

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Présenté par :

M^{lle} BOUCHARB Fadela

THÈME

**Etude ab-initio des propriétés électroniques et
magnétiques de l'hétérostructure
SrMnO₃/SrVO₃**

Soutenu le : 01 /07/2017 devant le jury :

Mr. A. BENZAIER	Professeur	Président	Université de Sidi-Bel-Abbès
M ^{elle} . H. SI ABDELKADER	Docteur	Examinatrice	Université de Tlemcen
Mr. G. MERAD	Professeur	Encadreur	Université de Tlemcen
Mr. O. B. BOUIADJRA	Doctorant	Co-Encadreur	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2016 -2017

Remerciements

Arrivée au terme de mon travail de mémoire, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et mes remerciements à tous ceux qui, par leurs connaissances, leur soutien et leurs conseils, m'ont aidé à sa réalisation.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr Merad Ghouti, professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être mon encadreur, ainsi que pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire d'Etude et Prédiction des matériaux. Je le remercie pour ses conseils avisés et sa rigueur scientifique qui mon été d'une précieuse pour avancer.

Mes plus grands remerciements s'adressent aussi à mon co-encadreur Mr O. B. Bouiadjra, je le remercie profondément pour m'avoir initiée à la vie de chercheuse, pour sa disponibilité tout au long de ce travail et pour les précieuses discussions que j'ai eu l'occasion d'avoir avec lui.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Mr A. Benzair, Professeur à l'Université de sidi Bel Abbes, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance, et Dr. H. Si Abdelkader d'avoir bien voulu examiner mon travail, pour nos discussions scientifiques et pour ces encouragements.

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à l'ensemble des membres de la division DEPM ainsi que mes collègues, je les remercie tous pour leur bon humeur et pour tous ces moments de rire inoubliables qu'on a pu partager.

Mes plus chers remerciements sont dédiés à ma mère et ma famille qui, grâce à leur encouragement, leur soutien moral et leur conseil durant toutes ces longues années d'études, m'ont permis de surpasser les moments de doute et d'avancer droit vers mon objectif final.

*À ma mère et mon frère
À tous ceux qui me sont chers*

Résumé

La synthèse des hétérostructures d'oxyde métaux de transition est actuellement l'un des domaines les plus vivants dans la conception de nouveaux matériaux fonctionnels. Dans ce mémoire nous proposons un schéma simple pour prédire l'alignement de bande et le transfert de charge dans les interfaces isopolaires, basé sur la condition de continuité des états d'oxygène dans la matrice d'une hétérostructure composée de couches alternées de manganite et de vanadante SrMnO₃/SrVO₃. En prenant comme entrée uniquement des informations sur les propriétés électroniques et magnétique des composants massifs, nous montrons à l'aide d'un calcul *ab initio* que la différence d'électronégativité entre le vanadium et le manganèse provoque un transfert de charge modéré de VO₂ à MnO₂.

Mots-clés

Hétérostructure, perovskite, multiferroïque, spintronique, ab initio, transfert de charges, interface.

Abstract

The synthesis of transition metal heterostructures is currently one of the most alive fields in the design of novel functional materials. In this master, we propose a simple scheme to predict band alignment and charge transfer in isopolar interfaces. Based on the condition of continuity of oxygen states in the matrix of isopolar heterostructure composed of alternating layers of manganite and vanadante SrMnO₃/SrVO₃. Taking as input only the information on the electronic and magnetic properties of solid components, we show with an *ab initio* calculation that the difference in electronegativity between vanadium and manganese causes a moderate charge transfer from VO₂ to MnO₂.

Keywords

Heterostructure, perovskite, multiferroic, spintronic, ab initio, charge transfer, interface.

ملخص

ان تركيب واجهات المعادن الانتقالية هو حاليا هو واحد من أكثر المجالات حيوية في تصميم المواد الفنية الجديدة. في هذه الماجستير نقترح نموذج بسيط للتنبؤ بإمكانية تبادل الإلكترونات بين الاسطح البينية احادية القطب، والتي تعتمد على شرط استمرارية مدارات الاكسجين في الواجهات احادية القطب، التي تتكون من طبقات متناوبة من ذرات اكسيد المنغنيز و الفناديوم . نأخذ كمدخل فقط معلومات على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للمكونات الصلبة. ونبين باستخدام نهج الحساب *ab initio* ان الفرق في السالبية الكهربائية بين الفناديوم والمنغنيز يسبب نقل الكتروني معتدل من الطبقة VO₂ الى MnO₂.

Table des matières

Table des figures	6
Liste des tableaux	8
Introduction	9
I Etat de l'art et situation générale du sujet	11
I.1 Introduction	11
I.2 Les oxydes de structure pérovskite ABO_3	11
I.2.1 La structure cristalline	11
I.2.2 La valence des cations A et B	12
I.2.3 Critères de Stabilité : Facteur de tolérance	12
I.2.4 Propriétés physiques des oxydes pérovskites	15
I.3 La transition Métal-Isolant	19
I.3.1 La transition de Mott-Hubbard	19
I.3.2 Isolateurs de Mott-Hubbard et de transfert de charge	20
I.4 Les interfaces dans les hétérostructures d'oxydes pérovskites	21
I.5 Transfert de charge par la différence d'électronégativité	21
I.6 Le manganite de strontium $SrMnO_3$	25
I.7 Le vanadate de strontium $SrVO_3$	26
I.8 Conclusion	27
II DFT	28
II.1 Introduction	28
II.2 Outils théoriques	28
II.2.1 L'hamiltonien du système	28
II.2.2 Approximations fondamentales	29
II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	32
II.3 Le code VASP	35
II.3.1 Théorème de Bloch et ondes planes	36
II.3.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k	37
II.3.3 Approximation des pseudo-potentiels	