\text{VSe}_2$  ( $>$  température ambiante) [Bonilla 18]. Les 3 interfaces constituant ce système seront étudiées tout d'abord séparément, puis le couplage entre les différentes couches sera analysé. L'effet d'un champ électrique externe sur les propriétés électroniques, ainsi que les propriétés de transports, pourra être calculé [Szabó 19].

---

## Conclusion

---

Une majeure partie des résultats numériques présentés dans ce manuscrit sont liés aux propriétés électroniques et magnétiques d'oxydes de métaux de transition complexes qui sont susceptibles d'avoir un intérêt technologiques pour la réalisation de dispositifs spintroniques. Ces résultats ont été développés suivant trois axes principaux.

La *demi-métallicité* est une propriété très recherchée dans le but de garantir des valeurs de magnétorésistance tunnel élevées, et ainsi de bons *ratio* « *on/off* », pour des composants de type jonctions tunnel magnétiques. Cette propriété permet également d'obtenir des coefficients d'amortissement de la précession de l'aimantation très faibles, ce qui facilite les transferts de couple de spin, et pourrait permettre ainsi l'utilisation des techniques de retournement de l'aimantation par effet « *spin torque* », moyennant un faible coût énergétique.

Dans le cadre de cette thématique, nous avons étudié deux composés demi-métalliques, d'une part  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , un des plus célèbres représentants de la famille des oxydes, d'autre part  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , qui appartient à la famille des alliages d'Heusler. Pour ces deux matériaux, nous avons analysé les effets que peuvent avoir la présence de défauts de structure, de désordre et d'interfaces. La synthèse de ces résultats a permis de mettre en avant les principales difficultés quant à l'étude numérique de ces systèmes, qui sont essentiellement liées à la dépendance des résultats aux choix des méthodes et paramètres de calculs : géométrie des cellules, approximation CPA ou utilisation de super-réseaux pour traiter le désordre, choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, *etc.*

La réduction de la consommation énergétique des dispositifs électroniques est devenue une préoccupation majeure, compte tenu des nouvelles technologies et des défis environnementaux posés par notre société. Une autre propriété très recherchée dans cette optique est un *couplage magnétoélectrique (MEC)* fort : un tel couplage permettrait une manipulation de l'aimantation, non pas *via* l'application d'un champ magnétique ou d'un fort courant électrique, mais par le biais d'un champ électrique. Un concept de dispositif logique économe en énergie (« *logic Magneto-Electric Spin-Orbit (MESO) device* » [Manipatruni 19]) a été récemment proposé pour concurrencer les technologies CMOS actuelles, avec un système d'écriture reposant sur l'effet du MEC, et des processus de lecture utilisant des phénomènes de conversion courant de charge/courant de spin, liés au *couplage spin-orbite*.

Nous avons présenté l'étude de deux systèmes multiferroïques extrinsèques ou Rashba, tous deux formés à partir d'un oxyde ferroélectrique à base de plomb ( $\text{PbTiO}_3$  ou  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ). Dans le cas de l'interface  $\text{Co}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , nous avons montré l'établissement d'un couplage magnéto-électrique fort et très local, dont nous avons décrit le mécanisme ; ce couplage peut être multiplié par un facteur 10 lorsque le premier plan atomique de Co est oxydé, du fait d'une transition ferromagnétique vers antiferromagnétique qui s'opère lorsque la polarisation électrique est renversée. Les effets spin-orbite de type Rashba ont été décrits en détails dans le

cas du composé  $\text{PbTiO}_3$ . Ces effets permettent l'émergence de textures de spin dont l'orientation est réversible et dépend de la direction de la polarisation électrique. L'importance de prendre en compte les termes de spin-orbite variant en  $\vec{k}^3$  a été mise en évidence.

Finalement, l'utilisation de *matériaux bidimensionnels* est également une opportunité pour diminuer la puissance requise par les opérations de type logique. Ces matériaux, ainsi que les phénomènes 2D localisés aux *interfaces d'oxydes*, sont souvent associés à des propriétés physiques nouvelles et intéressantes dans le cadre d'une compréhension plus fondamentale.

Si certaines des propriétés du gaz 2D d'électrons à l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  font toujours débat, nous nous sommes attachés à étudier des systèmes dans lesquels ces propriétés peuvent être modifiées pour réaliser des dispositifs innovants. Nous avons pour ce faire étudié des interfaces dopées avec de l'Ir ou l'effet de sur-couches métalliques. Pour finir, nous avons proposé l'utilisation d'une nouvelle interface, entièrement à base d'oxydes de structure spinelle et dont le gaz 2D d'électrons devrait être totalement polarisé en spin. Nous avons discuté la dépendance des propriétés de ce gaz 2D d'électrons avec la distribution des cations.

Nous avons finalement décrit les propriétés électroniques à l'interface  $\text{Co}/\text{MoS}_2$  et discuté comment ce système pourrait permettre l'injection de spin dans des semi-conducteurs 2D.

Du point de vue des *perspectives*, nous avons émis un certain nombre de pistes en continuation des thématiques présentées dans les chapitres 3 et 4. La nature des systèmes qui seront étudiés dans un futur plus lointain dépendra essentiellement des opportunités offertes en termes de collaborations et de financement; une certaine flexibilité sera conservée, afin de pouvoir s'adapter à l'évolution des domaines de recherche. Deux points importants et communs aux différents projets se dégagent néanmoins :

1. Une grande partie des études présentées envisage les effets de *défauts de structure* ou d' *interfaces*. Une nécessité de décrire au mieux ces effets, voir même de les combiner, semble émerger pour obtenir une description la plus pertinente et réaliste possible des systèmes étudiés expérimentalement. L'étude des interfaces tout-Heusler de la partie 2, des interfaces  $\text{Co}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}/\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  proposées dans la partie 3, ainsi que spinelle/spinelle ou  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  dopées (partie 4) soulignent bien l'effort effectué dans ce sens. En termes de projet, nous envisageons par exemple d'étudier les effets de lacunes d'oxygène au voisinage d'interfaces ou de l'oxydation d'une couche métallique en contact avec un oxyde.
2. Toujours dans le but de se rapprocher au mieux de la réalité expérimentale et d'obtenir des résultats plus facilement comparables, ou plus pertinents par rapport aux applications technologiques, certains projets gagneront à intégrer le calcul des *propriétés de transport*, qu'il s'agisse de calcul de conductance tunnel pour l'étude des jonctions tunnel magnétiques ou magnéto-électriques (parties 3 et 4), ou des effets de conversions courant de spin / courant de charge associés aux effets Hall de spin ou Edelstein (parties 3 et 4).



---

## Annexe 1 : Méthodes de calculs

---

Les résultats présentés dans ce rapport ont été obtenus grâce à l'utilisation de différents codes de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces codes sont principalement :

- [Wien2k](#) [Blaaha 19], programme « tous électrons », basé sur une méthode *Full-Potential Linearized augmented plane wave + local orbitals* (FP-LAPW+lo),
- [VASP \(Vienna Ab initio Simulation Package\)](#) [Kresse 94, Kresse 96], programme utilisant des pseudo-potentiels et dans lequel la méthode *projector augmented wave* (PAW) [Blöchl 94] est implémentée,
- [SPR-KKR \(Spin-Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker\)](#) [Ebert 11], code qui utilise la méthode KKR [Korringa 47, Kohn 54] et dans lequel est présente l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [Soven 67, Nesbet 92] permettant de calculer la structure électronique d'alliages désordonnés.

Du fait du caractère fortement corrélé des électrons des bandes 3d des oxydes de métaux de transition étudiés, la plupart des calculs présentés font intervenir des méthodes correctives dérivées des approximations standards pour l'énergie d'échange et de corrélation (*Local Density Approximation* (LDA) [Vosko 80, Perdew 92], *Generalized Gradient Approximation* (GGA-PBE [Perdew 96], PBESol [Perdew 08, Csonka 09]), *etc.*) : DFT+Hubbard (+*U*) [Anisimov 93, Liechtenstein 95, Dudarev 98], Fonctionnelles hybrides, *etc.*

Les figures présentant une structure atomique ont été obtenues grâce à l'utilisation des programmes VESTA [Momma 11] ou XCrysDen [Kokalj 99]. L'analyse des symétries et la détermination des groupes d'espace a été effectuée à l'aide du serveur cristallographique en ligne de Bilbao [Aroyo 06b, Aroyo 06a, Aroyo 11]. Nous avons souvent utilisé, comme points de départ ou de comparaison, les fichiers de structure présents dans la base de données en ligne « [Crystallography open database](#) ».

## Partie 2

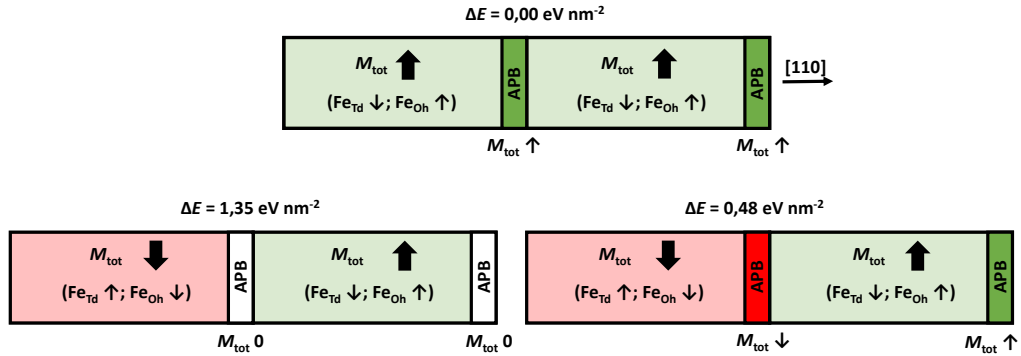
### Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Section 2.1)

Les calculs des propriétés électroniques au voisinage de défauts et des interfaces avec la magnétite ont été réalisés à l'aide du code Wien2k et dans l'approximation LSDA. D'autres approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélations (LSDA+*U* avec  $U_{\text{eff}} = 3,94$  eV et « PBE0 ») ont été également utilisées pour tenir compte du caractère potentiellement corrélé de cet oxyde. La méthode que nous appelons ici « PBE0 » ne correspond pas à l'utilisation de la fonctionnelle hybride usuelle [Adamo 99, Ernzerhof 99] qui s'applique à tous les électrons, mais à une correction uniquement ajoutée à un ensemble d'électrons donnés (les électrons 3d dans notre

cas). Cette méthode, qui est aussi appelée « échange exact sur site », est beaucoup moins coûteuse en temps de calcul et est construite dans le même esprit que la méthode LSDA+ $U$  [Tran 06].

Pour les *défauts ponctuels* nous avons utilisé des supercellules de 8 f.u. (environ 56 atomes) correspondant à la maille conventionnelle cubique de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (voir la figure 1.2b). Pour les lacunes d'oxygène, nous avons enlevé un atome d'O sur 32 et pour les lacunes de Fe (atomes de Fe en interstitiels), nous avons enlevé (ajouté) un atome sur 24. Nous avons utilisé le paramètre de maille expérimental pour l'étude des lacunes d'oxygène ( $a_0 = 8,397 \text{ \AA}$ ) et un paramètre de maille calculé pour l'étude des défauts cationiques ( $a_0 = 8,271 \text{ \AA}$ , soit 1,5 % plus faible); les possibles variations de ces paramètres du fait de la présence des défauts ont été négligées. La 1ère zone irréductible de Brillouin a été échantillonnée avec 60 à 72 vecteurs de Bloch  $k$ .

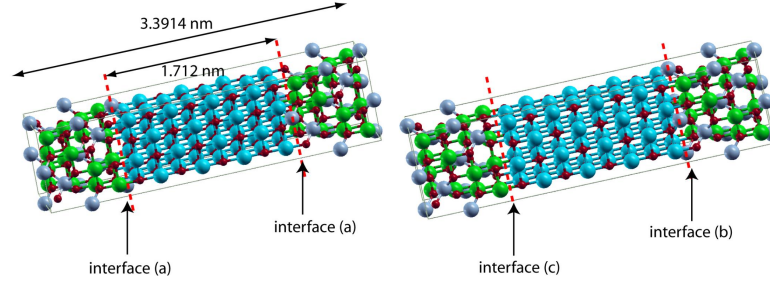
Pour l'étude de la *paroi d'antiphase*  $\{110\}_{\frac{1}{4}}a_0[110]$ , nous avons utilisé une supercellule de 1,48 nm de large, soit 10 plans atomiques d'orientation (110), pour un total de 18 atomes non équivalents : les dimensions de la cellule sont  $a_0$ ,  $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$  et  $\frac{5a_0}{2\sqrt{2}}$ , respectivement dans les directions [001],  $[\bar{1}10]$  et [110], avec  $a_0 = 8.397 \text{ \AA}$ . Pour pouvoir considérer un couplage antiferromagnétique, une cellule doublée dans la direction [110] et possédant deux APBs a dû être employée. Lorsque nous parlons d'un couplage antiferromagnétique, nous faisons ici référence au cas où les moments magnétiques de spin totaux des deux domaines délimités par la paroi sont de signe (sens) opposé, *i.e.* le couplage est antiferromagnétique entre atomes de Fe situés dans un site cristallographique équivalent et de part et d'autre de la paroi. Il n'est en revanche pas simple de savoir quelle configuration magnétique initiale il est préférable de fixer pour les atomes de Fe situés dans le plan central de la paroi. Les résultats donnés dans le manuscrit font références au cas où les moments magnétiques dans ces plans d'APBs ont été fixés à  $0,0 \mu_B$ <sup>17</sup>. Une autre configuration magnétique possible consiste à étudier deux APBs non équivalentes, chacune étant couplée ferromagnétiquement avec l'un des deux domaines. L'ensemble des configurations testées est résumé dans la figure A1.1.



**Figure A1.1** – Représentation schématique des différentes configurations magnétiques envisagées pour l'étude d'une APB  $\{110\}_{\frac{1}{4}}a_0[110]$ .  $\Delta E$  est la différence d'Énergie totale relative.

Pour modéliser les *interfaces* (001) entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{MgO}$ , nous avons utilisé les deux hétérostructures présentées dans la figure A1.2. Nous avons fixé les paramètres de maille des supercellules dans les directions [100] et [010] aux valeurs expérimentales (8,397  $\text{ \AA}$ ) du cristal massif de magnétite, ce qui correspond à la situation où la barrière de  $\text{MgO}$  est contrainte entre les deux électrodes de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ . La petite déformation de la maille de  $\text{MgO}$  dans la direction

17. L'APB pourrait être assimilée à une paroi de domaine magnétique de largeur définie et dans laquelle les moments magnétiques de spin effectuent une rotation [Eerenstein 02b, Arora 05]. Cette configuration est difficile à retranscrire dans le cas de calculs DFT effectués pour une taille de cellule assez petite et un ordre magnétique collinéaire.



**Figure A1.2** – Représentation des deux hétérostructures utilisées pour l'étude des 3 interfaces  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ .

[001],  $\epsilon_{001} = \frac{C_{12}}{C_{11}}\epsilon_{100}$ , qui résulte du faible désaccord paramétrique entre MgO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (-0,3 %), a été calculée en utilisant les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  tirées de la littérature [Oda 94]. Compte tenu de cette déformation, la distance entre plans successifs de MgO qui a été choisie pour construire les supercellules est de 0,214 nm. Les supercellules utilisées ont une longueur totale de 3,391 nm dans la direction [001]. Elles sont composées d'une couche de magnétite d'une épaisseur de 1,6794 nm constituée de deux périodes de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et associée à une couche de MgO de 1,712 nm (soit 4 périodes de MgO dans cette direction). Pour la distance entre le plan B (de formule  $\text{B}_2\text{O}_4$ ) de la magnétite et le plan de MgO les plus proches de l'interface, une distance intermédiaire de 0,2119 nm a été choisie. Nous avons étudié trois interfaces  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  qui diffèrent par le nombre d'atomes de  $\text{Fe}_A$  insérés entre les deux plans le plus proches de part et d'autre de l'interface et contenant des atomes d'oxygène :

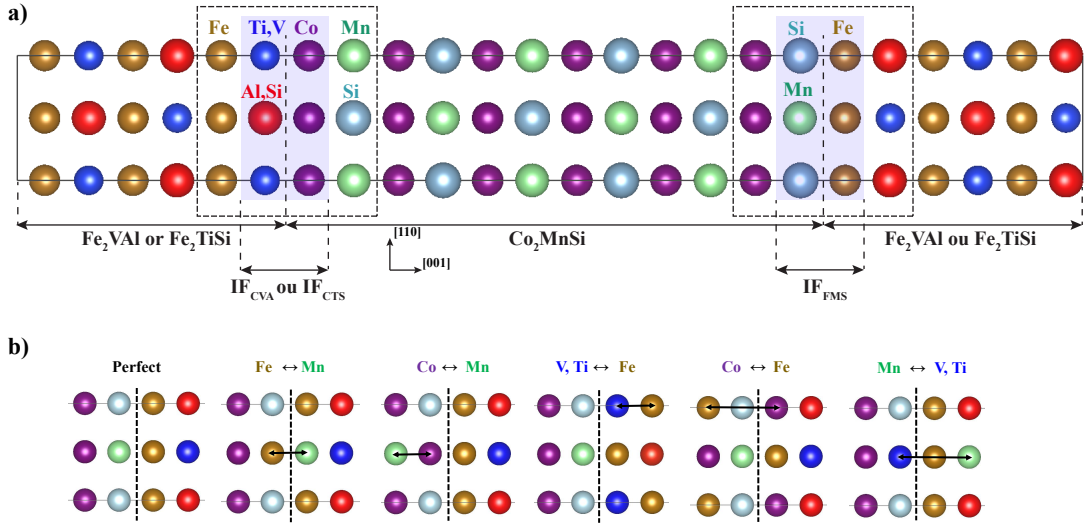
- l'interface (a) est constituée d'un plan A ne contenant que la moitié des atomes de  $\text{Fe}_A$  normalement présents dans le cristal massif de magnétite, soit un seul atome dans notre cas ;
- l'interface (b) est terminée par un plan A identique à celui d'un cristal de magnétite parfait (soit un plan contenant deux atomes de Fe) ;
- et enfin, pour l'interface (c), aucun  $\text{Fe}_A$  n'est présent entre le plan B et le premier plan de MgO.

Afin de conserver la stœchiométrie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nous avons utilisé une structure symétrique comportant deux interfaces (a), et une structure asymétrique formée d'une interface (b) et d'une interface (c).

## Alliages d'Heusler (Section 2.2)

Le paramètre d'amortissement de Gilbert  $\alpha_G$  et les structures électroniques des *alliages désordonnés* ont été calculés *ab initio* à l'aide du code DFT SPR-KKR utilisé avec la version LSDA de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) conjuguée à l'approximation des sphères atomiques (ASA). Les calculs ont été réalisés en prenant en compte l'interaction spin-orbite de manière totalement relativiste. La partie irréductible de la première zone de Brillouin a été échantillonnée avec 3000 vecteurs  $\vec{k}$  pour le calcul auto-cohérent de la structure électronique. L'échantillonnage a été augmenté à 50 000 vecteurs  $\vec{k}$  pour le calcul de  $\alpha_G$ . Le  $l_{\max}$  de coupure a été fixé à 4. Les résultats présentés ont été obtenus avec le paramètre de maille expérimental ( $a_0^{\text{exp}} = 5,65\text{\AA}$  [Webster 71]) et calculé ( $a_0^{\text{DFT}} = 5,48\text{\AA}$ ). Le code utilisé a pour avantage - en plus de permettre un calcul de  $\alpha_G$  sans paramètre ajustable - de proposer une prise en compte d'un désordre parfait, sans utiliser de supercellule, *via* l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [Soven 67].

Les calculs sur les *interfaces* ont été réalisés avec le code Wien2k (après une première optimisation de la structure atomique à l'aide de VASP). Nous avons utilisé la fonctionnelle



**Figure A1.3** – a) Super-réseaux utilisés pour les calculs : deux structures asymétriques sont considérées, à savoir  $\text{Fe}_2\text{VAI}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  et  $\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ , et chacune possède deux interfaces différentes, nommées  $\text{IF}_{\text{CVA}}$  ou  $\text{IF}_{\text{CTS}}$  (gauche) et  $\text{IF}_{\text{FMS}}$  (droite). b) Interfaces de terminaison  $\text{Fe}_2//\text{MnSi}$  sans défaut (a) et en présence d'échanges d'atomes.

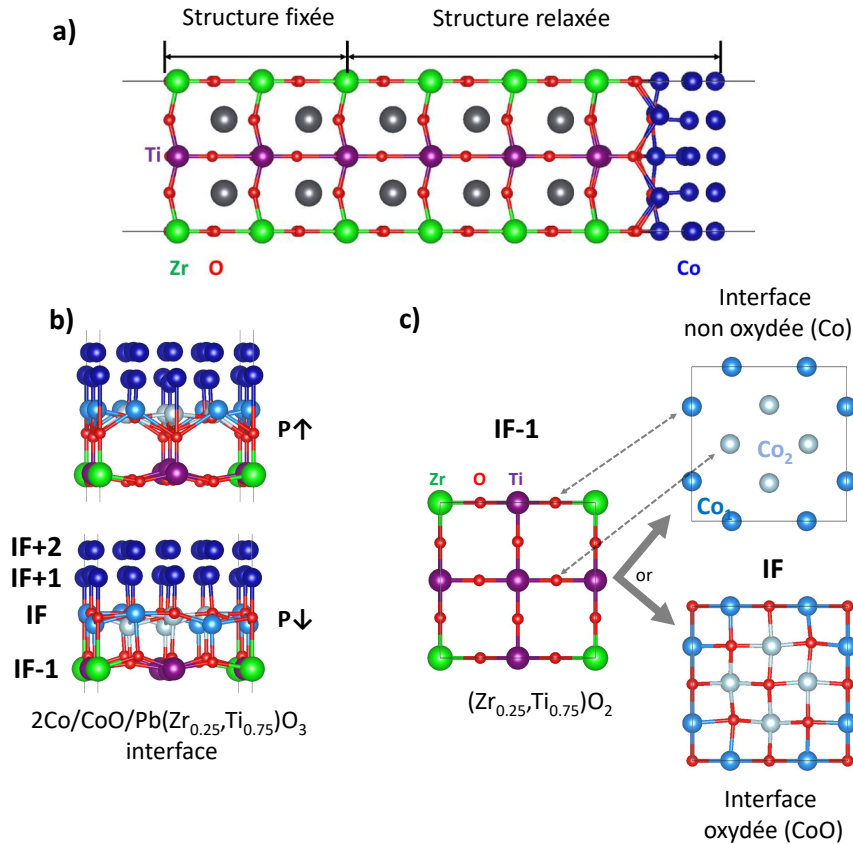
d'échange-corrélation GGA-PBE et le paramètre de convergence  $RK_{\text{max}}$  a été fixé à 7,0, avec tous les rayons atomiques à 2,0 bohr. u.a. The exchange and correlation energy functional was calculated with the generalized gradient approximation (GGA). La première zone de Brillouin a été échantillonnée avec un maillage de vecteurs  $\vec{k}$  de  $23 \times 23 \times 2$  (soit 156 vecteurs dans la 1ère zone irréductible et pour les interfaces parfaites). Comme montré dans la figure A1.3a, les hétérostructures sont décrites par des réseaux périodiques  $\text{Fe}_2\text{VAI}/\text{Co}_2\text{MnSi}(001)$  or  $\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}(001)$  contenant  $1 \times 1 \times 6$  u.c. de chaque matériau, soit au total 24 plans atomiques dans la direction  $[001]$  perpendiculaire à l'interface. Les paramètres de mailles dans les directions parallèles ont été fixés à la valeur calculée pour le cristal massif de CMS, *i.e.* 5,63 Å, tandis que le paramètre de maille hors-plan a été calculé à partir des hétérostructures. Chaque composé présent dans les structures étudiées est considéré comme stœchiométrique, ce qui impose d'utiliser des super-réseaux asymétriques avec deux interfaces non équivalentes. L'interface de terminaison  $\text{Fe}_2//\text{MnSi}$  ( $\text{IF}_{\text{FMS}}$ ) est commune aux deux hétérostructures envisagées. Pour discuter des effets des défauts à cette interface, nous avons échangé des atomes au voisinage de l'interface, comme représenté sur la figure A1.3b.

## Partie 3

### Co/PZT (Section 3.1.2)

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code VASP, en utilisant la méthode PAW, une énergie de coupure de 500 eV. L'énergie d'échange-corrélation a été approximée suivant la fonctionnelle GGA-PBE. Un maillage de la première zone de Brillouin de  $8 \times 8 \times 1$  a été utilisé pour l'optimisation des structures atomiques, ainsi qu'un maillage plus dense ( $13 \times 13 \times 1$ ), pour les calculs de DOS et d'anisotropies magnéto-cristallines.

La structure atomique (figure A1.4) est modélisée en utilisant une maille asymétrique  $2 \times 2 \times 5$ , 5 dont les terminaisons d'interface et de surface sont de formule  $\text{ZrTi}_3\text{O}_8$ . Les atomes de (Zr,Ti) ont été homogènement répartis dans chaque plan de  $\text{ZrTi}_3\text{O}_8$ , afin de conserver le maximum de symétries et de garantir les temps de calculs les plus faibles possibles. Un paramètre de maille calculé de 3,909 Å a été utilisé pour les directions latérales du système. Sur les onze



**Figure A1.4** – a) b) La polarisation électrique est orientée perpendiculairement à l’interface, soit suivant la direction [001]. Elle est considérée dans un état  $\uparrow$  lorsque les cations de Zr et Ti sont plus proches de l’interface que les atomes d’oxygène situés dans le même plan atomique (et inversement pour l’état  $\downarrow$ ). c)

plans atomiques, les coordonnées des atomes des cinq plans les plus éloignés de l’interface ont été figées afin de conserver une polarisation électrique égale à celle du cristal massif ; les coordonnées des atomes plans les plus proches de l’interface ont été optimisées, comme cela est montré sur la figure A1.4a.

Les atomes de Co d’interface ont été placés au dessus des atomes d’O (figure A1.4), considérant que cette position a été plusieurs fois prédites comme étant la plus stable dans la littérature [Oleinik 01]. Les autres atomes de Co ont été distribués suivant un réseau fcc. L’interface oxydée a été modélisée en remplaçant la couche de Co d’interface par une couche de CoO, dont les atomes d’O ont été intercalés entre les atomes de Co, suivant un réseau fcc. Etant donné la distribution ordonnée des atomes de Zr et de Ti, il est alors possible de définir deux types d’atomes de Co à l’interface (IF), en fonction de leur environnement chimique proche : les atomes  $\text{Co}_1$  sont situés au dessus d’atomes d’oxygène liés à un atome de Ti et un atome de Zr, tandis que les atomes  $\text{Co}_2$  sont au dessus d’atomes d’oxygène liés à deux atomes de Ti. La plupart des résultats sont donnés moyennés dans les plans atomiques de direction (001).

La MCAE est calculée en effectuant une différence des énergies totales calculées pour différentes orientations de l’aimantation :  $\text{MCAE} = E_{\perp} - E_{\parallel}$ , où  $E_{\perp}$  et  $E_{\parallel}$  correspondent aux énergies calculées pour une aimantation dans le plan de la couche ou perpendiculaire au plan, soit de direction [001]. L’énergie totale a été calculée après ajout de l’interaction spin-orbite de manière non-autocohérente [Steiner 16], conformément à l’application du théorème de Force. Pour les directions dans le plan ( $\parallel$ ), des calculs ont été effectués en orientant l’aimantation dans

les directions [100] et [110]. Des variations maximales de l'ordre de  $0.35 \text{ mJ.m}^{-2}$  entre ces deux directions ont été calculées pour de faibles épaisseurs de Co et une polarisation  $P\downarrow$ , en raison des distorsions du réseau dépendantes de la distribution de cation. Ces différences disparaissent lorsque l'épaisseur de Co est supérieure à 2 MLs ; on a alors un comportement quasi-isotrope dans le plan de la couche. Un comportement quasi-isotrope de la direction d'aimantation dans le plan est également trouvé pour une polarisation  $P\uparrow$ , quelque soit l'épaisseur de la couche de Co.

Le caractère isotrope de certaines propriétés d'interface (MCAE, distorsions du réseau atomique) semble indiquer que la méthode de calcul choisie peut être considérée comme pertinente pour une étude de propriétés locales et une épaisseur de couche d'au moins 2 MLs ; pour une épaisseur de couche inférieure, les moyennes par plan atomique doivent être prises avec plus de précaution. Le choix de distribuer de manière régulière les atomes de Zr et de Ti dans chaque plan (001) de PZT peut affecter les résultats en modifiant artificiellement la polarisation électrique sur l'ensemble de la couche. Nos résultats peuvent finalement être comparés avec ceux de Borisov, *et al.* [Borisov 14], qui ont étudié le MEC à l'interface Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> en utilisant plusieurs modèles de structure :

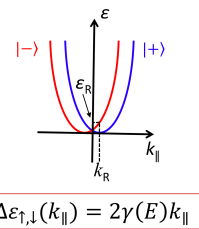
1. avec une substitution de tous les atomes de Ti du plan atomique proche de l'interface (IF-1) par des atomes de Zr,
2. avec une substitution de tous les atomes de Ti d'un plan atomique éloigné de l'interface (IF-3) par des atomes de Zr,
3. avec une substitution de 25 % des atomes de Ti du plan atomique proche de l'interface (IF-1) par des atomes de Zr,
4. sans substitution, en d'autres termes, en considérant le composé PbTiO<sub>3</sub>.

Parmi les principales conclusions de ce travail, nous pouvons noter que les auteurs ont calculé une augmentation de la différence de coordonnée entre cation et anion  $\Delta z[001]$  lorsque un cation de Zr remplace un cation de Ti, ce qui augmente en moyenne de 56 %  $\Delta z$  dans le cas du modèle 3. Le MEC calculé possède une valeur comprise entre 6,6 (modèle 2) et 7,7  $\text{G.cm}^2.\text{V}^{-1}$  (modèle 1) suivant le modèle considéré.

### PbTiO<sub>3</sub> (Section 3.2.2)

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code VASP avec les pseudopotentiels PAW Pb(5d,6s,6p), Ti(3s,3p,3d) et O(2s,2p). L'énergie de coupure a été fixée à 500 eV et l'énergie d'échange et de corrélation a été calculée dans l'approximation PBEsol. L'interaction spin-orbite, telle qu'implémentée dans VASP [Steiner 16], a été introduite dans le calcul de manière auto-cohérente.

Les coefficients linéaires de Rashba peuvent être obtenus grâce à la formule  $\gamma = \frac{2\varepsilon_R}{k_R}$ , avec  $k_R$  la norme du vecteur d'onde correspondant au minimum de la bande considérée par rapport au point de haute symétrie le plus proche, et  $\varepsilon_R$  la différence d'énergie entre cet extremum et l'énergie de la bande à ce même point de haute symétrie [Di Sante 13, da Silveira 16]. Cette méthode ne peut être utilisée qu'en considérant un effet Rashba linéaire. Une autre méthode, plus directe et valide quelque soit l'ordre de la variation en  $k$ , consiste à ajuster la courbe à l'aide d'une régression polynomiale effectuée au voisinage du point de haute symétrie ; nous avons utilisé cette méthode pour calculer les différents coefficients spin-orbite  $\gamma$ ,  $\gamma'$  et  $\gamma''$ , avec 50-70 vecteurs  $\vec{k}$  et une norme maximale de  $\vec{k}$  de  $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figure A1.5** – Représentation schématique de deux bandes Rashba paraboliques.

**LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (Section 3.2.3)**

Les calculs ont été réalisés avec le code Wien2k dans l'approximation GGA-PBE+ $U$  ( $U_{\text{eff}} = 5$  et  $7$  eV, respectivement pour les orbitales 3d des atomes de Ti et 4f pour les orbitales 4f des atomes de La). Nous avons utilisé une supercellule de dimension latérale  $c(2 \times 2)$  avec un paramètre de maille dans le plan de  $3,92 \text{ \AA}$  et 2 atomes de Ti non équivalents par plan atomique (001). L'hétérostructure présente un empilement LTO(3 MLs)/STO(1.5 MLs)/LTO(3 MLs) suivant la direction [001].

**Partie 4****LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (Section 4.1.1)**

Les calculs ont été réalisés avec le code VASP, dans l'approximation GGA-PBE, avec une énergie de coupure de 500 eV et en utilisant une grille Monkhorst-Pack  $6 \times 6 \times 1$  pour optimiser la structure atomique. La géométrie de l'hétérostructure a été choisie symétrique avec 2 interfaces de type  $n$  identiques, 2 couches de LAO d'épaisseurs 5 u.c., séparées par une couche de 20,5 u.c. de STO. Le paramètre de maille dans le plan a été fixé à la valeur expérimentale mesurée pour STO, à savoir  $3,905 \text{ \AA}$ . Il est possible d'appliquer un champ électrique pour ajuster la densité de charge à l'une des interfaces.

**LaAlO<sub>3</sub>/Sr(Ti,Ir)O<sub>3</sub> (Section 4.1.2)**

Les calculs ont été effectués à l'aide du code VASP, avec une énergie de coupure de 500 eV et un échantillonnage de la 1ère zone de Brillouin de  $10 \times 10 \times 10$ . Ces premiers calculs ont permis d'optimiser la structure atomique en présence d'une impureté d'Ir introduite dans une maille  $3 \times 3 \times 3$  de STO ou LAO, ce qui correspond à un taux de 3.7 %. Les spectres EELS au seuil K de l'oxygène ont ensuite été calculés en utilisant le module TELNES3 implémenté dans Wien2k. Nous avons enlevé un électron des états de cœur 1s et rajouté une charge en fond pour simuler l'effet trou de cœur. Différents spectres ont été calculés pour des atomes d'oxygène plus ou moins éloignés de l'impureté ; ces spectres ont ensuite été moyennés pour une comparaison avec les mesures expérimentales.

**M/LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (Section 4.1.3)**

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code Wien2k dans l'approximation GGA-PBE. Nous avons utilisé des hétérostructures symétriques  $nM/m\text{LAO}/l\text{STO}(001)$  (où  $l, m, n$  désignent le nombre de monocouches atomiques de chaque composé et M est un métal) en fixant le paramètre de maille dans le plan à  $3,92 \text{ \AA}$ .

**CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Section 4.1.4)**

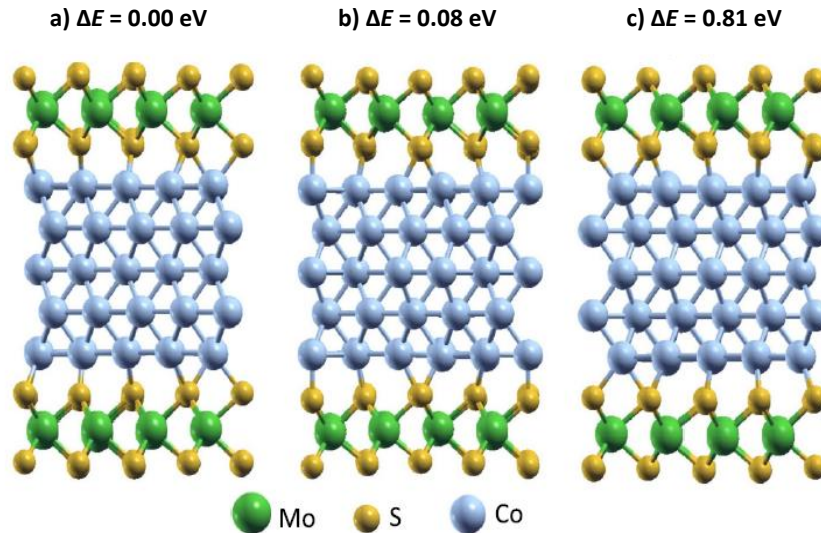
Les calculs ont été réalisés avec le code Wien2k, dans l'approximation GGA+ $U$ , pour laquelle la correction dépendant de  $U_{\text{eff}} = U - J = 3,94$  eV a été appliquée aux électrons d des atomes de Fe et de Co. Le produit  $RK_{\text{max}}$  a été fixé à 7,0 et la première zone irréductible de Brillouin a été échantillonnée par 20 points  $\vec{k}$ . Les super-réseaux CFO/MAO(001) ont pour paramètre dans le plan celui calculé pour MAO, soit  $8,18 \text{ \AA}$  (le paramètre expérimental étant de  $8,08 \text{ \AA}$ ).

## Co/MoS<sub>2</sub> (Section 4.2)

Les calculs ont été réalisés avec le code Wien2k et en utilisant l'approximation GGA-PBE. Le paramètre de convergence  $R_{\min}K_{\max}$  a été fixé à 6,0 ( $R_{\min} = 1,8$  bohr). La première zone irréductible de Brillouin a été échantillonnée avec 24 vecteurs  $\vec{k}$  non équivalents.

Pour la structure atomique, nous avons utilisé une couche de Co(hcp)(0001) d'une épaisseur de 5 MLs. Afin de limiter le désaccord paramétrique entre Co et MoS<sub>2</sub>, nous avons modélisé les interfaces en associant des super-réseaux de dimensions latérales  $4 \times 4$  et  $5 \times 5$ , respectivement pour MoS<sub>2</sub> et Co; pour une telle structure, le désaccord paramétrique global n'est alors que de 0,7 %. Nous avons finalement contraint la structure en utilisant le paramètre de maille calculé pour MoS<sub>2</sub> ( $a = 3,19$  Å). La comparaison de nos résultats avec ceux présents dans la littérature est complexe du fait de la variété des structures utilisées pour les calculs. Dolui, *et al.* [Dolui 14], ont étudié des TMJs Fe/MoS<sub>2</sub>/Fe et ont effectivement trouvé que la couche de MoS<sub>2</sub> devenait conductrice lorsque son épaisseur n'est que d'un ou 2 MLs. Chen, *et al.* [Chen 13a], ont étudié l'interface Co/MoS<sub>2</sub> mais en utilisant une couche de Co de seulement 2 MLs. Finalement, Yin, *et al.* [Yin 15] ont étudié différentes interfaces entre MoS<sub>2</sub> et Co, Fe ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; leurs calculs ont été effectués avec des hétérostructures dont les dimensions latérales sont inférieures aux nôtres, ce qui implique une moins bonne commensurabilité entre le métal et MoS<sub>2</sub>. En choisissant une structure suffisamment grande, nous avons espéré nous rapprocher au mieux d'un système réel, au détriment de temps de calculs plus élevés.

Du fait de la différence de périodicité pour les deux matériaux à l'interface, plusieurs arrangements atomiques ont dû être testés afin de trouver le plus stable (voir figure A1.6) : a) 1 atome de S à l'interface est situé initialement au dessus d'un site vacant pour la structure fcc du Co, b) 1 atome de S est situé au dessus d'un atome de Co, c) 1 atome de S est situé au dessus d'un site vacant pour la structure hcp du Co. Les résultats décrits dans le manuscrit sont donnés pour la structure d'interface a) qui est énergétiquement la plus stable.



**Figure A1.6** – Interfaces Co/MoS<sub>2</sub> envisagées pour les calculs. L'énergie totale et relative  $\Delta E$  de chacune de ces interfaces est donnée comme indicateur de la stabilité.



---

## *Annexe 2 : Contexte des études*

---

### Partie 2

L'ensemble des études présentées sur la **magnétite**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [Arras 10c, Arras 10b, Arras 12a, Arras 13] a été réalisé dans le cadre de ma thèse de doctorat [Arras 10a], que j'ai effectuée de 2007 à 2010 au CEMES, sous la direction de L. Calmels et B. Warot-Fonrose. Cette thèse avait bénéficié d'un financement ministériel MESR.

Les travaux théoriques sur les **alliages d'Heusler** [Pradines 17b] ont été effectués dans le cadre de la thèse de B. Pradines (2014-2017, Directeur : L. Calmels, Co-directeur : R. Arras, Financement MESR) [Pradines 17a]. Ils ont aussi fait l'objet d'une collaboration avec des expérimentateurs du groupe MEM (N. Biziere) [Abdallah 16].

### Partie 3

Les premiers calculs réalisés sur le MEC à l'interface  $\text{Co/Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3(001)$  ont été entrepris afin de compléter une étude expérimentale dans le cadre d'un projet porté par S. Cherifi-Hertel (IPCMS, Strasbourg) et collaborateurs [Vlašín 16]. Par la suite, ces calculs ont également été repris pour discuter de la localisation du MEC, en effectuant une comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude d'une spinterface  $\text{FePc/Co/PZT}$  [Studniarek 17], supervisée par M. Bowen. Les calculs ont finalement été étendus et approfondis afin de publier une étude théorique plus complète et auto-consistante [Arras 19a]. Actuellement, nous poursuivons notre collaboration avec S. Cherifi-Hertel et nos calculs devraient apporter un nouveau support à ses mesures (voir le projet de la partie 3).

J'ai effectué une mobilité pendant deux mois (février-mars 2019, Université of Arkansas, Fayetteville, Etats-Unis - financement de Mobilité NEXT), au cours de laquelle j'ai entamé une collaboration avec L. Bellaïche et son groupe (CCMP) sur l'étude des effets spin-orbite dans des matériaux ferroélectriques. Les premiers résultats que nous avons obtenus concernent la phase tétragonale de  $\text{PbTiO}_3$  [Arras 19b]. De nouvelles études sont encore en cours ou prévues pour la suite, et une partie d'entre elles sont effectuées par J. Gosteau, actuellement en thèse au CEMES (2018-2021, Directeur : R. Arras).

Le projet proposé concernant l'étude de la formation des barrières Schottky et de l'effet des lacunes d'oxygène à l'interface  $\text{Fe/STO}$  vient de démarrer, en collaboration avec P. Schieffer. Ces calculs ont pour but premier de vérifier des hypothèses proposées dans la publication expérimentale publiée par P. Catrou, *et al.* [Catrou 18].

Un financement ANR (Agence Nationale pour la Recherche) a été accepté (2020-2024) pour l'étude des mécanismes de conduction qui apparaissent dans  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  déposé sur  $\text{BaTiO}_3$ .

Ce projet, porté par [A. Barbier](#) (SPEC, CEA-Saclay), fera suite à des résultats expérimentaux préliminaires déjà publiés [[Aghavnian 16](#)]. Il réunira 3 partenaires (SPEC, Synchrotron Soleil, CEMES) et nous serons en charge de la partie liée aux calculs numériques, pour laquelle nous envisageons de recruter un doctorant.

Vu sous un angle assez différent, l'étude des propriétés multiferroïques et magnétoélectriques d'interfaces spinelle/pérovskite telles que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  faisait initialement partie de mon projet de recrutement en tant que chargé de recherche au CNRS.

## Partie 4

L'étude présentée dans la section [4.1.1](#) a été réalisée dans le cadre du projet [NEXT ELICO](#) (*Gaz d'électron à l'interface entre deux oxydes complexes*), coordonné par W. Escoffier et faisant l'objet d'une collaboration entre le LNCMI pour les mesures de transport (Km Rubi, M. Goiran, [W. Escoffier](#)), le CEMES pour la caractérisation structurale (R. Serra, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck) des échantillons réalisés à la NUS ([Ariando](#)). La partie théorique a été assurée au CEMES (J. Gosteau (stage M2), R. Arras).

Dans le cadre de la thèse de Mihee Lee [[Lee 18b](#)] réalisée en co-tutelle entre le CEMES (sous la direction de M.-J. Casanove) et le *Nara Institute of Science and Technology* (H. Daimon), l'influence d'atomes d'iridium ajoutés comme dopants à l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  a été étudiée expérimentalement [[Lee 17b](#),[Lee 18c](#)]. La croissance d'échantillons et des premières mesures de transport ont été réalisées au Japon ([M. Lippmaa](#), *Institute for Solid State Physics, University of Tokyo*), tandis que l'aspect théorique (R. Arras), et la caractérisation par microscopie électronique (B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M.-J. Casanove) ont été développés au CEMES et à l'[institut de microcaractérisation Castaing](#).

L'étude des contacts métalliques sur les propriétés électroniques à l'interface  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  [[Arras 12b](#),[Pentcheva 12](#)] a été réalisée durant une année de stage post-doctoral effectué dans le groupe de R. Pentcheva, basé au département des sciences de la Terre et de l'environnement et associé au centre de nanoscience, à l'université Ludwig-Maximilians de Munich. Le projet de recherche était également effectué dans le cadre du réseau DFG SFB/[TRR80 - From electronic correlations to functionality](#) (project C3).

Les calculs sur l'interface  $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [[Veit 18](#),[Veit 19](#)], présentés dans la partie 3, avaient également été démarrés durant cette année de post-doctorat, et continués par la suite. Ils ont ensuite été utilisés pour compléter une étude expérimentale réalisée dans le groupe du [Y. Suzuki](#) (Stanford, Etats-Unis).

L'étude théorique des interfaces spinelle/spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [[Arras 14](#)] a été réalisée quelques temps après mon recrutement au CNRS, en collaboration avec L. Calmels (CEMES). Dans l'optique d'un projet plus étendu, comprenant une partie de vérification et de mise en pratique expérimentale, une demande de financement (infructueuse) a été soumise pendant plusieurs années auprès de l'ANR. Le projet devait réunir 4 partenaires (CEMES pour la partie théorique, SPEC, Synchrotron Soleil et IMPMC).

L'étude des interfaces métal magnétique/TMDC [[Garandel 17b](#)] a démarré avec la thèse de doctorat de T. Garandel [[Garandel 17a](#)] (2014-2017, Directeurs : L. Calmels (CEMES) et P. Renucci (LPCNO), financement région Midi-Pyrénées). Ce sujet a permis d'établir une collaboration expérience-théorie, qui continue toujours actuellement : [ELESiHS - ELectronic structure and electrical spin injection in ferromagnetic metal/oxide/semiconductor hybrid systems](#) (2015-2018, Porteur : P. Renucci), [METCO : Atomic-scale study of metallic contacts on transition metal dichalcogenide single layers](#) (2017-2019, Porteur : R. Coratger), [SIZMO2D - Injection/detection](#)

de spin à champ magnétique nul dans des dispositifs spinoptroniques à base de semiconducteurs 2D (2019-2023, Porteur : P. Renucci).

## Autres études non décrites dans le manuscrit

Pour garder une cohérence et une certaine fluidité dans l'écriture de ce manuscrit, un certain nombre d'études et de collaborations n'ont pas été mentionnées.

De 2014 à 2017, j'ai effectué une série de calculs afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de solutions solides  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ , dans le cadre d'une collaboration avec C. Tenailleau de l'équipe Oxyde à valence mixte du CIRIMAT. Les résultats publiés [Ar-ras 16] peuvent également être consultés dans le chapitre 3 du manuscrit de thèse de T. L. Le [Le 16] (2013-2016, Directeurs : S. Guillemet-Fritsch et C. Tenailleau).

Une contribution mineure a été apportée aux développements EMCD réalisés pendant la thèse de X. Fu [Fu 16a] grâce au calcul direct de moments magnétiques de spin et orbitaux dans  $\text{MnAs}$  et  $\text{DyFe}_2$  [Fu 15, Fu 16c, Fu 16b].

En 2014, j'ai contribué à une étude sur des couches minces de manganites  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$  [Marín 15]. Ce travail a été réalisé en collaboration avec des équipes de l'université de Saragosse et dans le cadre du laboratoire international associé de microscopie électronique (Transpyrenean Associated Laboratory for Electron Microscopy (TALEM)). Les résultats expérimentaux ont mis en évidence la ségrégation entre deux états magnétiques au sein d'une même couche : une couche magnétique morte (associée d'après les calculs à un état antiferromagnétique) se forme ainsi en surface de la couche ferromagnétique de  $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ , en raison d'une variation de l'état tétragonal associé à la contrainte.

---

## *Annexe 3 : Curriculum vitæ*

---

**Last/First Name : Arras Rémi**

Professional address :

29, Rue Jeanne Marvig, BP 94347  
31055 Toulouse Cedex 4, France

Tel. : (+33)(0)562257856

E-mail : [arras@cemes.fr](mailto:arras@cemes.fr)

Personal address :

31 Chemin des Maraîchers, Appt 48  
31400 Toulouse

(+33)(0)679745043

[remi.arras@wanadoo.fr](mailto:remi.arras@wanadoo.fr)

Born in 1984

French nationality

**Research interests :** Electronic structure calculations of **complex transition-metal oxides and their interfaces** (two-dimensional electron gas systems, (extrinsic) multiferroics, magnetic oxides for spintronic applications...).

**Current position (since 2011) :** **Permanent researcher (CRCN)** at the Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES, CNRS, UPR 8011, Toulouse)

---

### **Education & previous jobs**

---

**2019 :** Invited scientist during 2 months (February-March) in the CCMP group of L. Bellaïche of the University of Arkansas (Fayetteville, USA).

**2010–2011** : Postdoctoral position, Calculations of electronic and magnetic properties at the interface between complex oxides, in the department of geo- and environmental studies, section crystallography, of the Ludwig-Maximilians-Universität (Munich, Germany).

**2007–2010** : Ph.D thesis ("allocataire de recherche"), *Electronic structure near structural defects in magnetite and at the  $Fe_3O_4$  / $MgO(001)$  interfaces* at the CEMES-CNRS laboratory (Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, France). The defense of this thesis has occurred the 9th of september.

**2005–2007** : Postgraduate degree in fundamental physics and nanophysics (Master "3N", Université Paul Sabatier / Université de Toulouse)

**2002–2005** : Bachelor's degree in fundamental physics (Université Paul Sabatier / Université de Toulouse)

---

## Research supervision & Teaching

---

- **Ph. D. Theses** :

**2018–2021** : Supervision of the Ph.D. thesis of Julien Gosteau, *Spin-orbit effects in oxides and their interfaces*, CEMES-CNRS, Université de Toulouse.

**2014–2017** : Co-supervision of the Ph.D. thesis of Barthélémy Pradines (Supervisor : L. Calmels), *Electronic structure and static and dynamic properties of partly disordered bulk Heusler alloys and all-Heusler heterostructures*, Defense : November, 3<sup>rd</sup> 2017, CEMES-CNRS, Université de Toulouse.

**Non-official supervising** : I also participated actively to the Ph.D. works of

**2016–2018** : Mihee Lee, *Atomic and electronic structure at transition metal doped  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interface*, CEMES, Université de Toulouse and NAIST (Japan)

**2014–2017** : Thomas Garandel, *Electronic structure of the  $Co(0001)/MoS_2$  and  $Ni(111)/WSe_2$  interfaces for spin injection in a two-dimensional semiconductor*, CEMES et LPCNO, Université de Toulouse

**2013–2016** : Thi Ly Le, *Preparation of transition metal oxide thin films used as solar absorbers*, CIRIMAT, Université de Toulouse

**2013–2016** : Xiaoxiao Fu, *Local magnetic properties of devices measured by transmission electron microscopy*, CEMES, Université de Toulouse

- **Internships** :

**2019** : Supervision of the Master (2<sup>nd</sup> year) internship (6 months) of P. Marcon, *Numerical calculations of the electronic structure of 2D-semiconductors-based heterostructures*, CEMES-CNRS, Université de Toulouse.

**2019** : Supervision of the Bachelor (3<sup>rd</sup> year) internship (4 months) of P. Denat, CEMES-CNRS, Université de Toulouse.

**2018** : Supervision of the Master (2<sup>nd</sup> year) internship (5 months) of Julien Gosteau, *Numerical calculations of the electronic structure at the conductive interface LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>*, CEMES-CNRS, Université de Toulouse.

**2017** : Supervision of the Master (1<sup>st</sup> year) internship (2 months) of Julien Gosteau, *Ab initio calculations of structural, electronic and magnetic properties of spinel oxides M<sub>0.5</sub>Co<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)*, CEMES-CNRS, Université de Toulouse.

- **Teaching** :

**2007-2010** : 64h (Tutorials) or 96h (Practical work) per year during the Ph. D thesis ("Monitorat") : General tutorials (physics, chemistry, mathematics) for helping students to succeed in their first year of Bachelor Practical works : Optics (L1, L2, L3), Electrocinetics (L1, L2), General physics (L2),...

- **Jury** :

**2018** : Referee of Master internship (theoretical chemistry) of S. Sarr.

**2017** : Referee of Master internship (theoretical chemistry) of M.-A Bouammali.

- **Scientific-event organization** :

Member of the organization committee of the French Magnetism and Magnetic materials meeting "Colloque Louis Néel", May 14-17<sup>th</sup> 2019, Toulouse, France

---

## List of publications

---

- **Regular peer-reviewed journals** :

1. Km Rubi, J. Gosteau, R. Serra, K. Han, S. Zeng, Z. Huang, B. Warot-Fonrose, R. Arras, E. Snoeck, Ariando, M. Goiran, and Walter Escoffier, *Aperiodic quantum oscillations in the two-dimensional electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*, , Y. Yang, and L. Bellaiche, *Rashba-like spin-orbit and strain effects in tetragonal PbTiO<sub>3</sub>*, [Npj Quantum Mater.](#) **5**, 9 (2020).
2. R. Arras, J. Gosteau, H. J. Zhao, C. Paillard, Y. Yang, and L. Bellaiche, *Rashba-like spin-orbit and strain effects in tetragonal PbTiO<sub>3</sub>*, [Phys. Rev. B](#) **100**, 174415 (2019).
3. R. Arras and S. Cherifi-Hertel, *Polarization control of the interface ferromagnetic to anti-ferromagnetic phase transition in Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>*, [ACS Appl. Mater. Interfaces](#) **11**, 34399 (2019).
4. M. J. Veit, M. K. Chan, B. J. Ramshaw, R. Arras, R. Pentcheva, and Y. Suzuki, *Three-dimensional character of the Fermi surface in ultrathin LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures*, [Phys. Rev. B](#) **99**, 115126 (2019).

5. M. J. Veit, R. Arras, B. J. Ramshaw, R. Pentcheva, and Y. Suzuki, *Nonzero Berry phase in quantum oscillations from giant Rashba-type spin splitting in LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures*, [Nature Commun. \*\*9\*\*, 1458 \(2018\)](#).
6. M. Lee, R. Arras, R. Takahashi, B. Warot-Fonrose, H. Daimon, M.-J. Casanove, et M. Lippmaa, *Noble metal nanocluster formation in epitaxial perovskite thin films*, [ACS Omega \*\*3\*\*, 2169 \(2018\)](#).
7. M. Studniarek, S. Cherifi-Hertel, E. Urbain, U. Halisdemir, R. Arras, B. Taudul, F. Schleicher, M. Hervé, Ch.-H. Lambert, A. Hamadeh, L. Joly, F. Scheurer, G. Schmerber, V. Da Costa, B. Warot-Fonrose, C. Marcelot, O. Mauguin, L. Largeau, F. Leduc, F. Choueikani, E. Otero, W. Wulfhchel, J. Arabski, Ph. Ohresser, W. Weber, E. Beaurepaire, S. Boukari, et M. Bowen, *Modulating the ferromagnet/molecule spin hybridization using an artificial magnetoelectric*, [Adv. Funct. Mater. \*\*27\*\*, 1700259 \(2017\)](#).
8. B. Pradines, R. Arras, I. Abdallah, N. Biziere, and L. Calmels, *First-principles calculation of the effects of partial alloy disorder on the static and dynamic magnetic properties of Co<sub>2</sub>MnSi*, [Phys. Rev. B \*\*95\*\*, 094425 \(2017\)](#).
9. T. Garandel, R. Arras, X. Marie, P. Renucci, et L. Calmels, *Electronic structure of the Co(0001)/MoS<sub>2</sub> interface and its possible use for electrical spin injection in a single MoS<sub>2</sub> layer*, [Phys. Rev. B \*\*95\*\*, 075402 \(2017\)](#).
10. M. Lee, R. Arras, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, and M.-J. Casanove, *Strain induced atomic structure at the Ir-doped LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*, [Phys. Chem. Chem. Phys. \*\*19\*\*, 28676 \(2017\)](#).
11. I. Abdallah, B. Pradines, N. Ratel-Ramond, G. BenAssayag, R. Arras, L. Calmels, J.-F. Bobo, E. Snoeck, and N. Biziere, *Evolution of magnetic properties and damping coefficient of Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloy with Mn/Si and Co/Mn atomic disorder*, [J. Phys. D \*\*50\*\*, 035003 \(2016\)](#).
12. X. Fu, B. Warot-Fonrose, R. Arras, K. Dumesnil, and V. Serin, *Quantitative moment study and coupling of 4f rare earth and 3d metal by transmitted electrons*, [Phys. Rev. B \*\*94\*\*, 140416 \(2016\)](#).
13. O. Vlašín, R. Jarrier, R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose, C. Marcelot, M. Jamet, Ph. Ohresser, F. Scheurer, R. Hertel, G. Herranz, and S. Cherifi-Hertel, *Interface Magnetoelectric Coupling in Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>*, [ACS Appl. Mater. Interfaces \*\*8\*\*, 7553 \(2016\)](#).
14. X. Fu, B. Warot-Fonrose, R. Arras, G. Seine, D. Demaille, M. Eddrief, V. Etgens, and V. Serin, *In situ observation of ferromagnetic order breaking in MnAs/GaAs(001) and magnetocrystalline anisotropy of  $\alpha$ -MnAs by electron magnetic chiral dichroism*, [Phys. Rev. B \*\*93\*\*, 104410 \(2016\)](#).
15. R. Arras, T. L. Le, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, and C. Tenaillieu, *First-principles electronic structure calculations for the whole spinel oxide solid solution range Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 3) and their comparison with experimental data*, [Phys. Chem. Chem. Phys. \*\*18\*\*, 26166 \(2016\)](#).
16. X. Fu, B. Warot-Fonrose, R. Arras, D. Demaille, M. Eddrief, V. Etgens, and V. Serin, *Energy-loss magnetic chiral dichroism study of epitaxial MnAs film on GaAs(001)*, [Appl. Phys. Lett. \*\*107\*\*, 062402 \(2015\)](#).
17. L. Marín, L. A. Rodríguez, C. Magén, E. Snoeck, R. Arras, I. Lucas, L. Morellón, P. A. Algarabel, J. M. De Teresa, and M. R. Ibarra, *Observation of the Strain Induced Magnetic Phase Segregation in Manganite Thin Films*, [Nano Lett. \*\*15\*\*, 492 \(2015\)](#).
18. R. Arras and L. Calmels, *Fully spin-polarized two-dimensional electron gas at the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) polar interface*, [Phys. Rev. B \*\*90\*\*, 045411 \(2014\)](#).

19. R. Arras, B. Warot-Fonrose and L. Calmels, *Electronic structure near cationic defects in magnetite*, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 256002 (2013).
20. R. Pentcheva, R. Arras, K. Otte, V. G. Ruiz and W. E. Pickett, *Termination control of electronic phases in oxide thin films and interfaces :  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$* , *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 4904 (2012).
21. R. Arras, V. G. Ruiz, W. E. Pickett and R. Pentcheva, *Tuning the two-dimensional electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  interface by metallic contacts*, *Phys. Rev. B* **85**, 125404 (2012).
22. R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose, *Half-metallicity, magnetic moments, and gap states in oxygen-deficient magnetite for spintronic applications*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 032403 (2012).
23. R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose, *Electronic structure near an antiphase boundary in magnetite*, *Phys. Rev. B* **81**, 104422 (2010).

- Conference/Colloquium peer-reviewed journal :

24. B. Pradines, R. Arras, and L. Calmels, *An ab initio study of the effects of vacancies on the static and dynamic magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$* , *J. Phys.: Conf. Ser.* **903**, 012030 (2017).
25. T. Garandel, R. Arras, X. Marie, P. Renucci, and L. Calmels, *Charge transfer and magnetization of a  $\text{MoS}_2$  monolayer at the  $\text{Co}(0001)/\text{MoS}_2$  interface*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **903**, 012017 (2017).
26. T. Garandel, R. Arras, X. Marie, P. Renucci, and L. Calmels, *First principles investigation of the  $\text{Co}(0001)/\text{MoS}_2$  and  $\text{Ni}(111)/\text{WSe}_2$  interfaces for spin injection in a transition metal dichalcogenide monolayer*, *Spintronics X* **10357**, 103570P (2017).
27. B. Pradines, R. Arras, and L. Calmels, *First-principles calculation of the effects of tetragonal distortions on the Gilbert damping parameter of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$* , *AIP Advances* **7**, 056009 (2017).
28. R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose, *Interface states in the full-oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic tunnel junction*, *IEEE Transactions on Magnetics* **46**(6), 1730 (2010).
29. R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose, *Electronic structure and interface states at the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(100)$  interface*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 072008 (2010).
30. R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose, *Electronic structure near antiphase boundaries in magnetite*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 032004 (2010).

---

### Contributions to conferences & workshops

---

- J. Gosteau and R. Arras  
*Tuning the Rashba spin-orbit effect at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interface* "Les Toulousaines du Calcul Atomique et Moléculaire (TouCAM)" workshop, November 8-9<sup>th</sup> 2019, Toulouse, France  
**Oral**



- J. Gosteau and R. Arras  
*Tuning the Rashba spin-orbit effect at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface* French Magnetism and Magnetic materials meeting "Colloque Louis Néel", May 14-17<sup>th</sup> 2019, Toulouse, France  
**Poster**
- R. Arras, M. Lee, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, and M.-J. Casanove  
*Atomic and electronic structure of transition-metal doped LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces* European Materials Research Society (E-MRS) fall meeting, September 17-20<sup>th</sup> 2018, Warsaw, Poland  
**Oral**
- R. Arras, M. Lee, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, and M.-J. Casanove  
*Atomic and electronic structure of transition-metal doped LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces* European Materials Research Society (E-MRS) fall meeting, September 17-20<sup>th</sup> 2018, Warsaw, Poland  
**Oral**
- R. Arras, M. Lee, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, and M.-J. Casanove  
*Atomic and electronic structure of transition-metal doped LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces* "Journées de la matière condensée", August 27-31<sup>st</sup> 2018, Grenoble, France  
**Oral**
- R. Arras, M. Lee, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, and M.-J. Casanove  
*Strain induced atomic structure at the Ir-doped LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface* "GdR OXYFUN" meeting, March 20-23<sup>rd</sup> 2018, Piriac-sur-mer, France  
**Oral**
- R. Arras, T. L. Le, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour and C. Tenaillon *Electronic and magnetic properties of (Co,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel oxides* European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting, May 22-26<sup>th</sup> 2017, Strasbourg, France  
**Oral**
- R. Arras, R. Jarrier, F. Scheurer, Ph. Ohresser and S. Cherifi-Hertel  
*Magnetoelectric coupling at the Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001) interface* Intermag 2017, April 24-28<sup>th</sup> 2017, Dublin, Ireland  
**Oral**
- B. Pradines, R. Arras, and L. Calmels  
*First-principles investigation of the effects of alloy disorder and tetragonal distortion on the Gilbert damping parameter of Co<sub>2</sub>MnSi*  
61<sup>st</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), October 31<sup>st</sup> - November 4<sup>th</sup> 2016, New-Orleans, USA  
**Oral**
- B. Pradines, R. Arras, and L. Calmels  
*First-principles investigation of the effects of structural defects on the magnetic damping parameter of Co<sub>2</sub>MnSi*  
8<sup>th</sup> Joint European Magnetic Symposia (JEMS), August 21-26<sup>th</sup> 2016, Glasgow, United Kingdom  
**Oral**
- R. Arras and L. Calmels  
*Fully spin-polarized two-dimensional electron gas at the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) interface*

”Les Toulousaines du Calcul Atomique et Moléculaire (TouCAM)” workshop , 5-6 novembre 2015, Toulouse, France.

**Poster**

- B. Pradines, R. Arras and L. Calmels

*Electronic structure and magnetic properties of half-metallic Heusler alloys*

”Les Toulousaines du Calcul Atomique et Moléculaire (TouCAM)” workshop, 5-6 novembre 2015, Toulouse, France.

**Oral**

- T. Garandel, R. Arras, X. Marie, P. Renucci and L. Calmels

*Electronic structure of the Co(0001)MoS<sub>2</sub> interface from first-principles investigations*

”Les Toulousaines du Calcul Atomique et Moléculaire (TouCAM)” workshop, 5-6 novembre 2015, Toulouse, France.

**Oral**

- R. Arras and L. Calmels

*Spin-polarized two-dimensional electron gas at the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) interface*

South West symposium on Advanced Materials (SWAM), October 13-17<sup>th</sup> 2014, Toulouse, France

**Invited talk**

- R. Arras and L. Calmels

*Fully spin-polarized two-dimensional electron gas at the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) interface*

French meeting on oxides ”Journées Nationales 2014 du GDR OXYFUN”, June 29<sup>th</sup>-July 2<sup>nd</sup> 2014, Autrans, France

**Poster**

- R. Arras and L. Calmels

*Electronic structure and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multilayers : A first-principles study of strain and interface effects*

58th Annual Conference on MMM, November 4-8<sup>th</sup> 2013, Denver, USA

**Oral**

- R. Arras and L. Calmels

*Strain and interface effects in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based multilayers : A DFT+U study.*

”Modélisation des oxydes” workshop, September 16-17<sup>th</sup> 2013, Paris, France

**Oral**

- R. Arras and L. Calmels

*Strain and interface effects in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based multilayers : A DFT+U study.*

International School of Oxide Electronics 2013, September 2-14<sup>th</sup> 2013, Cargèse, France

**Poster**

- R. Arras, B. Warot-Fonrose and L. Calmels

*Influence of structural defects on the electronic structure and magnetic properties of half-metallic magnetite*

12<sup>th</sup> joint MMM-Intermag Conference, January 14-18<sup>th</sup> 2013, Chicago, USA

**Oral**

- R. Arras, V. G. Ruiz, W. E. Pickett and R. Pentcheva

*Tuning the two-dimensional electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) interface by metallic contacts*

Workshop ”Functionality from Heterostructures”, Workshop ”Functionality from Heterostructures”, October 10-12th 2011, Obergurgl, Austria

**Poster**

- R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose  
*Interface states in the full-oxide  $Fe_3O_4/MgO/Fe_3O_4$  magnetic tunnel junction*  
11th Joint Magnetism and Magnetic Materials - INTERMAG Conference, January 17-21<sup>st</sup>  
2010, Washington, USA  
**Oral**
- R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose  
*Electronic structure and interface states at the  $Fe_3O_4 / MgO(100)$  interfaces*  
International Conference on Magnetism (ICM), July 26-31<sup>st</sup> 2009, Karlsruhe, Germany  
**Poster**
- R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose  
*Electronic structure near antiphase boundaries and oxygen vacancies in magnetite ( $Fe_3O_4$ )*  
International Conference on Magnetism (ICM), July 26-31<sup>st</sup> 2009, Karlsruhe, Germany  
**Poster**
- R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose  
*Electronic structure of magnetic oxides*  
French DFT Meeting, February 3-6<sup>th</sup>, 2009, Dourdan, France  
**Poster**
- R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose  
*Electronic structure of magnetic oxides*  
French DFT Meeting on Nanostructures, December 16-18<sup>th</sup> 2008, Toulouse, France  
**Oral**
- R. Arras, L. Calmels and B. Warot-Fonrose  
*Electronic structure of magnetic oxides*  
French Magnetism and Magnetic materials meeting "Colloque Néel", October 1-3<sup>rd</sup> 2008,  
Grande-Motte, France  
**Poster**

---

## Seminars

---

- R. Arras  
*Electronic structure of transition-metal oxide-based interfaces* (poster)  
February 2019, group meetic of the CCMP group, Fayetteville, Arkansas, USA
- R. Arras, V. G. Ruiz López, W. E. Pickett and R. Pentcheva  
*Tuning the properties of the 2DEG at the  $LaAlO_3/SrTiO_3(001)$  interface by metallic contacts* (poster)  
May 2011, Transregio (TR) 80 Meeting, Freising, Germany
- R. Arras  
*Electronic structure of magnetite : influence of structural defects and interfaces*  
October 2010, Department of Earth and Environmental sciences, Ludwig-Maximilians-  
Universität, Munich, Germany
- R. Arras  
*Electronic structure of magnetite : influence of structural defects and interfaces*  
June 2010, Institute of Physics, Cukrovarnicka 10, Prague, Czech Republic

---

# Bibliographie

---

- [Abdallah 16] I. Abdallah, B. Pradines, N. Ratel-Ramond, G. BenAssayag, R. Arras, L. Calmels, J.-F. Bobo, E. Snoeck & N. Biziere. *Evolution of magnetic properties and damping coefficient of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Heusler alloy with Mn/Si and Co/Mn atomic disorder*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 50, page 035003, 2016.
- [Adamo 99] C. Adamo & V. Barone. *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model*. J. Chem. Phys., vol. 110, page 6158, 1999.
- [Aghavnian 16] T. Aghavnian. *Couplages magnéto-électriques dans le système multiferroïque artificiel :  $\text{BaTiO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$* . PhD thesis, Université Paris-Sud / Paris-Saclay, 2016.
- [Aizu 70] K. Aizu. *Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals*. Phys. Rev. B, vol. 2, page 754, 1970.
- [Anderson 50] P. W. Anderson. *Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction*. Phys. Rev., vol. 79, page 350, 1950.
- [Anderson 56] P. W. Anderson. *Ordering and antiferromagnetism in ferrites*. Phys. Rev., vol. 102, page 1008, 1956.
- [Andrieu 16] S. Andrieu, A. Négache, T. Hauet, T. Devolder, A. Hallal, M. Chshiev, A. M. Bataille, P. Le Fèvre & F. Bertran. *Direct evidence for minority spin gap in the  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Heusler compound*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 094417, 2016.
- [Anisimov 93] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk & G. A. Sawatzky. *Density-functional theory and NiO photoemission spectra*. Phys. Rev. B, vol. 48, page 16929, 1993.
- [Annadi 13] 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  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  (110) interface*. Nature Commun., vol. 4, page 1838, 2013.
- [Aoshima 03] K.-I. Aoshima & S. X. Wang.  *$\text{Fe}_3\text{O}_4$  and its magnetic tunneling junctions grown by ion beam deposition*. J. Appl. Phys., vol. 93, page 7954, 2003.
- [Apalkov 16] D. Apalkov, B. Dieny & J. M. Slaughter. *Magneto-resistive random access memory*. Proceedings of the IEEE, vol. 104, no. 10, page 1796, 2016.
- [Aragón 86] R. Aragón, R. J. Rasmussen, J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer & J. M. Honig. *Effect of stoichiometry changes on electrical properties of magnetite*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 54-57, page 1335, 1986.
- [Aragón 92] R. Aragón. *Magnetization and exchange in nonstoichiometric magnetite*. Phys. Rev. B, vol. 46, page 5328, 1992.
- [Aronov 89] A. G. Aronov & Y. Lyanda-Geller. JETP Lett., vol. 50, page 431, 1989.
- [Arora 05] S. K. Arora, R. G. S. Sofin & I. V. Shvets. *Magneto-resistance enhancement in epitaxial magnetite films grown on vicinal substrates*. Phys. Rev. B, vol. 72, page 134404, 2005.
- [Arora 08] S. K. Arora, Han-Chun Wu, R. J. Choudhary, I. V. Shvets, O. N. Mryasov, Hongzhi Yao & W. Y. Ching. *Giant magnetic moment in epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films on  $\text{MgO}(100)$* . Phys. Rev. B, vol. 77, page 134443, 2008.
- [Aroyo 06a] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato & H. Wondratschek. *Bilbao crystallographic server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups*. Acta Cryst. A, vol. 62, page 115, 2006.
- [Aroyo 06b] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, Kroumova E., Ivantchev S., Madariaga G., Kirov A. & Wondratschek H. *Bilbao crystallographic server : I. Databases and crystallographic computing programs*. Z. Krist., vol. 221, page 15, 2006.
- [Aroyo 11] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor & A. Kirov. *Crystallography online : Bilbao crystallographic server*. Bulg. Chem. Commun., vol. 43, page 183, 2011.
- [Arras 10a] R. Arras. *Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$* . PhD thesis, Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, 2010.
- [Arras 10b] R. Arras, L. Calmels & B. Warot-Fonrose. *Electronic structure near an antiphase boundary in magnetite*. Phys. Rev. B, vol. 81, page 104422, 2010.
- [Arras 10c] R. Arras, L. Calmels & B. Warot-Fonrose. *Interface states in the full-oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MgO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic tunnel junction*. IEEE Trans. Magn., vol. 46, page 1730, 2010.
- [Arras 12a] R. Arras, L. Calmels & B. Warot-Fonrose. *Half-metallicity, magnetic moments, and gap states in oxygen-deficient magnetite for spintronic applications*. Appl. Phys. Lett., vol. 100, page 032403, 2012.
- [Arras 12b] R. Arras, V. G. Ruiz, W. E. Pickett & R. Pentcheva. *Tuning the two-dimensional electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  interface by metallic contacts*. Phys. Rev. B, vol. 85, page 125404, 2012.
- [Arras 13] R. Arras, B. Warot-Fonrose & L. Calmels. *Electronic structure near cationic defects in magnetite*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 25, page 256002, 2013.
- [Arras 14] R. Arras & L. Calmels. *Fully spin-polarized two-dimensional electron gas at the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  polar interface*. Phys. Rev. B, vol. 90, page 045411, 2014.
- [Arras 16] R. Arras, T. L. Le, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour & C. Tenailleau. *First-principles electronic structure calculations for the whole spinel oxide solid solution range  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) and their comparison with experimental data*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 18, page 26166, 2016.
- [Arras 19a] R. Arras & S. Cherifi-Hertel. *Polarization control of the interface ferromagnetic to antiferromagnetic phase transition in  $\text{Co}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$* . ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 11, page 34399, 2019.
- [Arras 19b] R. Arras, J. Gosteau, H. J. Zhao, C. Paillard, Y. Yang & L. Bellaiche. *Rashba-like spin-orbit and strain effects in tetragonal  $\text{PbTiO}_3$* . Phys. Rev. B, vol. 100, page 174415, 2019.
- [Astrov 60] D. N. Astrov. *The magnetoelectric effect in antiferromagnetics*. Sov. Phys. JETP, vol. 11, page 708, 1960.
- [Autieri 19] C. Autieri, P. Barone, J. Sławińska & S. Picozzi. *Persistent spin helix in Rashba-Dresselhaus ferroelectric  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$* . Phys. Rev. Materials, vol. 3, page 084416, 2019.
- [Béa 06] H. Béa, M. Bibes, S. Cherifi, F. Nolting, B. Warot-Fonrose, S. Fusil, G. Herranz, C. Deranlot, E. Jacquet, K. Bouzehouane & A. Barthélémy. *Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  epitaxial thin films*. Appl. Phys. Lett., vol. 89, page 242114, 2006.
- [Baboux 13] F. Baboux. *Effets spin-orbite géants sur les modes collectifs de spin de puits quantiques*. PhD thesis, Université Paris VI, 2013.
- [Bahramy 11] M. S. Bahramy, R. Arita & N. Nagaosa. *Origin of giant bulk Rashba splitting : Application to  $\text{BiTeI}$* . Phys. Rev. B, vol. 84, page 041202, 2011.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Baibich 88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich & J. Chazelas. *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*. Phys. Rev. Lett., vol. 61, page 2472, 1988.
- [Bajorek 14] C. H. Bajorek. Magnetoresistive (MR) heads and the earliest MR head-based disk drives : Sawmill and corsair. 2014.
- [Balachandran 15] P. V. Balachandran & J. M. Rondinelli. *Massive band gap variation in layered oxides through cation ordering*. Nature Commun., vol. 6, page 6191, 2015.
- [Bandyopadhyay 20] S. Bandyopadhyay, A. Paul & I. Dasgupta. *Origin of Rashba-Dresselhaus effect in the ferroelectric nitride perovskite LaWN<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, vol. 101, page 014109, 2020.
- [Bareille 14] C. Bareille, F. Fortuna, T. C. Rödel, F. Bertran, M. Gabay, O. Hijano Cubelos, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, M. Bibes, A. Barthélémy, T. Maroutian, P. Lecoeur, M. J. Rozenberg & A. F. Santander-Syro. *Two-dimensional electron gas with six-fold symmetry at the (111) surface of KTaO<sub>3</sub>*. Sci. Rep., vol. 4, page 3586, 2014.
- [Bark 11] 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. Rzechowski & C. B. Eom. *Tailoring a two-dimensional electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) interface by epitaxial strain*. Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 108, page 4720, 2011.
- [Barth 32] Tom. F. W. Barth & E. Posnjak. *Spinel structures : with and without variate atom equipoints*. Z. Kristall., vol. 82, page 325, 1932.
- [Basletic 08] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carrétéro, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, É. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil & A. Barthélémy. *Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures*. Nature Mater., vol. 7, page 621, 2008.
- [Bataille 06] A. M. Bataille, L. Ponson, S. Gota, L. Barbier, D. Bonamy, M. Gautier-Soyer, C. Gatel & E. Snoeck. *Characterization of antiphase boundary network in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) epitaxial thin films : Effect on anomalous magnetic behavior*. Phys. Rev. B, vol. 74, page 155438, 2006.
- [Bataille 07] A. M. Bataille, R. Mattana, P. Seneor, A. Tagliaferri, S. Gota, K. Bouzehouane, C. Deranlot, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, C. de Nada?, N. B. Brookes, F. Petroff & M. Gautier-Soyer. *On the spin polarization at the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface probed by spin-resolved photoemission and spin-dependent tunneling*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 316, page e963, 2007.
- [Bednorz 86] J. G. Bednorz & K. A. Müller. *Possible high T<sub>C</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Z. Phys. B, vol. 64, page 189, 1986.
- [Behera 19] S. K. Behera, M. Bora, S. Paul C. & P. Deb. *Proximity effects in graphene and ferromagnetic CrBr<sub>3</sub> van der Waals heterostructures*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 21, page 25788, 2019.
- [Bernal-Villamil 15] I. Bernal-Villamil & S. Gallego. *Electronic phase transitions in ultrathin magnetite films*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 27, page 293202, 2015.
- [Bernevig 06] B. A. Bernevig, J. Orenstein & S.-C. Zhang. *Exact SU(2) symmetry and persistent spin helix in a spin-orbit coupled system*. Phys. Rev. Lett., vol. 97, page 236601, 2006.
- [Bert 11] 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 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. Nat. Phys., vol. 7, page 767, 2011.
- [Betancourt 17] J. Betancourt, T. R. Paudel, E. Y. Tsymbal & J. P. Velev. *Spin-polarized two-dimensional electron gas at GdTlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces : Insight from first-principles calculations*. Phys. Rev. B, vol. 96, page 045113, 2017.
- [Bhowal 19] S. Bhowal & S. Satpathy. *Electronic structure and anomalous Hall effect in the ferromagnetic 3d–5d superlattice SrMnO<sub>3</sub>/SrIrO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, vol. 99, page 245145, 2019.
- [Bi 10] F. Bi, D. F. Bogorin, C. Cen, C. W. Bark, J.-W. Park, C.-B. Eom & J. Levy. *“Water-cycle” mechanism for writing and erasing nanostructures at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. Appl. Phys. Lett., vol. 97, page 173110, 2010.
- [Bibes 07] M. Bibes & A. Barthélémy. *Oxide spintronics*. IEEE Trans. Electron Devices, vol. 54, page 1003, 2007.
- [Bibes 08] M. Bibes & A. Barthélémy. *Towards a magnetoelectric memory*. Nature Mater., vol. 7, page 425, 2008.
- [Bihlmayer 15] G. Bihlmayer, O. Rader & R. Winkler. *Focus on the Rashba effect*. New J. Phys., vol. 17, page 050202, 2015.
- [Binasch 89] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach & W. Zinn. *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Phys. Rev. B, vol. 39, page 4828, 1989.
- [Birol 12] T. Birol, N. A. Benedek, H. Das, A. L. Wysocki, A. T. Mulder, B. M. Abbott, E. H. Smith, S. Ghosh & C. J. Fennie. *The magnetoelectric effect in transition metal oxides : Insights and the rational design of new materials from first principles*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 16, page 227, 2012.
- [Blackman 83] M. Blackman. *The lodestone : A survey of the history and the physics*. Contemp. Phys., vol. 24, page 319, 1983.
- [Blaha 19] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran & L. D. Marks. Wien2k : An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Prof. Dr. K. Schwarz, Vienna University of Technology, Institute of Materials Chemistry, Getreidemarkt 9/165-TC A-1060 Vienna, Austria, 2019.
- [Blanco-Rey 19] M. Blanco-Rey, J. I. Cerdá & A. Arnaud. *Validity of perturbative methods to treat the spin-orbit interaction : application to magnetocrystalline anisotropy*. New J. Phys., vol. 21, page 073054, 2019.
- [Bliem 14] R. Bliem, E. McDermott, P. Ferstl, M. Setvin, O. Gamba, J. Pavelec, M. A. Schneider, M. Schmid, U. Diebold, P. Blaha, L. Hammer & G. S. Parkinson. *Subsurface cation vacancy stabilization of the magnetite (001) surface*. Science, vol. 346, page 1215, 2014.
- [Blöchl 94] P. E. Blöchl. *Projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, vol. 50, page 17953, 1994.
- [Bobo 01] J.-F. Bobo, D. Basso, E. Snoeck, C. Gatel, D. Hrabovsky, J.-L. Gauffier, L. Ressler, R. Mamy, S. Visnovsky, J. Hamrle, J. Teillet & A. R. Fert. *Magnetic behavior and role of the antiphase boundaries in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epitaxial films sputtered on MgO (001)*. Eur. Phys. J. B, vol. 24, page 43, 2001.
- [Bogorin 10] D. F. Bogorin, P. Irvin, C. Cen & J. Levy. Multifunctional oxide heterostructures, chapitre LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Based Device Concepts. Oxford University Press, 2010.
- [Bohra 19] M. Bohra, N. Agarwal & V. Singh. *A short review on Verwey transition in nanostructured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> materials*. J. Nanomater., vol. 2019, page 8457383, 2019.
- [Bonilla 18] M. Bonilla, S. Kolekar, Y. Ma, H. C. Diaz, V. Kalappattil, R. Das, T. Eggers, H. R. Gutierrez, M.-H. Phan & M. Batzill. *Strong room-temperature ferromagnetism in VSe<sub>2</sub> monolayers on van der Waals substrates*. Nature Nanotech., vol. 13, page 289, 2018.
- [Borisov 14] V. S. Borisov, S. Ostanin, I. V. Maznichenko, A. Ernst & I. Mertig. *Magnetoelectric properties of the Co/PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (001) interface studied from first principles*. Phys. Rev. B, vol. 89, page 054436, 2014.
- [Borisov 15] V. S. Borisov, S. Ostanin, S. Achilles, J. Henk & I. Mertig. *Spin-dependent transport in a multiferroic tunnel junction : Theory for Co/PbTiO<sub>3</sub>/Co*. Phys. Rev. B, vol. 92, page 075137, 2015.
- [Bosak 14] A. Bosak, D. Chernyshov, M. Hoesch, P. Piekarz, M. Le Tacon, M. Krisch, A. Kozłowski, A. M. Oleś & K. Parlinski. *Short-range correlations in magnetite above the Verwey temperature*. Phys. Rev. X, vol. 4, page 011040, 2014.
- [Bradley 34] A. J. Bradley, J. W. Rodgers & W. L. Bragg. *The crystal structure of the Heusler alloys*. Proc. R. Soc. A, vol. 144, page 340, 1934.
- [Bragg 15] W. H. Bragg. XXX. *The structure of the spinel group of crystals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 30, pages 305–315, 1915.
- [Brinkman 07] 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 Mater., vol. 6, page 493, 2007.
- [Bruno 89] P. Bruno. *Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers*. Phys. Rev. B, vol. 39, page 865, 1989.
- [Burton 09] J. D. Burton & E. Y. Tsymbal. *Prediction of electrically induced magnetic reconstruction at the manganite/ferroelectric interface*. Phys. Rev. B, vol. 80, page 174406, 2009.
- [Burton 11] J. D. Burton & E. Y. Tsymbal. *Highly spin-polarized conducting state at the interface between nonmagnetic band insulators : LaAlO<sub>3</sub>/FeS<sub>2</sub> (001)*. Phys. Rev. Lett., vol. 107, page 166601, 2011.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Butler 01] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess & J. M. MacLaren. *Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches*. Phys. Rev. B, vol. 63, page 054416, 2001.
- [Bychkov 84] Y. A. Bychkov & E. I. Rashba. *Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy*. JETP Lett., vol. 39, page 78, 1984.
- [Catrou 18] P. Catrou, S. Tricot, G. Delhaye, J.-C. Le Breton, P. Turban, B. Lépine & P. Schieffer. *Effect of oxygen vacancies at the Fe/SrTiO<sub>3</sub>(001) interface : Schottky barrier and surface electron accumulation layer*. Phys. Rev. B, vol. 98, page 115402, 2018.
- [Caviglia 10a] A. D. Caviglia, M. Gabay, S. Gariglio, N. Reyren, C. Cancellieri & J.-M. Triscone. *Tunable Rashba Spin-Orbit Interaction at Oxide Interfaces*. Phys. Rev. Lett., vol. 104, page 126803, 2010.
- [Caviglia 10b] A. D. Caviglia, S. Gariglio, C. Cancellieri, B. Sacépé, A. Fête, N. Reyren, M. Gabay, A. F. Morpurgo & J.-M. Triscone. *Two-dimensional quantum oscillations of the conductance at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces*. Phys. Rev. Lett., vol. 105, page 236802, 2010.
- [Celotto 03] S. Celotto, W. Eerenstein & T. Hibma. *Characterization of anti-phase boundaries in epitaxial magnetite films*. Eur. Phys. J. B, vol. 36, page 271, 2003.
- [Cen 08] C. Cen, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Hellberg, J. Mannhart & J. Levy. *Nanoscale control of an interfacial metal-insulator transition at room temperature*. Nature Mater., vol. 298, page 298, 2008.
- [Chakhalian 14] J. Chakhalian, J. W. Freeland, A. J. Millis, C. Panagopoulos & J. M. Rondinelli. *Colloquium : Emergent properties in plane view : Strong correlations at oxide interfaces*. Rev. Mod. Phys., vol. 86, page 1189, 2014.
- [Chang 16] C. F. Chang, Z. Hu, S. Klein, X. H. Liu, R. Sutarto, A. Tanaka, J. C. Cezar, N. B. Brookes, H.-J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, A. D. Rata & L. H. Tjeng. *Dynamic atomic reconstruction : How Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films evade polar catastrophe for epitaxy*. Phys. Rev. X, vol. 6, page 041011, 2016.
- [Chen 06] X. Chen, A. Hochstrat, P. Borisov & W. Kleemann. *Magnetolectric exchange bias systems in spintronics*. Appl. Phys. Lett., vol. 89, page 202508, 2006.
- [Chen 09] Y. F. Chen & M. Ziese. *Magnetic and magnetotransport properties of magnetite/Co-ferrite/magnetite trilayers*. Acta Phys. Pol. A, vol. 115, page 284, 2009.
- [Chen 10] F. Chen, R. Schafranek, S. Li, W. B. Wu & A. Klein. *Energy band alignment between Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> and high and low work function conducting oxides—from hole to electron injection*. J. Phys. D, vol. 43, page 295301, 2010.
- [Chen 13a] W. Chen, E. J. G. Santos, W. Zhu, E. Kaxiras & Z. Zhang. *Tuning the electronic and chemical properties of monolayer MoS<sub>2</sub> adsorbed on transition metal substrates*. Nano Lett., vol. 13, page 509, 2013.
- [Chen 13b] Y. Z. Chen, N. Bovet, F. Trier, D. V. Christensen, F. M. Qu, N. H. Andersen, T. Kasama, W. Zhang, R. Giraud, J. Dufouleur, T. S. Jespersen, J. R. Sun, A. Smith, J. Nygård, L. Lu, B. Büchner, B. G. Shen, S. Linderoth & N. Pryds. *A high-mobility two-dimensional electron gas at the spinel/perovskite interface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>*. Nature Commun., vol. 4, page 1371, 2013.
- [Chen 14] Q. Chen, Y. Ouyang, S. Yuan, R. Li & J. Wang. *Uniformly wetting deposition of Co atoms on MoS<sub>2</sub> monolayer : A promising two-dimensional robust half-metallic ferromagnet*. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, page 16835, 2014.
- [Chen 15a] L. Chen, Y. Yang, Z. Gui, D. Sando, M. Bibes, X. K. Meng & L. Bellaiche. *Large elasto-optic effect in epitaxial PbTiO<sub>3</sub> films*. Phys. Rev. Lett., vol. 115, page 267602, 2015.
- [Chen 15b] Y. Z. Chen, F. Trier, T. Wijnands, R. J. Green, N. Gauquelin, R. Egoavil, D. V. Christensen, G. Koster, M. Huijben, N. Bovet, S. Macke, F. He, R. Sutarto, N. H. Andersen, J. A. Sulpizio, M. Honig, G. E. D. K. Prawiroatmodjo, T. S. Jespersen, S. Linderoth, S. Ilani, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, G. Rijnders, G. A. Sawatzky & N. Pryds. *Extreme mobility enhancement of two-dimensional electron gases at oxide interfaces by charge-transfer-induced modulation doping*. Nature Mater., vol. 14, page 801, 2015.
- [Chen 16] A. Chen. *A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications*. Solid-State Electronics, vol. 125, page 25, 2016.
- [Christensen 19] D. V. Christensen, F. Trier, W. Niu, Y. Gan, Y. Zhang, T. S. Jespersen, Y. Chen & N. Pryds. *Stimulating oxide heterostructures : A review on controlling SrTiO<sub>3</sub>-based heterointerfaces with external stimuli*. Adv. Mater. Interfaces, vol. 6, page 1900772, 2019.
- [Chu 08] Y.-H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S. X. Wang & R. Ramesh. *Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetolectric multiferroic*. Nature Mater., vol. 7, page 478, 2008.
- [Coey 02] J. M. D. Coey & M. Venkatesan. *Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO<sub>2</sub> (invited)*. J. Appl. Phys., vol. 91, page 8345, 2002.
- [Coey 09] J. M. D. Coey. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2009.
- [Coll 19] M. Coll, J. Fontcuberta, M. Althammer, M. Bibes, H. Boschker, A. Calleja, G. Cheng, M. Cuoco, R. Dittmann, B. Dkhil, I. El Baggari, M. Fanciulli, I. Fina, E. Fortunato, C. Frontera, S. Fujita, V. Garcia, S. T. B. Goennenwein, C. G. Granqvist, J. Grollier, R. Gross, A. Hagfeldt, G. Herranz, K. Hono, E. Houwman, M. Huijben, A. Kalaboukhov, D. J. Keeble, G. Koster, L. F. Kourkoutis, J. Levy, M. Lira-Cantu, J. L. MacManus-Driscoll, Jochen Mannhart, R. Martins, S. Menzel, T. Mikolajick, M. Napari, M. D. Nguyen, G. Niklasson, C. Paillard, S. Panigrahi, G. Rijnders, F. Sánchez, P. Sanchis, S. Sanna, D. G. Schlom, U. Schroeder, K. M. Shen, A. Siemon, M. Spreitzer, H. Sukegawa, R. Tamayo, J. van den Brink, N. Pryds & F. M. Granozio. *Towards oxide electronics : A roadmap*. Appl. Surf. Sci., vol. 482, page 1, 2019.
- [Csonka 09] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebegue, J. Paier, O. A. Vydrov & J. G. Ángyán. *Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids*. Phys. Rev. B, vol. 79, page 155107, 2009.
- [Curie 94] P. Curie. *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique*. J. Phys. Theor. Appl., vol. 3, page 393, 1894.
- [da Silveira 16] Luiz Gustavo Davanse da Silveira, Paolo Barone & Silvia Picozzi. *Rashba-Dresselhaus spin-splitting in the bulk ferroelectric oxide BiAlO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 245159, 2016.
- [Dagotto 03] E. Dagotto. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [Dagotto 06] E. Dagotto. *Complexity in strongly correlated electronic systems*. Science, vol. 309, page 257, 2006.
- [Datta 90] S. Datta & B. Das. *Electronic analog of the electro-optic modulator*. Appl. Phys. Lett., vol. 56, page 665, 1990.
- [de Groot 83] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen & K. H. J. Buschow. *New class of materials : Half-metallic ferromagnets*. Phys. Rev. Lett., vol. 50, page 2024, 1983.
- [De Luca 14] G. M. De Luca, R. Di Capua, E. Di Gennaro, F. Miletto Granozio, D. Stornaiuolo, M. Salluzzo, A. Gadaleta, I. Pallecchi, D. Marré, C. Piamonteze, M. Radovic, Z. Ristic & S. Rusponi. *Transport properties of a quasi-two-dimensional electron system formed in LaAlO<sub>3</sub>/EuTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures*. Phys. Rev. B, vol. 89, page 224413, 2014.
- [Dean 10] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard & J. Hone. *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. Nature Nanotech., vol. 5, page 722, 2010.
- [Debye 26] P. Debye. *Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt*. Z. Phys., vol. 36, page 300, 1926.
- [Dennard 74] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, V. L. Rideout, E. Bassous & A. R. LeBlanc. *Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions*. IEEE J. Solid-State Circuits, vol. 9, page 256, 1974.
- [Dey 17] P. Dey, L. Yang, C. Robert, G. Wang, B. Urbaszek, X. Marie & S. A. Crooker. *Gate-controlled spin-valley locking of resident carriers in WSe<sub>2</sub> monolayers*. Phys. Rev. Lett., vol. 119, page 137401, 2017.
- [Di Sante 13] D. Di Sante, P. Barone, R. Bertacco & S. Picozzi. *Electric control of the giant Rashba effect in bulk GeTe*. Adv. Mater., vol. 25, page 509, 2013.
- [Di Sante 16] D. Di Sante, P. Barone, A. Stroppa, K. F. Garrity, D. Vanderbilt & S. Picozzi. *Intertwined Rashba, Dirac, and Weyl fermions in hexagonal hyperferroelectrics*. Phys. Rev. Lett., vol. 117, page 076401, 2016.
- [Dieny 17] B. Dieny & M. Chshiev. *Perpendicular magnetic anisotropy at transition metal/oxide interfaces and applications*. Rev. Mod. Phys., vol. 89, page 025008, 2017.
- [Dijkkamp 87] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean & Croft M. *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T<sub>C</sub> bulk material*. Appl. Phys. Lett., vol. 51, page 619, 1987.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Dikin 11] D. A. Dikin, M. Mehta, C. W. Bark, C. M. Folkman, C. B. Eom & V. Chandrasekhar. *Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in Two Dimensions*. Phys. Rev. Lett., vol. 107, page 056802, 2011.
- [Djani 19] 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 Mater., vol. 4, page 51, 2019.
- [Doennig 13] D. Doennig, W. E. Pickett & R. Pentcheva. *Massive Symmetry Breaking in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(111) Quantum Wells : A Three-Orbital Strongly Correlated Generalization of Graphene*. Phys. Rev. Lett., vol. 111, page 126804, 2013.
- [Dolui 14] K. Dolui, A. Narayan, I. Rungger & S. Sanvito. *Efficient spin injection and giant magnetoresistance in Fe/MoS<sub>2</sub>/Fe junctions*. Phys. Rev. B, vol. 90, page 041401, 2014.
- [Dresselhaus 55] G. Dresselhaus. *Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures*. Phys. Rev., vol. 100, page 580, 1955.
- [Dresselhaus 08] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus & A. Jorio. *Group theory - application to the physics of condensed matter*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [Du 15] Y. Du, C. Wang, J. Li, X. Zhang, F. Wang, Y. Zhu, Y. Yin & L. Mei. *The effect of in-plane strain on the electronic properties of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. Comput. Mater. Sci., vol. 99, page 57, 2015.
- [Duan 08] C.-G. Duan, J. P. Velev, R. F. Sabirianov, Z. Zhu, J. Chu, S. S. Jaswal & E. Y. Tsymlal. *Surface magnetoelectric effect in ferromagnetic metal films*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, page 137201, 2008.
- [Dubroka 10] A. Dubroka, M. Rössle, K. W. Kim, V. K. Malik, L. Schultz, S. Thiel, C. W. Schneider, J. Mannhart, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, A. Barthélémy & C. Bernhard. *Dynamical response and confinement of the electrons at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. Phys. Rev. Lett., vol. 104, page 156807, 2010.
- [Dudarev 98] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys & A. P. Sutton. *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study*. Phys. Rev. B, vol. 57, page 1505, 1998.
- [Dyakonov 71a] M. I. Dyakonov & V. I. Perel. *Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors*. Phys. Lett. A, vol. 35, page 459, 1971.
- [D'yakonov 71b] M. I. D'yakonov & V. I. Perel'. *Possibility of Orienting Electron Spins with Current*. JETP Lett., vol. 13, page 467, 1971.
- [D'yakonov 71c] M. I. D'yakonov & V. I. Perel'. *Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors*. Fiz. Tverd. Tela., vol. 13, page 3581, 1971.
- [Dyakonov 86a] M. I. Dyakonov & Y. V. Kachorovskii. *Fiz. Techn. Poluprov.*, vol. 20, page 178, 1986.
- [Dyakonov 86b] M. I. Dyakonov & Y. V. Kachorovskii. *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 20, page 110, 1986.
- [Dyakonov 07] M. I. Dyakonov. *Magnetoresistance due to edge spin accumulation*. Phys. Rev. Lett., vol. 99, page 126601, 2007.
- [Dyakonov 08] M. I. Dyakonov. *Spin physics in semiconductors, chapitre 1. Basics of Semiconductor and Spin Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [Dzyaloshinskii 60] I. E. Dzyaloshinskii. *On the magneto-electrical effect in antiferromagnets*. Sov. Phys. JETP, vol. 10, page 628, 1960.
- [Dzyaloshinsky 58] I. Dzyaloshinsky. *A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 4, page 241, 1958.
- [Ebert 11] H. Ebert, D. Ködderitzsch & J. Minár. *Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications*. Rep. Prog. Phys., vol. 74, page 096501, 2011.
- [Edelstein 90] V. M. Edelstein. *Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems*. Solid State Commun., vol. 73, page 233, 1990.
- [Eerenstein 02a] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma & S. Celotto. *Origin of the increased resistivity in epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films*. Phys. Rev. B, vol. 66, page 201101, 2002.
- [Eerenstein 02b] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, S. S. Saxena & T. Hibma. *Spin-polarized transport across sharp antiferromagnetic boundaries*. Phys. Rev. Lett., vol. 88, page 247204, 2002.
- [Eerenstein 03a] W. Eerenstein. *Spin-dependent transport across anti-phase boundaries in magnetic films*. PhD thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 2003.
- [Eerenstein 03b] W. Eerenstein, L. Kalev, L. Niesen, T. T. M. Palstra & T. Hibma. *Magneto-resistance and superparamagnetism in magnetite films on MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 258-259, page 73, 2003.
- [Eerenstein 03c] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma & S. Celotto. *Diffusive motion of antiphase domain boundaries in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films*. Phys. Rev. B, vol. 68, page 014428, 2003.
- [Eerenstein 06] W. Eerenstein, N. D. Mathur & J. F. Scott. *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, vol. 442, page 759, 2006.
- [Elliott 54] R. J. Elliott. *Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors*. Phys. Rev., vol. 96, page 266, 1954.
- [Ernzerhof 99] M. Ernzerhof & G. E. Scuseria. *Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional*. J. Chem. Phys., vol. 110, page 5029, 1999.
- [Felser 13] C. Felser & G. H. Fecher, éditeurs. *Spintronics*. Springer Netherlands, 2013.
- [Fert 01] A. Fert & H. Jaffrès. *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*. Phys. Rev. B, vol. 64, page 184420, 2001.
- [Fête 14] A. Fête, S. Gariglio, C. Berthod, D. Li, D. Stornaiuolo, M. Gabay & J.-M. Triscone. *Large modulation of the Shubnikov-de Haas oscillations by the Rashba interaction at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. New J. Phys., vol. 16, page 112002, 2014.
- [Fetzer 13] R. Fetzer, J.-P. Wüstenberg, T. Taira, T. Uemura, M. Yamamoto, M. Aeschlimann & M. Cinchetti. *Structural, chemical, and electronic properties of the Co<sub>2</sub>MnSi(001)/MgO interface*. Phys. Rev. B, vol. 87, page 184418, 2013.
- [Fiebig 05] M. Fiebig. *Revival of the magnetoelectric effect*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 38, page R123, 2005.
- [Fiori 14] G. Fiori, F. Bonaccorso, G. Iannaccone, T. Palacios, D. Neumaier, A. Seabaugh, S. K. Banerjee & L. Colombo. *Electronics based on two-dimensional materials*. Nature Nanotech., vol. 9, page 768, 2014.
- [Fitzgerald 74] A. G. Fitzgerald & R. Engin. *Defects in nickel ferrite thin films grown by chemical vapour deposition*. Thin Solid Films, vol. 20, page 317, 1974.
- [Fitzgerald 76] A. G. Fitzgerald & T. G. May. *Defects in epitaxial ferrite films grown by chemical vapour deposition*. Thin Solid Films, vol. 35, page 201, 1976.
- [Fix 09a] T. Fix, J. L. MacManus-Driscoll & M. G. Blamire. *Delta-doped LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces*. Appl. Phys. Lett., vol. 94, page 172101, 2009.
- [Fix 09b] T. Fix, F. Schoofs, J. L. MacManus-Driscoll & M. G. Blamire. *Charge confinement and doping at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interfaces*. Phys. Rev. Lett., vol. 103, page 166802, 2009.
- [Fix 10] T. Fix, F. Schoofs, J. L. MacManus-Driscoll & M. G. Blamire. *Influence of doping at the nanoscale at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces*. Appl. Phys. Lett., vol. 97, page 072110, 2010.
- [Fonin 07] M. Fonin, Y. S. Dedkov, R. Pentcheva, U. Rüdiger & G. Güntherodt. *Magnetite : a search for the half-metallic state*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 19, page 315217, 2007.
- [Fritsch 11] D. Fritsch & C. Ederer. *Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : A density functional theory study*. Appl. Phys. Lett., vol. 99, page 081916, 2011.
- [Fu 15] X. Fu, B. Warot-Fonrose, R. Arras, D. Demaille, M. Eddrief, V. Etgens & V. Serin. *Energy-loss magnetic chiral dichroism study of epitaxial MnAs film on GaAs(001)*. Appl. Phys. Lett., vol. 107, page 062402, 2015.
- [Fu 16a] X. Fu. *Mesure de propriétés magnétiques locales de dispositifs par microscopie électronique à transmission*. PhD thesis, Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, 2016.
- [Fu 16b] X. Fu, B. Warot-Fonrose, R. Arras, K. Dumesnil & V. Serin. *Quantitative moment study and coupling of 4f rare earth and 3d metal by transmitted electrons*. Phys. Rev. B, vol. 94, page 140416, 2016.
- [Fu 16c] X. Fu, B. Warot-Fonrose, R. Arras, G. Seine, D. Demaille, M. Eddrief, V. Etgens & V. Serin. *In situ observation of ferromagnetic order breaking in MnAs/GaAs(001) and magnetocrystalline anisotropy of  $\alpha$ -MnAs by electron magnetic chiral dichroism*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 104410, 2016.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Fujii 90] S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida & S. Asano. *Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys  $Co_2MnX$  ( $X = Al, Ga, Si, Ge, Sn$ )*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 2, page 8583, 1990.
- [Fujiwara 13] K. Fujiwara, Y. Fukuma, J. Matsuno, H. Idzuchi, Y. Niimi, Y.C. Otani & H. Takagi. *5d iridium oxide as a material for spin-current detection*. Nature Commun., vol. 4, page 2893, 2013.
- [Gajek 07] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy & A. Fert. *Tunnel junctions with multiferroic barriers*. Nature Mater., vol. 6, page 296, 2007.
- [Galanakis 02] I. Galanakis, P. H. Dederichs & N. Papanikolaou. *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. Phys. Rev. B, vol. 66, page 174429, 2002.
- [Ganichev 02] 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, page 153, 2002.
- [Ganichev 12] S. D. Ganichev, M. Trushin & J. Schliemann. *Handbook of spin transport and magnetism, chapitre Chapter 24 - Spin polarization by current*. CRC press, Taylor & Francis group, 2012.
- [Ganichev 14] S. D. Ganichev & L. E. Golub. *Interplay of Rashba/Dresselhaus spin splittings probed by photogalvanic spectroscopy -A review*. Phys. Status Solidi(b), vol. 251, page 1801, 2014.
- [Gao 17] Y. Gao & Q. Niu. *Zero-field magnetic response functions in Landau levels*. Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 114, page 7295, 2017.
- [Gao 18] Lingyuan Gao & Alexander A. Demkov. *Spin-polarized two-dimensional  $t_{2g}$  electron gas : Ab initio study of EuO interface with oxygen-deficient  $SrTiO_3$* . Phys. Rev. B, vol. 97, page 125305, 2018.
- [Garandel 17a] T. Garandel. *Structure électronique des interfaces  $Co(0001)/MoS_2$  et  $Ni(111)/WSe_2$  pour l'injection de spin dans un semi-conducteur bidimensionnel*. PhD thesis, Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, 2017.
- [Garandel 17b] T. Garandel, R. Arras, X. Marie, P. Renucci & L. Calmels. *Electronic structure of the  $Co(0001)/MoS_2$  interface and its possible use for electrical spin injection in a single  $MoS_2$  layer*. Phys. Rev. B, vol. 95, page 075402, 2017.
- [Garcia 14] V. Garcia & M. Bibes. *Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing*. Nature Commun., vol. 5, page 4289, 2014.
- [Gariglio 18] S. Gariglio, A. D. Caviglia, J.-M. Triscone & M. Gabay. *A spin-orbit playground : Surfaces and interfaces of transition metal oxides*. Rep. Prog. Phys., vol. 82, page 012501, 2018.
- [Garrity 11] K. F. Garrity. *Ab initio studies of surfaces and interfaces*. PhD thesis, Yale University, 2011.
- [Gassenbauer 06] Y. Gassenbauer, R. Schafraneck, A. Klein, S. Zafeirotas, M. Hävecker, A. Knop-Gericke & R. Schlögl. *Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped  $In_2O_3$* . Phys. Rev. B, vol. 73, page 245312, 2006.
- [Gatel 04] C. Gatel. *Structure, magnetic and magnetotransport properties of an hybrid system "Ferrimagnetic oxide / Non magnetic metal / Ferrimagnetic oxide"*. PhD thesis, INSA de Toulouse, 2004.
- [Geim 13] A. K. Geim & I. V. Grigorieva. *Van der Waals heterostructures*. Nature, vol. 499, no. 7459, page 419, 2013.
- [Georgiou 13] T. Georgiou, R. Jalil, B. D. Belle, L. Britnell, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, Y.-J. Kim, A. Gholinia, S. J. Haigh, O. Makarovsky, L. Eaves, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, K. S. Novoselov & A. Mishchenko. *Vertical field-effect transistor based on graphene- $WS_2$  heterostructures for flexible and transparent electronics*. Nature Nanotech., vol. 8, page 100, 2013.
- [G.H. Jonker 50] G. H. G.H. Jonker & J. H. Van Santen. *Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica, vol. 16, page 337, 1950.
- [Ghazaryan 18] D. Ghazaryan, M. T. Greenaway, Z. Wang, V. H. Guarochoico-Moreira, I. J. Vera-Marun, J. Yin, Y. Liao, S. V. Morozov, O. Kristanovski, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, F. Withers, A. Mishchenko, L. Eaves, A. K. Geim, K. S. Novoselov & A. Misra. *Magnon-assisted tunnelling in van der Waals heterostructures based on  $CrBr_3$* . Nature Electron., vol. 1, page 344, 2018.
- [Ghosh 98] K. Ghosh, S. B. Ogale, S. P. Pai, M. Robson, Eric Li, I. Jin, Zi-wen Dong, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan & M. Johnson. *Positive giant magnetoresistance in a  $Fe_3O_4/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  heterostructure*. Appl. Phys. Lett., vol. 73, page 689, 1998.
- [Giannozzi 09] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari & R. M. Wentzcovitch. *QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. J. Phys. : Condens. Matter, vol. 21, page 395502, 2009.
- [Gilbert 04] T. L. Gilbert. *A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials*. IEEE Trans. Magn., vol. 40, no. 6, page 3443, 2004.
- [Gilder 18] S. A. Gilder, M. Wack, L. Kaub, S. C. Roud, N. Petersen, H. Heinsen, P. Hillenbrand, S. Milz & C. Schmitz. *Distribution of magnetic remanence carriers in the human brain*. Sci. Rep., vol. 8, page 11363, 2018.
- [Gimbert 12a] F. Gimbert. *Structure électronique et propriétés magnétiques de nanostructures et superéaux  $Co/Ni(111)$* . PhD thesis, Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, 2012.
- [Gimbert 12b] F. Gimbert & L. Calmels. *First-principles investigation of the magnetic anisotropy and magnetic properties of  $Co/Ni(111)$  superlattices*. Phys. Rev. B, vol. 86, page 184407, 2012.
- [Goldschmidt 26] V. M. Goldschmidt. *Die Gesetze der Kristallochemie*. Naturwissenschaften, vol. 14, page 477, 1926.
- [Goodenough 55] J. B. Goodenough & A. L. Loeb. *Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinels*. Phys. Rev., vol. 98, page 391, 1955.
- [Goodenough 63] J. B. Goodenough. *Magnetism and the chemical bond*. Interscience-Wiley, 1963.
- [Gradhand 12] M. Gradhand, D. V. Fedorov, F. Pientka, P. Zahn, I. Mertig & B. L. Györfy. *First-principle calculations of the Berry curvature of Bloch states for charge and spin transport of electrons*. J. Phys. : Cond. Matter, vol. 24, page 213202, 2012.
- [Gray 13] M. T. Gray, T. D. Sanders, F. J. Wong, A. J. Grutter, U. S. Alaán, C. He, C. A. Jenkins, E. Arenholz & Y. Suzuki. *Quasi-two-dimensional electron gas behavior in doped  $LaAlO_3$  thin films on  $SrTiO_3$  substrates*. Appl. Phys. Lett., vol. 102, page 131601, 2013.
- [Gray 15] M. T. Gray, T. D. Sanders, C. A. Jenkins, P. Shafer, E. Arenholz & Y. Suzuki. *Electronic and magnetic phenomena at the interface of  $LaAlO_3$  and Ru doped  $SrTiO_3$* . Appl. Phys. Lett., vol. 107, page 241603, 2015.
- [Greullet 08] F. Greullet, E. Snoeck, C. Tiusan, M. Hehn, D. Lacour, O. Lenoble, C. Magen & L. Calmels. *Large inverse magnetoresistance in fully epitaxial  $Fe/Fe_3O_4/MgO/Co$  magnetic tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett., vol. 92, page 053508, 2008.
- [Guan 16] X. Guan, G. Zhou, W. Xue, Z. Quan & X. Xu. *The investigation of giant magnetic moment in ultrathin  $Fe_3O_4$  films*. APL Mater., vol. 4, page 036104, 2016.
- [Guillemand 19] C. Guillemand, S. Petit-Watelot, L. Pasquier, D. Pierre, J. Ghanbaja, J.-C. Rojas-Sánchez, A. Bataille, J. Rault, P. Le Fèvre, F. Bertran & S. Andrieu. *Ultralow magnetic damping in  $Co_2Mn$ -based Heusler compounds : Promising materials for spintronics*. Phys. Rev. Applied, vol. 11, page 064009, 2019.
- [Guo 05] G. Y. Guo, Y. Yao & Q. Niu. *Ab initio calculation of the intrinsic spin Hall effect in semiconductors*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, page 226601, 2005.
- [Guo 16] H. Guo, W. A. Saidi & J. Zhao. *Tunability of the two-dimensional electron gas at the  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interface by strain-induced ferroelectricity*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 18, page 28474, 2016.
- [Gutiérrez 12] D. Gutiérrez, M. Foerster, I. Fina, J. Fontcuberta, D. Fritsch & C. Ederer. *Dielectric response of epitaxially strained  $CoFe_2O_4$  spinel thin films*. Phys. Rev. B, vol. 86, page 125309, 2012.
- [Hall 79] E. H. Hall. *On a new action of the magnet on electric currents*. Am. J. Math., vol. 2, page 287, 1879.
- [Hall 81] E. H. Hall. *XVIII. On the "rotational coefficient" in nickel and cobalt*. Philos. Mag., vol. 12, page 157, 1881.
- [Hallal 13] A. Hallal, H. X. Yang, B. Dieny & M. Chshiev. *Anatomy of perpendicular magnetic anisotropy in  $Fe/MgO$  magnetic tunnel junctions : First-principles insight*. Phys. Rev. B, vol. 88, page 184423, 2013.
- [He 03] L. He & D. Vanderbilt. *First-principles study of oxygen-vacancy pinning of domain walls in  $PbTiO_3$* . Phys. Rev. B, vol. 68, page 134103, 2003.



## BIBLIOGRAPHIE

- [He 15] H. He, Y. Zhong, X. Liang, W. Tan, J. Zhu & C. Y. Wang. *Natural magnetite : An efficient catalyst for the degradation of organic contaminant*. Sci. Rep., vol. 5, page 10139, 2015.
- [He 18] 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 Commun., vol. 9, page 492, 2018.
- [Heide 06] M. Heide, G. Bihlmayer, Ph. Mavropoulos, A. Bringerand & S. Blügel. *Spin orbit driven physics at surfaces*. Psi-k, Scientific highlight of the month, no. 78, December 2006.
- [Heinrich 88] B. Heinrich, S. T. Purcell, J. R. Dutcher, K. B. Urquhart, J. F. Cochran & A. S. Arrott. *Structural and magnetic properties of ultrathin Ni/Fe bilayers grown epitaxially on Ag(001)*. Phys. Rev. B, vol. 38, page 12879, 1988.
- [Hellberg 12] C. S. Hellberg, K. E. Andersen, Hao Li, P. J. Ryan & J. C. Woicik. *Structure of SrTiO<sub>3</sub> films on Si*. Phys. Rev. Lett., vol. 108, page 166101, 2012.
- [Herranz 12] G. Herranz, F. Sánchez, N. Dix, M. Scigaj & J. Fontcuberta. *High mobility conduction at (110) and (111) LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces*. Sci. Rep., vol. 2, page 758, 2012.
- [Herranz 15] G. Herranz, G. Singh, N. Bergeal, A. Jouan, J. Lesueur, J. Gázquez, M. Varela, M. Scigaj, N. Dix, F. Sánchez & J. Fontcuberta. *Engineering two-dimensional superconductivity and Rashba spin-orbit coupling in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> quantum wells by selective orbital occupancy*. Nature Commun., vol. 6, page 6028, 2015.
- [Heusler 03] F. Heusler. *Über magnetische Manganlegierungen*. Verh. Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, page 219, 1903.
- [Hevroni 16] A. Hevroni, M. Bapna, S. Piotrowski, S. A. Majetich & G. Markovich. *Tracking the Verwey transition in single magnetite nanocrystals by variable-temperature scanning tunneling microscopy*. J. Phys. Chem. Lett., vol. 7, no. 9, page 1661, 2016.
- [Heyd 03] J. Heyd, G. E. Scuseria & M. Ernzerhof. *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*. J. Chem. Phys., vol. 118, page 8207, 2003.
- [Hill 00] N. A. Hill. *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics ?* J. Phys. Chem. B, vol. 104, no. 29, page 6694, 2000.
- [Hirohata 15] A. Hirohata, H. Sukegawa, H. Yanagihara, I. Žutić, T. Seki, S. Mizukami & R. Swaminathan. *Roadmap for emerging materials for spintronic device applications*. IEEE Trans. Magn., vol. 51, page 1, 2015.
- [Hirsch 99] J. E. Hirsch. *Spin Hall effect*. Phys. Rev. Lett., vol. 83, page 1834, 1999.
- [Ho 69] J. T. Ho & J. D. Litster. *Magnetic equation of state of CrBr<sub>3</sub> near the critical point*. Phys. Rev. Lett., vol. 22, page 603, 1969.
- [Holinsworth 13] B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q.-C. Sun, M. K. Yurtisigi, S. K. Sarker, A. Gupta, W. H. Butler & J. L. Musfeldt. *Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites : CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vs NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Appl. Phys. Lett., vol. 103, page 082406, 2013.
- [Hosoda 13] M. Hosoda, C. Bell, Y. Hikita & H. Y. Hwang. *Compositional and gate tuning of the interfacial conductivity in LaAlO<sub>3</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures*. Appl. Phys. Lett., vol. 102, page 091601, 2013.
- [Hu 03] G. Hu, R. Chopdekar & Y. Suzuki. *Observation of inverse magnetoresistance in epitaxial magnetite/manganite junctions*. J. Appl. Phys., vol. 93, page 7516, 2003.
- [Hu 17] J.-M. Hu, C.-G. Duan, C.-W. Nan & L.-Q. Chen. *Understanding and designing magnetoelectric heterostructures guided by computation : progresses, remaining questions, and perspectives*. Npj Comput. Mater., vol. 3, page 18, 2017.
- [Hua 19] *Pulsed laser deposition of complex oxide heteroepitaxy*. Chinese J. Phys., vol. 60, page 481, 2019.
- [Huang 13] J.-R. Huang & C. Cheng. *Cation and magnetic orders in MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from density functional calculations*. J. Appl. Phys., vol. 113, page 033912, 2013.
- [Huang 15] Z. Huang, Q. Chen, Y. Zhai, J. Wang, Y. Xu & B. Wang. *Oxygen vacancy induced magnetization switching in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epitaxial ultrathin films on GaAs(100)*. Appl. Phys. Lett., vol. 106, page 182401, 2015.
- [Huang 16] Z. Huang, K. Han, S. Zeng, M. Motapothula, A. Y. Borisevich, S. Ghosh, W. Lü, C. Li, W. Zhou, Z. Liu, M. Coey, T. Venkatesan & Ariando. *The effect of polar fluctuation and lattice mismatch on carrier mobility at oxide interfaces*. Nano Lett., vol. 16, page 2307, 2016.
- [Huang 17] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero & X. Xu. *Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit*. Nature, vol. 546, no. 7657, page 270, 2017.
- [Huijben 06] M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, S. Bals, S. Van Aert, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, A. Brinkman & H. Hilgenkamp. *Electronically coupled complementary interfaces between perovskite band insulators*. Nature Mater., vol. 5, page 556, 2006.
- [Huijben 13] M. Huijben, G. Koster, M. K. Kruijze, S. Wenderich, J. Verbeeck, S. Bals, E. Slooten, B. Shi, H. J. A. Molegraaf, J. E. Kleibeuker, S. van Aert, J. B. Goedkoop, A. Brinkman, D. H. A. Blank, M. S. Golden, G. van Tendeloo, H. Hilgenkamp & G. Rijnders. *Defect engineering in oxide heterostructures by enhanced oxygen surface exchange*. Adv. Funct. Mater., vol. 23, page 5240, 2013.
- [Hulliger 05] J. Hulliger, M. Aslam Awan, B. Trusch & T. A. Samtleben. *Chemical diversity in view of property generation by a new combinatorial approach*. Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 631, page 1255, 2005.
- [Hwang 12] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa & Y. Tokura. *Emergent phenomena at oxide interfaces*. Nature Mater., vol. 11, page 103, 2012.
- [Imada 98] M. Imada, A. Fujimori & Y. Tokura. *Metal-insulator transitions*. Rev. Mod. Phys., vol. 70, page 1039, 1998.
- [Inomata 08] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik & E. Jedryka. *Highly spin-polarized materials and devices for spintronics ?* Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 9, page 014101, 2008.
- [IRD 17] *International roadmap for devices and systems - Beyond CMOS*. Rapport technique, IEEE, 2017.
- [IRD 18] *International roadmap for devices and systems - Beyond CMOS (update)*. Rapport technique, IEEE, 2018.
- [Janod 15] E. Janod, J. Tranchant, B. Corraze, M. Querré, P. Stoliar, M. Rozenberg, T. Cren, D. Roditchev, V. T. Phuoc, M.-P. Besland & L. Cario. *Resistive switching in Mott insulators and correlated systems*. Adv. Funct. Mater., vol. 25, page 6287, 2015.
- [Jedrecy 18] N. Jedrecy, T. Aghavnian, J.-B. Moussy, H. Magnan, D. Stanescu, X. Portier, M.-A. Arrio, C. Mocuta, A. Vlad, R. Belkhou, P. Ohresser & A. Barbier. *Cross-correlation between strain, ferroelectricity, and ferromagnetism in epitaxial multiferroic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> heterostructures*. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, page 28003, 2018.
- [Ji 02] Y. Ji, C. L. Chien, Y. Tomioka & Y. Tokura. *Measurement of spin polarization of single crystals of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, vol. 66, page 012410, 2002.
- [Johansson 16] A. Johansson, J. Henk & I. Mertig. *Theoretical aspects of the Edelstein effect for anisotropic two-dimensional electron gas and topological insulators*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 195440, 2016.
- [Jordan 06] K. Jordan, A. Cazacu, G. Manai, S. F. Ceballos, S. Murphy & I. V. Shvets. *Scanning tunneling spectroscopy study of the electronic structure of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> surfaces*. Phys. Rev. B, vol. 74, page 085416, 2006.
- [Joshua 12] A. Joshua, S. Pecker, J. Ruhman, E. Altman & S. Ilani. *A universal critical density underlying the physics of electrons at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. Nature Commun., vol. 3, page 1129, 2012.
- [Jourdan 14] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H. J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser & M. Kläui. *Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co<sub>2</sub>MnSi*. Nature Commun., vol. 5, page 3974, 2014.
- [Julliere 75] M. Julliere. *Tunneling between ferromagnetic films*. Phys. Lett. A, vol. 54, page 225, 1975.
- [Kado 08] T. Kado. *Large room-temperature inverse magnetoresistance in tunnel junctions with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrode*. Appl. Phys. Lett., vol. 92, page 092502, 2008.
- [Kambale 12] R. C. Kambale, D.-Y. Jeong & J. Ryu. *Current status of magnetoelectric composite thin/thick films*. Adv. Cond. Matter Phys., vol. 2012, page 824643, 2012.
- [Kamberský 70] V. Kamberský. *On the Landau-Lifshitz relaxation in ferromagnetic metals*. Can. J. Phys., vol. 48, page 2906, 1970.
- [Kanamori 59] J. Kanamori. *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 10, page 87, 1959.
- [Kang 14] J. Kang, W. Liu, D. Sarkar, D. Jena & K. Banerjee. *Computational study of metal contacts to monolayer transition-metal dichalcogenide Semiconductors*. Phys. Rev. X, vol. 4, page 031005, 2014.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Karpplus 54] R. Karpplus & J. M. Luttinger. *Hall effect in ferromagnetics*. Phys. Rev., vol. 95, page 1154, 1954.
- [Kasama 06] Takeshi Kasama, Rafal E. Dunin-Borkowski & Wilma Eerenstein. *Off-axis electron holography observation of magnetic microstructure in a magnetite (001) thin film containing antiphase domains*. Phys. Rev. B, vol. 73, page 104432, 2006.
- [Kato 04] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard & D. D. Awschalom. *Observation of the spin Hall effect in semiconductors*. Science, vol. 306, page 1910, 2004.
- [Khalsa 13] G. Khalsa, B. Lee & A. H. MacDonald. *Theory of  $t_{2g}$  electron-gas Rashba interactions*. Phys. Rev. B, vol. 88, page 041302, 2013.
- [Kim 16] M. Kim, J. Ihm & S. B. Chung. *Strongly enhanced Rashba splittings in an oxide heterostructure : A tantalate monolayer on  $BaHfO_3$* . Phys. Rev. B, vol. 94, page 115431, 2016.
- [Kim 17] T. L. Kim & H. W. Jang. *Tailoring two-dimensional electron gas conductivity at oxide heterointerfaces*. Curr. Appl. Phys., vol. 17, no. 5, page 626, 2017.
- [King 12] P. D. C. King, R. H. He, T. Eknapakul, P. Buaphet, S.-K. Mo, Y. Kaneko, S. Harashima, Y. Hikita, M. S. Bahramy, C. Bell, Z. Hussain, Y. Tokura, Z.-X. Shen, H. Y. Hwang, F. Baumberger & W. Meevasana. *Subband structure of a two-dimensional electron gas formed at the polar surface of the strong spin-orbit perovskite  $KTaO_3$* . Phys. Rev. Lett., vol. 108, page 117602, 2012.
- [Kohn 54] W. Kohn & N. Rostoker. *Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium*. Phys. Rev., vol. 94, page 1111, 1954.
- [Kokalj 99] A. Kokalj. *XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures and electron densities*. J. Mol. Graphics Modelling, vol. 17, page 176, 1999.
- [Koomey 11] J. Koomey, S. Berard, M. Sanchez & H. Wong. *Implications of Historical Trends in the Electrical Efficiency of Computing*. IEEE Ann. Hist. Comput, vol. 33, page 46, 2011.
- [Koralek 09] J. D. Koralek, C. P. Weber, J. Orenstein, B. A. Bernevig, Shou-Cheng Zhang, S. Mack & D. D. Awschalom. *Emergence of the persistent spin helix in semiconductor quantum wells*. Nature, vol. 458, no. 7238, page 610, 2009.
- [Kormondy 15] K. J. Kormondy, A. B. P., T. Q. Ngo, S. Lu, N. Goble, J. Jordan-Sweet, X. P. A. Gao, D. J. Smith, M. R. McCartney, J. G. Ekerdt & A. A. Demkov. *Quasi-two-dimensional electron gas at the epitaxial alumina/ $SrTiO_3$  interface : Control of oxygen vacancies*. J. Appl. Phys., vol. 117, page 095303, 2015.
- [Korringa 47] J. Korringa. *On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal*. Physica, vol. 13, page 392, 1947.
- [Kramers 30] H. A. Kramers. *Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux*. Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch, vol. 33, page 959, 1930.
- [Kramers 34] H. A. Kramers. *L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique*. Physica, vol. 1, page 182, 1934.
- [Kresse 94] G. Kresse & J. Hafner. *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium*. Phys. Rev. B, vol. 49, page 14251, 1994.
- [Kresse 96] G. Kresse & J. Furthmüller. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B, vol. 54, page 11169, 1996.
- [Kroemer 01] H. Kroemer. *Quasi-electric fields and band offsets : Teaching electrons new tricks (Nobel lecture)*. ChemPhysChem, vol. 2, page 490, 2001.
- [Kumar 15] 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  $LaAl_{1-x}Cr_xO_3/SrTiO_3$  hetero-interfaces*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 27, page 125007, 2015.
- [Landau 92] L. Landau & E. Lifshitz. *3 - On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies - Reprinted from Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion 8, Part 2, 153, 1935*. In L. P. Pitaevski, editeur, Perspectives in Theoretical Physics, page 51. Pergamon, Amsterdam, 1992.
- [Laukhin 06] V. Laukhin, V. Skumryev, X. Martí, D. Hrabovsky, F. Sánchez, M. V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J. F. Bobo & J. Fontcuberta. *Electric-field control of exchange bias in multiferroic epitaxial heterostructures*. Phys. Rev. Lett., vol. 97, page 227201, 2006.
- [Lazarov 05] V. K. Lazarov, M. Weinert, S. A. Chambers & M. Gajdardziska-Josifovska. *Atomic and electronic structure of the  $Fe_3O_4(111)/MgO(111)$  model polar oxide interface*. Phys. Rev. B, vol. 72, page 195401, 2005.
- [Le 16] T. L. Le. *Preparation of transition metal oxide thin films used as solar absorbers*. PhD thesis, Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, 2016.
- [Lebeugle 09] D. Lebeugle, A. Mougín, M. Viret, D. Colson & L. Ranno. *Electric field switching of the magnetic anisotropy of a ferromagnetic layer exchange coupled to the multiferroic compound  $BiFeO_3$* . Phys. Rev. Lett., vol. 103, page 257601, 2009.
- [Lee 10] J. Lee, N. Sai & A. A. Demkov. *Spin-polarized two-dimensional electron gas through electrostatic doping in  $LaAlO_3/EuO$  heterostructures*. Phys. Rev. B, vol. 82, page 235305, 2010.
- [Lee 12] D. Lee, S. M. Yang, T. H. Kim, B. C. Jeon, Y. S. Kim, J.-G. Yoon, H. N. Lee, S. H. Baek, C. B. Eom & T. W. Noh. *Multilevel data storage memory using deterministic polarization control*. Adv. Mater., vol. 24, page 402, 2012.
- [Lee 17a] J. Lee. *Magnetolectricity in  $Fe/PbTiO_3/Fe$  superlattices*. Curr. Appl. Phys., vol. 17, page 675, 2017.
- [Lee 17b] M. Lee, R. Arras, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon & M. J. Casanove. *Strain induced atomic structure at the  $Ir$ -doped  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interface*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 19, page 28676, 2017.
- [Lee 18a] H. Lee, N. Campbell, J. Lee, T. J. Asel, T. R. Paudel, H. Zhou, J. W. Lee, B. Noesges, J. Seo, B. Park, L. J. Brillson, S. H. Oh, E. Y. Tsymbal, M. S. Rzchowski & C. B. Eom. *Direct observation of a two-dimensional hole gas at oxide interfaces*. Nature Mater., vol. 17, page 231, 2018.
- [Lee 18b] M. Lee. *Structure atomique et électronique à l'interface  $LaAlO_3/SrTiO_3$  dopée avec des éléments de transition*. PhD thesis, Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, 2018.
- [Lee 18c] M. Lee, R. Arras, R. Takahashi, B. Warot-Fonrose, H. Daimon, M.-J. Casanove & M. Lippmaa. *Noble metal nanocluster formation in epitaxial perovskite thin films*. ACS Omega, vol. 3, page 2169, 2018.
- [Leong 15] W. S. Leong, X. Luo, Y. Li, K. H. Khoo, S. Y. Quek & J. T. L. Thong. *Low resistance metal contacts to  $MoS_2$  devices with nickel-etched-graphene electrodes*. ACS Nano, vol. 9, page 869, 2015.
- [Leonov 04] I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin & V. I. Anisimov. *Charge and orbital order in  $Fe_3O_4$* . Phys. Rev. Lett., vol. 93, page 146404, 2004.
- [Lesne 14] E. Lesne, N. Reyren, D. Doennig, R. Mattana, H. Jaffrès, V. Cros, F. Petroff, F. Choueikani, P. Ohresser, R. Pentcheva, A. Barthélémy & M. Bibes. *Suppression of the critical thickness threshold for conductivity at the  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interface*. Nature Commun., vol. 5, page 4291, 2014.
- [Lesne 16] E. Lesne, Yu 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 Mater., vol. 15, page 1261, 2016.
- [Lewis 66] M. H. Lewis. *Defects in spinel crystals grown by the verneuil process*. Philos. Mag., vol. 14, page 1003, 1966.
- [Li 98] X. W. Li, A. Gupta, Gang Xiao & G. Q. Gong. *Transport and magnetic properties of epitaxial and polycrystalline magnetite thin films*. J. Appl. Phys., vol. 83, page 7049, 1998.
- [Li 11] L. Li, C. Richter, J. Mannhart & R. C. Ashoori. *Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at  $LaAlO_3/SrTiO_3$  interfaces*. Nat. Phys., vol. 7, page 762, 2011.
- [Li 14] D. Li, C. Barreateau, M. R. Castell, F. Silly & A. Smogunov. *Out- versus in-plane magnetic anisotropy of free Fe and Co nanocrystals : Tight-binding and first-principles studies*. Phys. Rev. B, vol. 90, page 205409, 2014.
- [Li 15a] D. Li. *Magneto-crystalline anisotropy of metallic nanostructures : Tight-binding and first-principles studies*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [Li 15b] Z.-A. Li, N. Fontañá-Troitiño, A. Kovács, S. Liébana-Viñas, M. Spasova, R. E. Dunin-Borkowski, M. Müller, D. Doennig, R. Pentcheva, M. Farle & V. Salgueiriño. *Electrostatic doping as a source for robust ferromagnetism at the interface between antiferromagnetic cobalt oxides*. Sci. Rep., vol. 5, page 7997, 2015.

- [Li 16] D. Li, C. Barreateau & A. Smogunov. *Magnetocrystalline anisotropy of Fe and Co slabs and clusters on SrTiO<sub>3</sub> by first-principles*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 144405, 2016.
- [Li 18] C.J. Li, Y.P. Hong, H.X. Xue, X.X. Wang, Y. Li, K. Liu, W. Jiang, M. Liu, L. He, R.F. Dou, C.M. Xiong & J.C. Nie. *Formation of two-dimensional electron gas at amorphous/crystalline oxide interfaces*. Sci. Rep., vol. 8, page 404, 2018.
- [Lichtenstein 13] A. I. Lichtenstein. *Spintronics, chapitre Chapter 8 - Electronic structure of complex oxides*. Springer Netherlands, 2013.
- [Lide 05] D. R. Lide. CRC Handbook of chemistry and physics, internet version, pages 12–124. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [Liebmann 16] 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. Sánchez-Barriga, O. Rader, R. Calarco, S. Picozzi, R. Bertacco & M. Morgenstern. *Giant Rashba-type spin splitting in ferroelectric GeTe(111)*. Adv. Mater., vol. 28, page 560, 2016.
- [Lichtenstein 95] A. I. Lichtenstein, V. I. Anisimov & J. Zaanen. *Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*. Phys. Rev. B, vol. 52, page R5467, 1995.
- [Lin 19] W. Lin, L. Li, F. Doan, 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 Commun., vol. 10, page 3052, 2019.
- [Liu 09] C. Liu, C. K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes & W. H. Butler. *Origin of low Gilbert damping in half metals*. Appl. Phys. Lett., vol. 95, page 022509, 2009.
- [Liu 17a] E. Liu, Y. Yin, L. Sun, Y. Zhai, J. Du, F. Xu & H. Zhai. *Increasing spin polarization in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films by engineering antiphase boundary densities*. Appl. Phys. Lett., vol. 110, page 142402, 2017.
- [Liu 17b] H. Liu & C. Di Valentin. *Band gap in magnetite above Verwey temperature induced by symmetry breaking*. J. Phys. Chem. C, vol. 121, page 25736, 2017.
- [Liu 19a] H. Liu, G. Seifert & C. Di Valentin. *An efficient way to model complex magnetite : Assessment of SCC-DFTB against DFT*. J. Chem. Phys., vol. 150, page 094703, 2019.
- [Liu 19b] X. Liu, K. H. Lam, K. Zhu, C. Zheng, X. Li, Y. Du, C. Liu & P. W. T. Pong. *Advances in magnetics overview of spintronic sensors with internet of things for smart living*. IEEE Trans. Magn., page 1, 2019.
- [Lorenz 16] M. Lorenz, M. S. Ramachandra Rao, T. Venkatesan, E. Fortunato, P. Barquinha, R. Branquinho, D. Salgueiro, R. Martins, E. Carlos, A. Liu, F. K. Shan, M. Grundmann, H. Boschker, J. Mukherjee, M. Priyadarshini, N. DasGupta, D. J. Rogers, F. H. Teherani, E. V. Sandana, P. Bove, K. Rietwyk, A. Zaban, A. Veziridis, A. Weidenkaff, M. Muralidhar, M. Murakami, S. Abel, J. Fompeyrine, J. Zuniga-Perez, R. Ramesh, N. A. Spaldin, S. Ostanin, V. Borisov, I. Mertig, V. Lazenka, G. Srinivasan, W. Prellier, M. Uchida, M. Kawasaki, R. Pentcheva, P. Gegenwart, F. Miletto Granozio, J. Fontcuberta & N. Pryds. *The 2016 oxide electronic materials and oxide interfaces*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 49, page 433001, 2016.
- [Lotgering 64] F.K. Lotgering. *Semiconduction and cation valencies in manganese ferrites*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 25, page 95, 1964.
- [Lowenstam 62] H. A. Lowenstam. *Magnetite in denticle capping in recent chitons (polyplacophora)*. GSA Bulletin, vol. 73, page 435, 1962.
- [Lutz 17] P. Lutz, T. Figgemeier, Z. M. Abd El-Fattah, H. Bentmann & F. Reinert. *Large spin splitting and interfacial states in a Bi/BaTiO<sub>3</sub>(001) Rashba ferroelectric heterostructure*. Phys. Rev. Applied, vol. 7, page 044011, 2017.
- [Ma 11] J. Ma, J. Hu, Z. Li & C.-W. Nan. *Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites : From bulk to thin films*. Adv. Mater., vol. 23, page 1062, 2011.
- [Ma 17] X. Ma, Y. Dai, M. Li & B. Huang. *Oxygen vacancies at the Au/SrTiO<sub>3</sub>(001) interface : stabilities, electronic properties and effect on photocatalysis*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 19, page 774, 2017.
- [Ma 18] J. Ma, J. He, D. Mazumdar, K. Munira, S. Keshavarz, T. Lovorn, C. Wolverton, A. W. Ghosh & W. H. Butler. *Computational investigation of inverse Heusler compounds for spintronics applications*. Phys. Rev. B, vol. 98, page 094410, 2018.
- [Mabud 79] S. A. Mabud & A. M. Glazer. *Lattice parameters and birefringence in PbTiO<sub>3</sub> single crystals*. J. Appl. Cryst., vol. 12, page 49, 1979.
- [Magen 08] C. Magen, E. Snoeck, U. Lüders & J. F. Bobo. *Effect of metallic buffer layers on the antiphase boundary density of epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. J. Appl. Phys., vol. 104, page 013913, 2008.
- [Manchon 15] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov & R. A. Duine. *New perspectives for Rashba spin-orbit coupling*. Nature Mater., vol. 14, page 871, 2015.
- [Manchon 19] A. Manchon, J. Zelezny, I. M. Miron, T. Jungwirth, J. Sinova, A. Thiaville, K. Garello & P. Gambardella. *Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems*. Rev. Mod. Phys., vol. 91, page 035004, 2019.
- [Manipatruni 19] 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, page 35, 2019.
- [Maniv 15] E. Maniv, M. Ben Shalom, A. Ron, M. Mograbi, A. Palevski, M. Goldstein & Y. Dagan. *Strong correlations elucidate the electronic structure and phase diagram of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. Nature Commun., vol. 6, page 8239, 2015.
- [Mannhart 10] J. Mannhart & D. G. Schlom. *Oxide interfaces : An opportunity for electronics*. Science, vol. 327, page 1607, 2010.
- [Margulies 97] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison & A. E. Berkowitz. *Origin of the anomalous magnetic behavior in single crystal Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films*. Phys. Rev. Lett., vol. 79, page 5162, 1997.
- [Marie 16] X. Marie, B. Urbaszek & T. Amand. *Les dichalcogénures de métaux de transition, nouveaux matériaux bidimensionnels*. Reflets de la Physique, vol. 50, page 21, 2016.
- [Marín 15] L. Marín, L. A. Rodríguez, C. Magén, E. Snoeck, R. Arras, I. Lucas, L. Morellón, P. A. Algarabel, J. M. De Teresa & M. R. Ibarra. *Observation of the strain induced magnetic phase segregation in magnetite thin films*. Nano Lett., vol. 15, page 492, 2015.
- [Marnitz 15] L. Marnitz, K. Rott, S. Niehörster, C. Klewe, D. Meier, S. Fabretti, M. Witzkiok, A. Krampf, O. Kuschel, T. Schemme, K. Kuepper, J. Wollschläger, A. Thomas, G. Reiss & T. Kuschel. *Sign change in the tunnel magnetoresistance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO/Co-Fe-B magnetic tunnel junctions depending on the annealing temperature and the interface treatment*. AIP Advances, vol. 5, page 047103, 2015.
- [Mathew 13] S. Mathew, A. Annadi, T. K. Chan, T. C. Asmara, D. Zhan, X. R. Wang, S. Azimi, Z. Shen, A. Rusydi, Ariando, M. B. H. Breese & T. Venkatesan. *Tuning the interface conductivity of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> using ion beams : Implications for patterning*. ACS Nano, vol. 7, page 10572, 2013.
- [Matsuda 02] H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune & H. Sakakima. *Fabrication and magnetoresistance properties of spin-dependent tunnel junctions using an epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 41, page L387, 2002.
- [Matzen 13] S. Matzen, J.-B. Moussy, G. X. Miao & J. S. Moodera. *Direct evidence of spin filtering across MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tunnel barrier by Meservey-Tedrow experiment*. Phys. Rev. B, vol. 87, page 184422, 2013.
- [Mauit 17] O. Mauit, K. Fleischer, C. Ó Coileáin, B. Bulfin, D. S. Fox, C. M. Smith, D. Mullarkey, G. Sugurbekova, H. Zhang & I. V. Shvets. *Ultrathin magnetite in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO superlattices : Investigating the enhanced thin film magnetic moment*. Phys. Rev. B, vol. 95, page 125128, 2017.
- [McKenna 14] K. P. McKenna, F. Hofer, D. Gilks, V. K. Lazarov, C. Chen, Z. Wang & Y. Ikuhara. *Atomic-scale structure and properties of highly stable antiphase boundary defects in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Nature Commun., vol. 5, page 5740, 2014.
- [Meindl 01] J. D. Meindl, Q. Chen & J. A. Davis. *Limits on silicon nanoelectronics for terascale integration*. Science, vol. 293, page 2044, 2001.
- [Merrill 98] R. T. Merrill, M. W. McElhinny & Ph. L. McFadden. *The magnetic field of the earth - paleomagnetism, the core and the deep mantle, volume 63 of International geophysics*. Academic Press, 1998.
- [Mirhosseini 10] H. Mirhosseini, I. V. Maznichenko, Samir Abdelouahed, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig & J. Henk. *Toward a ferroelectric control of Rashba spin-orbit coupling : Bi on BaTiO<sub>3</sub>(001) from first principles*. Phys. Rev. B, vol. 81, page 073406, 2010.
- [Miron 11a] I. M. Miron, K. Garello, G. Gaudin, P.-J. Zermatten, M. V. Costache, S. Auffret, S. Bandiera, B. Rodmacq, A. Schuhl & P. Gambardella. *Perpendicular switching of a single ferromagnetic layer induced by in-plane current injection*. Nature, vol. 476, page 189, 2011.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Miron 11b] I. M. Miron, T. Moore, H. Szabolcs, L. D. Buda-Prejbeanu, S. Auffret, B. Rodmacq, S. Pizzini, J. Vogel, M. Bonfim, A. Schuhl & G. Gaudin. *Fast current-induced domain-wall motion controlled by the Rashba effect*. Nature Mater., vol. 10, page 419, 2011.
- [Moges 16] K. Moges, Y. Honda, H.-X. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura & M. Shirai. *Enhanced half-metallicity of off-stoichiometric quaternary Heusler alloy  $\text{Co}_2(\text{Mn, Fe})\text{Si}$  investigated through saturation magnetization and tunneling magnetoresistance*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 134403, 2016.
- [Molegraaf 09] H. J. A. Molegraaf, J. Hoffman, C. A. F. Vaz, S. Gariglio, D. van der Marel, C. H. Ahn & J.-M. Triscone. *Magnetoelectric effects in complex oxides with competing ground states*. Adv. Mater., vol. 21, page 3470, 2009.
- [Momma 11] K. Momma & F. Izumi. *VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. J. Appl. Crystallogr., vol. 44, page 1272, 2011.
- [Moore 98] G. E. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. Proc. IEEE, vol. 86, page 82, 1998.
- [Moore 06] G. E. Moore. *Progress in digital integrated electronics*. Solid-State Circuits Mag., vol. 11, page 36, 2006.
- [Moriya 60] T. Moriya. *Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism*. Phys. Rev., vol. 120, page 91, 1960.
- [Mott 29] N. F. Mott & N. H. D. Bohr. *The scattering of fast electrons by atomic nuclei*. Proc. R. Soc. A, vol. 124, page 425, 1929.
- [Moussy 13] J.-B. Moussy. *From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 46, page 143001, 2013.
- [Moyer 11] J. A. Moyer, C. A. F. Vaz, E. Negusse, D. A. Arena & V. E. Henrich. *Controlling the electronic structure of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  thin films through iron doping*. Phys. Rev. B, vol. 83, page 035121, 2011.
- [Mrovec 09] M. Mrovec, J.-M. Albina, B. Meyer & C. Elsässer. *Schottky barriers at transition-metal/ $\text{SrTiO}_3(001)$  interfaces*. Phys. Rev. B, vol. 79, page 245121, 2009.
- [Munira 14] K. Munira, . Romero & W. H. Butler. *Achieving perpendicular anisotropy in half-metallic Heusler alloys for spin device applications*. J. Appl. Phys., vol. 115, page 17B731, 2014.
- [Nagahama 14] T. Nagahama, Y. Matsuda, K. Tate, T. Kawai, N. Takahashi, S. Hiratani, Y. Watanabe, T. Yanase & T. Shimada. *Magnetic properties of epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films with various crystal orientations and tunnel magnetoresistance effect at room temperature*. Appl. Phys. Lett., vol. 105, page 102410, 2014.
- [Nagano 09] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou & T. Oguchi. *A first-principles study on the Rashba effect in surface systems*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 21, page 064239, 2009.
- [Nagaosa 10] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald & N. P. Ong. *Anomalous Hall effect*. Rev. Mod. Phys., vol. 82, page 1539, 2010.
- [Nanda 08] B. R. K. Nanda & S. Satpathy. *Spin-polarized two-dimensional electron gas at oxide interfaces*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, page 127201, 2008.
- [Narayan 15] A. Narayan. *Class of Rashba ferroelectrics in hexagonal semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. 92, page 220101, 2015.
- [Nature Materials Editorial 12] Nature Materials Editorial. *The interface is still the device*, 2012.
- [Nazir 14] S. Nazir & K. Yang. *First-principles characterization of the critical thickness for forming metallic states in strained  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  heterostructure*. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, page 22351, 2014.
- [Nazir 15a] S. Nazir, C. Bernal & K. Yang. *Modulated two-dimensional charge-carrier density in  $\text{LaTiO}_3$  - Layer-doped  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructure*. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, page 5305, 2015.
- [Nazir 15b] S. Nazir, J. Cheng, M. Behtash, J. Luo & K. Yang. *Interface energetics and charge carrier density amplification by Sn-doping in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructure*. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 7, page 14294, 2015.
- [Nazir 16] S. Nazir, M. Behtash, J. Cheng, J. Luo & K. Yang. *Nb and Ta layer doping effects on the interfacial energetics and electronic properties of  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructure : first-principles analysis*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 18, page 2379, 2016.
- [Néel 48] M. L. Néel. *Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*. Ann. Phys., vol. 12, page 137, 1948.
- [Nesbet 92] R. K. Nesbet. *Full-potential revision of coherent-potential-approximation alloy theory*. Phys. Rev. B, vol. 45, page 13234, 1992.
- [Niranjan 08] M. K. Niranjan, J. P. Velev, C.-G. Duan, S. S. Jaswal & E. Y. Tsymlal. *Magnetoelectric effect at the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3(001)$  interface : A first-principles study*. Phys. Rev. B, vol. 78, page 104405, 2008.
- [Nishikawa 15] S. Nishikawa. *Structure of some crystals of spinel group*. Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo, vol. 8, page 199, 1915.
- [Novoselov 04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, vol. 306, page 666, 2004.
- [Novoselov 05] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov & A. K. Geim. *Two-dimensional atomic crystals*. Proc. Natl Acad. Sci. USA, vol. 102, page 10451, 2005.
- [Oda 94] H. Oda, S. Isoda, Y. Inouye & I. Suzuki. *Elastic constants and anelastic properties of an anisotropic periclase sphere as determined by the resonant sphere technique*. J. Geophys. Res., vol. 99, page 15517, 1994.
- [Ohkawa 74a] F. J. Ohkawa & Y. Uemura. *Quantized surface states of a narrow-gap semiconductor*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 37, page 1325, 1974.
- [Ohkawa 74b] F. J. Ohkawa & Y. Uemura. *Quantized surface states of a narrow gap semiconductor*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 13, page 355, 1974.
- [Ohtomo 02] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul & H. Y. Hwang. *Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices*. Nature, vol. 419, page 378, 2002.
- [Ohtomo 04] A. Ohtomo & H. Y. Hwang. *A high-mobility electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerface*. Nature, vol. 427, page 423, 2004.
- [Oleinik 01] I. I. Oleinik, E. Y. Tsymlal & D. G. Pettifor. *Atomic and electronic structure of  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$  magnetic tunnel junctions*. Phys. Rev. B, vol. 65, page 020401, 2001.
- [Opel 11] M. Opel, S. Geprägs, E. P. Menzel, A. Nielsen, D. Reisinger, K.-W. Nielsen, A. Brandlmaier, F. D. Czeschka, M. Althammer, M. Weiler, S. T. B. Goennenwein, J. Simon, M. Svete, W. Yu, S.-M. Hühne, W. Mader & R. Gross. *Novel multifunctional materials based on oxide thin films and artificial heteroepitaxial multilayers*. Phys. Status Solidi (a), vol. 208, page 232, 2011.
- [Opel 12] M. Opel. *Spintronic oxides grown by laser-MBE*. J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 45, page 033001, 2012.
- [Orna 10] J. Orna, P. A. Algarabel, L. Morellón, J. A. Pardo, J. M. de Teresa, R. López Antón, F. Bartolomé, L. M. García, J. Bartolomé, J. C. Cezar & A. Wildes. *Origin of the giant magnetic moment in epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films*. Phys. Rev. B, vol. 81, page 144420, 2010.
- [Ortega 15] N. Ortega, A. Kumar, J. F. Scott & R. S. Katiyar. *Multifunctional magnetoelectric materials for device applications*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 27, page 504002, 2015.
- [Paillard 19a] C. Paillard, S. Prokhorenko & L. Bellaiche. *Strain engineering of electro-optic constants in ferroelectric materials*. Npj Comput. Mater., vol. 5, page 1, 2019.
- [Paillard 19b] C. Paillard, E. Torun, L. Wirtz, J. Íñiguez & L. Bellaiche. *Photoinduced phase transitions in ferroelectrics*. Phys. Rev. Lett., vol. 123, page 087601, 2019.
- [Pankoke 09] V. Pankoke & S. Gemming. *Binding properties between ferroic oxides and metals*. Eur. Phys. J. B, vol. 67, page 57, 2009.
- [Park 97] J.-H. Park, L. H. Tjeng, J. W. Allen, P. Metcalf & C. T. Chen. *Single-particle gap above the Verwey transition in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$* . Phys. Rev. B, vol. 55, page 12813, 1997.
- [Park 05] C. Park, J.-G. Zhu, Y. Peng, D. E. Laughlin & R. M. White. *Inverse magnetoresistance in magnetic tunnel junction with an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  electrode*. IEEE Transactions on Magnetics, vol. 41, page 2691, 2005.
- [Parkinson 16] G. S. Parkinson. *Iron oxide surfaces*. Surf. Sci. Rep., vol. 71, page 272, 2016.
- [Pentcheva 10] R. Pentcheva, M. Huijben, K. Otte, W. E. Pickett, J. E. Kleibeuker, J. Huijben, H. Boschker, D. Kockmann, W. Siemons, G. Koster, H. J. W. Zandvliet, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp & A. Brinkman. *Parallel electron-hole bilayer conductivity from electronic interface reconstruction*. Phys. Rev. Lett., vol. 104, page 166804, 2010.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Pentcheva 12] R. Pentcheva, R. Arras, K. Otte, V. G. Ruiz & W. E. Pickett. *Termination control of electronic phases in oxide thin films and interfaces : LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001)*. Philos. Trans. Royal Soc. A, vol. 370, page 4904, 2012.
- [Perdew 92] J. P. Perdew & Y. Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Phys. Rev. B, vol. 45, page 13244, 1992.
- [Perdew 96] J. P. Perdew, K. Burke & M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett., vol. 77, page 3865, 1996.
- [Perdew 08] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou & K. Burke. *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces*. Phys. Rev. Lett., vol. 100, page 136406, 2008.
- [Pesin 18] D. A. Pesin. *Ferromagnetism in a topological semimetal*. Nature Mater., vol. 17, no. 9, page 750, 2018.
- [Petersen 00] L. Petersen & P. Hedegård. *A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states*. Surf. Sci., vol. 459, page 49, 2000.
- [Picozzi 04] S. Picozzi, A. Continenza & A. J. Freeman. *Role of structural defects on the half-metallic character of Co<sub>2</sub>MnGe and Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloys*. Phys. Rev. B, vol. 69, page 094423, 2004.
- [Picozzi 09] S. Picozzi & C. Ederer. *First principles studies of multiferroic materials*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 21, page 303201, 2009.
- [Picozzi 14] S. Picozzi. *Ferroelectric Rashba semiconductors as a novel class of multifunctional materials*. Frontiers in Physics, vol. 2, page 10, 2014.
- [Piekarz 07] P. Piekarz, K. Parlinski & A. M. Oleś. *Origin of the Verwey transition in magnetite : Group theory, electronic structure, and lattice dynamics study*. Phys. Rev. B, vol. 76, page 165124, 2007.
- [Plekhanov 14] E. Plekhanov, P. Barone, D. Di Sante & S. Picozzi. *Engineering relativistic effects in ferroelectric SnTe*. Phys. Rev. B, vol. 90, page 161108, 2014.
- [Popović 08] Z. S. Popović, S. Satpathy & R. M. Martin. *Origin of the two-dimensional electron gas carrier density at the LaAlO<sub>3</sub> on SrTiO<sub>3</sub> interface*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, page 256801, 2008.
- [Pradines 17a] B. Pradines. *Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétérostructures tout-Heusler*. PhD thesis, Université Paul Sabatier / Université de Toulouse, 2017.
- [Pradines 17b] B. Pradines, R. Arras, I. Abdallah, N. Biziere & L. Calmels. *First-principles calculation of the effects of partial alloy disorder on the static and dynamic magnetic properties of Co<sub>2</sub>MnSi*. Phys. Rev. B, vol. 95, page 094425, 2017.
- [Pradines 17c] B. Pradines, R. Arras & L. Calmels. *An ab initio study of the effects of vacancies on the static and dynamic magnetic properties of Co<sub>2</sub>MnSi*. J. Phys. Conf. Ser., vol. 903, page 012030, 2017.
- [Pradines 17d] B. Pradines, R. Arras & L. Calmels. *First-principles calculation of the effects of tetragonal distortions on the Gilbert damping parameter of Co<sub>2</sub>MnSi*. AIP Adv., vol. 7, page 056009, 2017.
- [Prakash 07] R. Prakash, R. J. Choudhary, L. S. Sharath Chandra, N. Lakshmi & D. M. Phase. *Electrical and magnetic transport properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films on a GaAs(100) substrate*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 19, page 486212, 2007.
- [Price 82] G. D. Price, S. L. Price & J. K. Burdett. *The factors influencing cation site-preferences in spinels a new mendelyevian approach*. Phys. Chem. Miner., vol. 8, page 69, 1982.
- [Przybylski 12] M. Przybylski, M. Dąbrowski, U. Bauer, M. Cinal & J. Kirschner. *Oscillatory magnetic anisotropy due to quantum well states in thin ferromagnetic films (invited)*. J. of Appl. Phys., vol. 111, page 07C102, 2012.
- [Qiao 18] J. Qiao, S. Peng, Y. Zhang, H. Yang & W. Zhao. *First-principles investigation of magnetocrystalline anisotropy oscillations in Co<sub>2</sub>FeAl/Ta heterostructures*. Phys. Rev. B, vol. 97, page 054420, 2018.
- [Qiu 12] Z. Qiu, Y. Kajiwara, K. Ando, Y. Fujikawa, K. Uchida, T. Tashiro, K. Harii, T. Yoshino & E. Saitoh. *All-oxide system for spin pumping*. Appl. Phys. Lett., vol. 100, page 022402, 2012.
- [Qiu 13] Z. Qiu, T. An, K. Uchida, D. Hou, Y. Shiomi, Y. Fujikawa & E. Saitoh. *Experimental investigation of spin Hall effect in indium thin oxide film*. Appl. Phys. Lett., vol. 103, page 182404, 2013.
- [Radaelli 14] G. Radaelli, D. Petti, E. Plekhanov, I. Fina, P. Torelli, B. R. Salles, M. Cantoni, C. Rinaldi, D. Gutiérrez, G. Panaccione, M. Varela, S. Picozzi, J. Fontcuberta & R. Bertacco. *Electric control of magnetism at the Fe/BaTiO<sub>3</sub> interface*. Nature Commun., vol. 5, page 3404, 2014.
- [Radisavljevic 11] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti & A. Kis. *Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors*. Nature Nanotech., vol. 6, page 147, 2011.
- [Ramirez 97] A. P. Ramirez. *Colossal magnetoresistance*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 9, page 8171, 1997.
- [Ramirez 07] A. P. Ramirez. *Oxide electronics emerge*. Science, vol. 315, page 1377, 2007.
- [Raphael 02] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen & V. G. Harris. *Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co<sub>2</sub>MnSi*. Phys. Rev. B, vol. 66, page 104429, 2002.
- [Rashba 59] E. I. Rashba & V. I. Sheka. *Symmetry of energy bands in crystals of wurtzite type II. Symmetry of bands with spin-orbit interaction included*. Fiz. Tverd. Tela : Collected Papers, vol. 2, page 162, 1959.
- [Rastogi 14] A. Rastogi, S. Tiwari, J. J. Pulikkotil, Z. Hossain, D. Kumar & R. C. Budhani.  *$\delta$ -doped LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> interface : Electrical transport and characterization of the interface potential*. EPL, vol. 106, page 57002, 2014.
- [Ravel 02] B. Ravel, M. P. Raphael, V. G. Harris & Q. Huang. *EXAFS and neutron diffraction study of the Heusler alloy Co<sub>2</sub>MnSi*. Phys. Rev. B, vol. 65, page 184431, 2002.
- [Reyren 07] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Müller, J.-M. Triscone & J. Mannhart. *Superconducting interfaces between insulating oxides*. Science, vol. 317, page 1196, 2007.
- [Reyren 12] N. Reyren, M. Bibes, E. Lesne, J.-M. George, C. Deranlot, S. Collin, A. Barthélémy & H. Jaffrès. *Gate-controlled spin injection at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces*. Phys. Rev. Lett., vol. 108, page 186802, 2012.
- [Ridier 18] K. Ridier, D. Aureau, B. Bérini, Y. Dumont, N. Keller, J. Vigneron, A. Etcheberry, B. Domengès & A. Fouchet. *Tuning the electronic properties of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces by irradiating the LaAlO<sub>3</sub> surface with low-energy cluster ion beams*. Phys. Rev. B, vol. 97, page 035146, 2018.
- [Rigato 10] F. Rigato, S. Piano, M. Foerster, F. Giubileo, A. M. Cucolo & J. Fontcuberta. *Andreev reflection in ferrimagnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spin filters*. Phys. Rev. B, vol. 81, page 174415, 2010.
- [Rinaldi 16] C. Rinaldi, J. C. Rojas-Sánchez, R. N. Wang, Y. Fu, S. Oyarzun, L. Vila, S. Bertoli, M. Asa, L. Baldrati, M. Cantoni, J.-M. George, R. Calarco, A. Fert & R. Bertacco. *Evidence for spin to charge conversion in GeTe(111)*. APL Mater., vol. 4, no. 3, page 032501, 2016.
- [Rinaldi 18] C. Rinaldi, S. Varotto, M. Asa, J. Slawińska, 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 Lett., vol. 18, page 2751, 2018.
- [Rödel 15] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura & D. Damjanovic. *Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application*. J. Eur. Ceram. Soc., vol. 35, page 1659, 2015.
- [Rödel 16] T. C. Rödel, F. Fortuna, S. Sengupta, E. Frantzeskakis, P. LeFèvre, F. Bertran, B. Mercey, S. Matzen, G. Agnus, T. Maroutian, Ph. Lecoeur & A. F. Santander-Syro. *Universal fabrication of 2D electron systems in functional oxides*. Adv. Mater., vol. 28, page 1976, 2016.
- [Rojas-Sánchez 13] J. C. Rojas-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 Commun., vol. 4, page 2944, 2013.
- [Rondinelli 08] J. M. Rondinelli, M. Stengel & N. A. Spaldin. *Carrier-mediated magnetoelectricity in complex oxide heterostructures*. Nat. Nanotechnol., vol. 3, page 46, 2008.
- [Rondinelli 11] J. M. Rondinelli & N. A. Spaldin. *Structure and properties of functional oxide thin films : Insights from electronic-structure calculations*. Adv. Mater., vol. 23, page 3363, 2011.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Röntgen 88] W. C. Röntgen. *Ueber die durch Bewegung eines im homogenen electrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electro-dynamische Kraft*. Ann. Phys., vol. 271, page 264, 1888.
- [Roth 66] L. M. Roth. *Semiclassical theory of magnetic energy levels and magnetic susceptibility of Bloch electrons*. Phys. Rev., vol. 145, page 434, 1966.
- [Roy 12] A. Roy, R. Gupta & Garg A. *Multiferroic Memories*. Adv. Cond. Matter Phys., vol. 2012, page 926290, 2012.
- [Rozenberg 06] G. Kh. Rozenberg, M. P. Pasternak, W. M. Xu, Y. Amiel, M. Hanfland, M. Amboage, R. D. Taylor & R. Jeanloz. *Origin of the Verwey transition in magnetite*. Phys. Rev. Lett., vol. 96, page 045705, 2006.
- [Rubi 20] Km 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 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. npj Quantum Mater., vol. 5, page 9, 2020.
- [Rycerz 07] A. Rycerz, J. Tworzydło & C. W. J. Beenakker. *Valley filter and valley valve in graphene*. Nature Phys., vol. 3, page 172, 2007.
- [Saitoh 02] T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Morimoto, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada & Y. Aiura. *Half-metallic density of states in Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> due to Hund's rule coupling*. Phys. Rev. B, vol. 66, page 035112, 2002.
- [Sakuma 15] A. Sakuma. *First-principles study of the Gilbert damping constants of Heusler alloys based on the torque correlation model*. J. Phys. D, vol. 48, page 164011, 2015.
- [Sakuraba 06] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki & H. Kubota. *Giant tunneling magnetoresistance in Co<sub>2</sub>MnSi/Al-O/Co<sub>2</sub>MnSi magnetic tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett., vol. 88, page 192508, 2006.
- [Salvinelli 15] G. Salvinelli, G. Drera, A. Giampietri & L. Sangaletti. *Layer-resolved cation diffusion and stoichiometry at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface probed by X-ray photoemission experiments and site occupancy modeling*. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, page 25648, 2015.
- [Samuelsen 71] E. J. Samuelsen, Richard Silbergliitt, G. Shirane & J. P. Remeika. *Spin waves in ferromagnetic CrBr<sub>3</sub> studied by inelastic neutron scattering*. Phys. Rev. B, vol. 3, page 157, 1971.
- [Sanchez 16] O. L. Sanchez, D. Ovchinnikov, S. Misra, A. Allain & A. Kis. *Valley polarization by spin injection in a light-emitting van der Waals heterojunction*. Nano Lett., vol. 16, page 5792, 2016.
- [Sanders 15] T. D. Sanders, M. T. Gray, F. J. Wong & Y. Suzuki. *LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces doped with rare-earth ions*. Phys. Rev. B, vol. 91, page 205112, 2015.
- [Santander-Syro 11] A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhès, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthélémy & M. J. Rozenberg. *Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO<sub>3</sub>*. Nature, vol. 469, page 189, 2011.
- [Santander-Syro 14] A. F. Santander-Syro, F. Fortuna, C. Baillel, 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<sub>3</sub>*. Nature Mater., vol. 13, page 1085, 2014.
- [Schafranek 10] R. Schafranek, J. Schaffner & A. Klein. *In situ photoelectron study of the (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> contact formation*. J. Eur. Ceram. Soc., vol. 30, page 187, 2010.
- [Schafranek 11] R. Schafranek, S. Li, F. Chen, W. Wu & A. Klein. *PbTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface : Energy band alignment and its relation to the limits of Fermi level variation*. Phys. Rev. B, vol. 84, page 045317, 2011.
- [Schliemann 03] J. Schliemann, J. C. Egues & D. Loss. *Nonballistic spin-field-effect transistor*. Phys. Rev. Lett., vol. 90, page 146801, 2003.
- [Schlom 15] D. G. Schlom. *Perspective : Oxide molecular-beam epitaxy rocks!* APL Mater., vol. 3, page 062403, 2015.
- [Schütz 15] P. Schütz, F. Pfaff, P. Scheiderer, Y. Z. Chen, N. Pryds, M. Gorgoi, M. Sing & R. Claessen. *Band bending and alignment at the spinel/perovskite  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface*. Phys. Rev. B, vol. 91, page 165118, 2015.
- [Scott 07] J. F. Scott. *Multiferroic memories*. Nature Mater., vol. 6, no. 4, page 256, 2007.
- [Seko 10] A. Seko, F. Oba & I. Tanaka. *Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis*. Phys. Rev. B, vol. 81, page 054114, 2010.
- [Seneor 99] P. Seneor, A. Fert, J.-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff & A. Vaurès. *Large magnetoresistance in tunnel junctions with an iron oxide electrode*. Appl. Phys. Lett., vol. 74, page 4017, 1999.
- [Senn 12] M. S. Senn, J. P. Wright & J. P. Attfield. *Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite*. Nature, vol. 481, page 173, 2012.
- [Shanavas 14] K. V. Shanavas, Z. S. Popović & S. Satpathy. *Theoretical model for Rashba spin-orbit interaction in d electrons*. Phys. Rev. B, vol. 90, page 165108, 2014.
- [Shanavas 16] K. V. Shanavas. *Theoretical study of the cubic Rashba effect at the SrTiO<sub>3</sub>(001) surfaces*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 045108, 2016.
- [Shen 16] J. Shen, J. Cong, D. Shang, Y. Chai, S. Shen, K. Zhai & Y. Sun. *A multilevel nonvolatile magnetoelectric memory*. Sci. Rep., vol. 6, page 34473, 2016.
- [Shimada 13] T. Shimada, T. Ueda, J. Wang & T. Kitamura. *Hybrid Hartree-Fock density functional study of charged point defects in ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, vol. 87, page 174111, 2013.
- [Singh 17] 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 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces*. Phys. Rev. B, vol. 96, page 024509, 2017.
- [Sinova 04] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth & A. H. MacDonald. *Universal intrinsic spin Hall effect*. Phys. Rev. Lett., vol. 92, page 126603, 2004.
- [Sinova 12] J. Sinova, J. Wunderlich & T. Jungwirth. *Handbook of spin transport and magnetism, chapitre Chapter 25 - Anomalous and spin-injection Hall effects*. CRC press, Taylor & Francis group, 2012.
- [Sinova 15] J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back & T. Jungwirth. *Spin Hall effects*. Rev. Mod. Phys., vol. 87, page 1213, 2015.
- [Sinova 17] J. Sinova & T. Jungwirth. *Surprises from the spin Hall effect*. Phys. Today, vol. 70, page 38, 2017.
- [Slater 54] J. C. Slater & G. F. Koster. *Simplified LCAO method for the periodic potential problem*. Phys. Rev., vol. 94, page 1498, 1954.
- [Slawińska 19] J. Slawińska, D. Di Sante, S. Varotto, C. Rinaldi, R. Bertacco & S. Picozzi. *Fe/GeTe(111) heterostructures as an avenue towards spintronics based on ferroelectric Rashba semiconductors*. Phys. Rev. B, vol. 99, page 075306, 2019.
- [Slonczewski 96] J. C. Slonczewski. *Current-driven excitation of magnetic multilayers*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 159, page L1, 1996.
- [Smogunov 04] A. Smogunov, A. Dal Corso & E. Tosatti. *Ballistic conductance of magnetic Co and Ni nanowires with ultrasoft pseudopotentials*. Phys. Rev. B, vol. 70, page 045417, 2004.
- [Son 10] W.-J. Son, E. Cho, J. Lee & S. Han. *Hydrogen adsorption and carrier generation in LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> heterointerfaces : A first-principles study*. J. Phys. Condens. Matter, vol. 22, page 315501, 2010.
- [Song 17] Q. Song, H. Zhang, T. Su, W. Yuan, Y. Chen, W. Xing, J. Shi, J. Sun & W. Han. *Observation of inverse Edelstein effect in Rashba-split 2DEG between SrTiO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub> at room temperature*. Science Advances, vol. 3, 2017.
- [Soven 67] P. Soven. *Coherent-potential model of substitutional disordered alloys*. Phys. Rev., vol. 156, page 809, 1967.
- [Spaldin 05] N. A. Spaldin & M. Fiebig. *The renaissance of magnetoelectric multiferroics*. Science, vol. 309, page 391, 2005.
- [Spaldin 10] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong & R. Ramesh. *Multiferroics : Past, present, and future*. Phys. Today, vol. 63, page 38, 2010.
- [Spaldin 19] N. A. Spaldin & R. Ramesh. *Advances in magnetoelectric multiferroics*. Nature Mater., vol. 18, page 203, 2019.
- [Stein 83] D. Stein, K. v. Klitzing & G. Weimann. *Electron spin resonance on GaAs - Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As heterostructures*. Phys. Rev. Lett., vol. 51, page 130, 1983.
- [Steiner 16] S. Steiner, S. Khmelevskiy, M. Marsmann & G. Kresse. *Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> alloys*. Phys. Rev. B, vol. 93, page 224425, 2016.
- [Stevanović 11] V. Stevanović, M. d'Avezac & A. Zunger. *Universal electrostatic origin of cation ordering in A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> spinel oxides*. J. Am. Chem. Soc., vol. 133, page 11649, 2011.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Stormer 83] H. L. Stormer, Z. Schlesinger, A. Chang, D. C. Tsui, A. C. Gossard & W. Wiegmann. *Energy structure and quantized Hall effect of two-dimensional holes*. Phys. Rev. Lett., vol. 51, page 126, 1983.
- [Stornaiuolo 15] D. Stornaiuolo, C. Cantoni, G. M. De Luca, R. Di Capua, E. Di. Gennaro, G. Ghiringhelli, B. Jouault, D. Marré, D. Mas-sarotti, F. Miletto Granozio, I. Pallecchi, C. Piamonteze, S. Rusponi, F. Tafuri & M. Salluzzo. *Tunable spin polarization and superconductivity in engineered oxide interfaces*. Nature Mater., vol. 15, page 278, 2015.
- [Studniarek 17] M. Studniarek, S. Cherifi-Hertel, E. Urbain, U. Halisdemir, R. Arras, B. Taudul, F. Schleicher, M. Hervé, C.-H. Lambert, A. Hamadeh, L. Joly, F. Scheurer, G. Schmerber, V. Da Costa, B. Warot-Fonrose, C. Marcelot, O. Mauguin, L. Largeau, F. Leduc, F. Choueikani, E. Otero, W. Wulfhekkel, J. Arabski, Ph. Ohresser, W. Weber, E. Beaurepaire, S. Boukari & M. Bowen. *Modulating the ferromagnet/molecule spin hybridization using an artificial magnetoelectric*. Adv. Funct. Mater., vol. 27, page 1700259, 2017.
- [Subagyo 07] A. Subagyo, Y. Sasaki, H. Oka & K. Sueoka. *Inhomogeneous surface electronic properties and charge ordering in epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films on MgO(001)*. Phys. Status Solidi (b), vol. 244, page 4482, 2007.
- [Sugahara 04] S. Sugahara & M. Tanaka. *A spin metal-oxide-semiconductor field-effect transistor using half-metallic-ferromagnet contacts for the source and drain*. Appl. Phys. Lett., vol. 84, page 2307, 2004.
- [Sugahara 10] S. Sugahara & J. Nitta. *Spin-transistor electronics : An overview and outlook*. Proceedings of the IEEE, vol. 98, page 2124, 2010.
- [Sulpizio 14] J. A. Sulpizio, S. Ilani, P. Irvin & J. Levy. *Nanoscale phenomena in oxide heterostructures*. Annu. Rev. Mater. Res., vol. 44, page 117, 2014.
- [Sun 18] M. Sun, X. Wang & W. Mi. *Large magnetoresistance in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/4,4'-Bipyridine/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> organic magnetic tunnel Junctions*. J. Phys. Chem. C, vol. 122, page 3115, 2018.
- [Sun 19] L. Sun, D. Ban, E. Liu, X. Li, H. Peng, Z. Yao, Z. Huang, Y. Zhai & H. Zhai. *Effect of substrate temperature on antiphase boundaries and spin polarization of thin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film on Si (100)*. Thin Solid Films, page 137698, 2019.
- [Swartz 14] A. G. Swartz, S. Harashima, Y. Xie, D. Lu, B. Kim, C. Bell, Y. Hikita & H. Y. Hwang. *Spin-dependent transport across Co/LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterojunctions*. Appl. Phys. Lett., vol. 105, page 032406, 2014.
- [Szabó 19] Á. Szabó, A. Jain, M. Parzefall, L. Novotny & M. Luisier. *Electron transport through metal/MoS<sub>2</sub> interfaces : Edge- or area-dependent process ?* Nano Lett., vol. 19, page 3641, 2019.
- [Takahashi 17] N. Takahashi, T. Huminiuc, Y. Yamamoto, T. Yanase, T. Shimada, A. Hirohata & T. Nagahama. *Fabrication of Epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Film on a Si(111) Substrate*. Sci. Rep., vol. 7, page 7009, 2017.
- [Tao 16] L. L. Tao & J. Wang. *Strain-tunable ferroelectricity and its control of Rashba effect in KTaO<sub>3</sub>*. J. of Appl. Phys., vol. 120, no. 23, page 234101, 2016.
- [Tao 17] L. L. Tao, T. R. Paudel, A. A. Kovalev & E. Y. Tsymlal. *Reversible spin texture in ferroelectric HfO<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B, vol. 95, no. 24, page 245141, June 2017.
- [Tao 18] L. L. Tao & Evgeny Y. Tsymlal. *Persistent spin texture enforced by symmetry*. Nature Commun., vol. 9, page 2763, 2018.
- [Thiel 06] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider & J. Mannhart. *Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures*. Science, vol. 313, page 1942, 2006.
- [Thiele 07] C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel & L. Schultz. *Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> / PMN-PT(001) (A=Sr,Ca)*. Phys. Rev. B, vol. 75, page 054408, 2007.
- [Tokura 14] Y. Tokura, S. Seki & N. Nagaosa. *Multiferroics of spin origin*. Rep. on Prog. in Phys., vol. 77, page 076501, 2014.
- [Tran 06] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz & P. Novák. *Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons : Applications to transition-metal monoxides*. Phys. Rev. B, vol. 74, page 155108, 2006.
- [Treves 62] D. Treves & S. Alexander. *Observation of antisymmetric exchange interaction in Yttrium orthoferrite*. J. Appl. Phys., vol. 33, page 1133, 1962.
- [Tsukazaki 07] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Kita, Y. Ohno, H. Ohno & M. Kawasaki. *Quantum Hall effect in polar oxide heterostructures*. Science, vol. 315, page 1388, 2007.
- [Tsymlal 06] E. Y. Tsymlal & H. Kohlstedt. *Tunneling across a ferroelectric*. Science, vol. 313, page 181, 2006.
- [Uecker 17] R. Uecker, R. Bertram, M. Brützmam, Z. Galazka, T. M. Gesing, C. Guguschev, D. Klimm, M. Klupsch, A. Kwasniewski & D. G. Schlom. *Large-lattice-parameter perovskite single-crystal substrates*. J. Cryst. Growth, vol. 457, page 137, 2017.
- [Umeno 06] Y. Umeno, B. Meyer, C. Elsässer & P. Gumbsch. *Ab initio study of the critical thickness for ferroelectricity in ultrathin Pt/PbTiO<sub>3</sub>/Pt films*. Phys. Rev. B, vol. 74, page 060101, 2006.
- [Vajna 12] Sz. 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*. Phys. Rev. B, vol. 85, page 075404, 2012.
- [Valenzuela 12] R. Valenzuela. *Novel applications of ferrites*. Phys. Res. Int., vol. 2012, page 591839, 2012.
- [Van Der Biest 74] O. Van Der Biest & G. Thomas. *Cation stacking faults in lithium ferrite spinel*. Phys. Status Solidi (a), vol. 24, page 65, 1974.
- [van der Zaag 00] P. J. van der Zaag, P. J. H. Bloemen, J. M. Gaines, R. M. Wolf, P. A. A. van der Heijden, R. J. M. van de Veerdonk & W. J. M. de Jonge. *On the construction of an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based all-oxide spin valve*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 211, page 301, 2000.
- [Varignon 18] J. Varignon, L. Vila, A. Barthélémy & M. Bibes. *A new spin for oxide interfaces*. Nature Phys., vol. 14, page 322, 2018.
- [Varignon 19] J. Varignon, J. Santamaria & M. Bibes. *Electrically switchable and tunable Rashba-type spin splitting in covalent perovskite oxides*. Phys. Rev. Lett., vol. 122, page 116401, 2019.
- [Vas'ko 79] F. T. Vas'ko. *Spin splitting in the spectrum of two-dimensional electrons due to the surface potential*. JETP Lett., vol. 30, page 541, 1979.
- [Vaz 09] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, A.-B. Posadas & C. H. Ahn. *Magnetic anisotropy modulation of magnetite in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>(100) epitaxial structures*. Appl. Phys. Lett., vol. 94, page 022504, 2009.
- [Vaz 17] D. C. Vaz, E. Lesne, A. Sander, H. Naganuma, E. Jacquet, J. Santamaria, A. Barthélémy & M. Bibes. *Tuning up or down the critical thickness in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> through in situ deposition of metal overlayers*. Adv. Mater., vol. 29, page 1700486, 2017.
- [Vaz 18] D. C. Vaz, A. Barthélémy & M. Bibes. *Oxide spin-orbitronics : New routes towards low-power electrical control of magnetization in oxide heterostructures*. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 57, page 0902A4, 2018.
- [Vaz 19] 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 Mater., vol. 18, page 1187, 2019.
- [Veit 18] M. J. Veit, R. Arras, B. J. Ramshaw, R. Pentcheva & Y. Suzuki. *Nonzero Berry phase in quantum oscillations from giant Rashba-type spin splitting in LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures*. Nature Commun., vol. 9, page 1458, 2018.
- [Veit 19] M. J. Veit, M. K. Chan, B. J. Ramshaw, R. Arras, R. Pentcheva & Y. Suzuki. *Three-dimensional character of the Fermi surface in ultrathin LaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures*. Phys. Rev. B, vol. 99, page 115126, March 2019.
- [Velev 08] J. P. Velev, P. A. Dowben, E. Y. Tsymlal, S. J. Jenkins & A. N. Caruso. *Interface effects in spin-polarized metal/insulator layered structures*. Surf. Sci. Rep., vol. 63, page 400, 2008.
- [Velev 11] J. P. Velev, S. S. Jaswal & E. Y. Tsymlal. *Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces*. Phil. Trans. R. Soc. A, vol. 369, page 3069, 2011.
- [Verwey 41] E. J. W. Verwey & P. W. Haayman. *Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)*. Physica, vol. 8, page 979, 1941.
- [Verwey 47a] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman & F. C. Romeijn. *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures, II. Electronic conductivity*. J. Chem. Phys., vol. 15, page 181, 1947.
- [Verwey 47b] E. J. W. Verwey & E. L. Heilmann. *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures, I. Cation arrangement in spinels*. J. Chem. Phys., vol. 15, page 174, 1947.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Vlašín 16] O. Vlašín, R. Jarrier, R. Arras, L. Calmels, B. Warot-Fonrose, C. Marcelot, M. Jamet, P. Ohresser, F. Scheurer, R. Hertel, G. Herranz & S. Cherifi-Hertel. *Interface Magnetoelectric Coupling in Co/Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>*. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, page 7553, 2016.
- [Vosko 80] S. H. Vosko, L. Wilk & M. Nusair. *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis*. Can. J. Phys., vol. 58, page 1200, 1980.
- [Wahler 16] M. Wahler, N. Homonnay, T. Richter, A. Müller, C. Eischmidt, B. Fuhrmann & G. Schmidt. *Inverse spin Hall effect in a complex ferromagnetic oxide heterostructure*. Sci. Rep., vol. 6, page 28727, 2016.
- [Waldrop 16] M. M. Waldrop. *The chips are down for Moore's law*. Nature, vol. 530, page 144, 2016.
- [Wang 09] Y. Wang, M. K. Niranjan, J. D. Burton, J. M. An, K. D. Belashchenko & E. Y. Tsymbal. *Prediction of a spin-polarized two-dimensional electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/EuO(001) interface*. Phys. Rev. B, vol. 79, page 212408, 2009.
- [Wang 12] W. Wang. *Electronic structure and magnetism of transition metal oxides : the case of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. PhD thesis, Université de Cergy Pontoise, 2012.
- [Wang 13] W. Wang, J.-M. Mariot, M. C. Richter, O. Heckmann, W. Ndiaye, P. De Padova, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, F. Bondino, E. Magnano, J. Krempaský, P. Blaha, C. Cacho, F. Parmigiani & K. Hricovini. *Fe t<sub>2g</sub> band dispersion and spin polarization in thin films of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001)/MgO(001) : Half-metallicity of magnetite revisited*. Phys. Rev. B, vol. 87, page 085118, 2013.
- [Wang 17] Y. Wang, R. Ramaswamy, M. Motapothula, K. Narayanapillai, D. Zhu, J. Yu, T. Venkatesan & H. Yang. *Room-temperature giant charge-to-spin conversion at the SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> oxide interface*. Nano Lett., vol. 17, page 7659, 2017.
- [Wang 19] L. Wang, W. Pan, W. X. Hu & D. Y. Sun. *Strain-induced indirect-to-direct bandgap transition in an np-type LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(110) superlattice*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 21, page 7075, 2019.
- [Wang 20] H. Wang, P. Gopal, S. Picozzi, S. Curtarolo, M. Buongiorno Nardelli & J. Ślawińska. *Spin Hall effect in prototype Rashba ferroelectrics GeTe and SnTe*. npj Comput. Mater., vol. 6, page 7, 2020.
- [Webster 71] P.J. Webster. *Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*. J. Phys. Chem. Solids, vol. 32, page 1221, 1971.
- [Winkler 03] R. Winkler. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [Witczak-Krempa 14] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim & L. Balents. *Correlated quantum phenomena in the strong spin-orbit regime*. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., vol. 5, page 57, 2014.
- [Woltmann 15] C. Woltmann, T. Harada, H. Boschker, V. Srot, P. A. van Aken, H. Klauk & J. Mannhart. *Field-effect transistors with submicrometer gate lengths fabricated from LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>-based heterostructures*. Phys. Rev. Applied, vol. 4, page 064003, 2015.
- [Wu 10a] H.-C. Wu, M. Abid, B. S. Chun, R. Ramos, O. N. Mryasov & I. V. Shvets. *Probing one antiferromagnetic antiphase boundary and single magnetite domain using nanogap contacts*. Nano Lett., vol. 10, page 1132, 2010.
- [Wu 10b] M. W. Wu, J. H. Jiang & M. Q. Weng. *Spin dynamics in semiconductors*. Phys. Rep., vol. 493, page 61, 2010.
- [Wu 15] H.-C. Wu, C. Ó Coileáin, M. Abid, O. Mauit, A. Syrylybekov, A. Khalid, H. Xu, R. Gatensby, J. Jing Wang, H. Liu, L. Yang, G. S. Duesberg, H.-Z. Zhang, M. Abid & I. V. Shvets. *Spin-dependent transport properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> junctions*. Sci. Rep., vol. 5, page 15984, 2015.
- [Wulf 95] Wm. A. Wulf & Sally A. McKee. *Hitting the memory wall : Implications of the obvious*. SIGARCH Comput. Archit. News, vol. 23, page 20, 1995.
- [Wunderlich 05] J. Wunderlich, B. Kaestner, J. Sinova & T. Jungwirth. *Experimental observation of the spin-Hall effect in a two-dimensional spin-orbit coupled semiconductor system*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, page 047204, 2005.
- [Xu 16] T. Xu, T. Shimada, Y. Araki, J. Wang & T. Kitamura. *Multiferroic domain walls in ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> with oxygen deficiency*. Nano Lett., vol. 16, page 454, 2016.
- [Yafet 63] Y. Yafet. *g factors and spin-lattice relaxation of conduction electrons*. volume 14 of *Solid State Physics*, page 1. Academic Press, 1963.
- [Yamada 14] Y. Yamada, H. K. Sato, Y. Hikita, H. Y. Hwang & Y. Kanemitsu. *Spatial density profile of electrons near the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface revealed by time-resolved photoluminescence spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., vol. 104, page 151907, 2014.
- [Yamaguchi 17] N. Yamaguchi & F. Ishii. *Strain-induced large spin splitting and persistent spin helix at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface*. Appl. Phys. Express, vol. 10, page 123003, 2017.
- [Yamaguchi 18] N. Yamaguchi & F. Ishii. *First-principles study of Rashba spin splitting at strained SrTiO<sub>3</sub>(001) surfaces*. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, vol. 16, page 360, 2018.
- [Yan 18] H. Yan, Z. Zhang, S. Wang, X. Wei, C. Chen & K. Jin. *Magnetism control by doping in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerfaces*. ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, page 14209, 2018.
- [Yanase 84] A. Yanase & K. Siratori. *Band structure in the high temperature phase of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 53, page 312, 1984.
- [Yanase 99] A. Yanase & N. Hamada. *Electronic structure in high temperature phase of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 68, page 1607, 1999.
- [Yang 07] F. Yang, M. H. Tang, Z. Ye, Y. C. Zhou, X. J. Zheng, J. X. Tang, J. J. Zhang & J. He. *Eight logic states of tunneling magnetoconductance in multiferroic tunnel junctions*. J. Appl. Phys., vol. 102, page 044504, 2007.
- [Yang 12] Y. Yang, M. Stengel, W. Ren, X. H. Yan & L. Bellaiche. *Epitaxial short-period PbTiO<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub> superlattices studied by first-principles calculations*. Phys. Rev. B, vol. 86, page 144114, 2012.
- [Yang 16] K. Yang, S. Nazir, M. Behtash & J. Cheng. *High-throughput design of two-dimensional electron gas systems based on polar/nonpolar perovskite oxide heterostructures*. Sci. Rep., vol. 6, page 34667, 2016.
- [Ye 16] Y. Ye, J. Xiao, H. Wang, Z. Ye, H. Zhu, M. Zhao, Y. Wang, J. Zhao, X. Yin & X. Zhang. *Electrical generation and control of the valley carriers in a monolayer transition metal dichalcogenide*. Nature Nanotech., vol. 11, page 598, 2016.
- [Yin 13] Y. W. Yin, J. D. Burton, Y.-M. Kim, A. Y. Borisevich, S. J. Pennycook, S. M. Yang, T. W. Noh, A. Gruverman, X. G. Li, E. Y. Tsymbal & Qi Li. *Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface*. Nature Mater., vol. 12, page 397, 2013.
- [Yin 15] M.Y. Yin, X.C. Wang, W.B. Mi & B.H. Yang. *First principles prediction on the interfaces of Fe/MoS<sub>2</sub>, Co/MoS<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>*. Comput. Mater. Sci., vol. 99, page 326, 2015.
- [Yin 17] Y. Yin & Q. Li. *A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions*. Journal of Materiomics, vol. 3, page 245, 2017.
- [Yoon 05] K. S. Yoon, J. H. Koo, Y. H. Do, K. W. Kim, C. O. Kim & J. P. Hong. *Performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AlO<sub>x</sub>/CoFe magnetic tunnel junctions based on half-metallic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrodes*. J. Magn. Magn. Mater., vol. 285, page 125, 2005.
- [Yu 14] L. Yu & A. Zunger. *A polarity-induced defect mechanism for conductivity and magnetism at polar/nonpolar oxide interfaces*. Nature Commun., vol. 5, page 5118, 2014.
- [Zener 51] C. Zener. *Interaction between the d-Shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Phys. Rev., vol. 82, page 403, 1951.
- [Zeng 11] Q. Zeng, L. Zhang, X. Zhang, Q. Chen, Z. Feng, Y. Cai, L. Cheng & Z. Weng. *Vibrational and dielectric properties of magnesium aluminate spinel : A first-principles study*. Phys. Lett. A, vol. 375, page 3521, 2011.
- [Zeng 12] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao & X. Cui. *Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping*. Nature Nanotech., vol. 7, no. 8, page 490, 2012.
- [Zhang 91] Z. Zhang & S. Satpathy. *Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite*. Phys. Rev. B, vol. 44, page 13319, 1991.
- [Zhang 99] S. Zhang. *Spin-dependent surface screening in ferromagnets and magnetic tunnel junctions*. Phys. Rev. Lett., vol. 83, page 640, 1999.
- [Zhao 18] 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*. Phys. Rev. B, vol. 97, page 054107, 2018.
- [Zhirnov 08] Victor V. Zhirnov & Ralph K. Cavin. *Negative capacitance to the rescue ?* Nature Nanotech., vol. 3, page 77, 2008.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [Zhong 13] Z. Zhong, A. Tóth & K. Held. *Theory of spin-orbit coupling at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces and SrTiO<sub>3</sub> surfaces*. Phys. Rev. B, vol. 87, page 161102, 2013.
- [Zhong 15] Z. Zhong, L. Si, Q. Zhang, W.-G. Yin, S. Yunoki & K. Held. *Giant switchable Rashba effect in oxide heterostructures*. Adv. Mater. Interfaces, vol. 2, page 1400445, 2015.
- [Zhong 16] H. Zhong, R. Quhe, Y. Wang, Z. Ni, M. Ye, Z. Song, Y. Pan, J. Yang, L. Yang, M. Lei, J. Shi & J. Lu. *Interfacial properties of monolayer and bilayer MoS<sub>2</sub> contacts with metals : Beyond the energy band calculations*. Sci. Rep., vol. 6, page 21786, 2016.
- [Zhou 06] Y. Zhou, C. McEvoy, R. Ramos & I. V. Shvets. *The magnetic and magnetoresistance properties of ultrathin magnetite films grown on MgO substrate*. J. Appl. Phys., vol. 99, page 08J111, 2006.
- [Zou 15] K. Zou, S. Ismail-Beigi, K. Kisslinger, X. Shen, D. Su, F. J. Walker & C. H. Ahn. *LaTiO<sub>3</sub>/KTaO<sub>3</sub> interfaces : A new two-dimensional electron gas system*. APL Mater., vol. 3, page 036104, 2015.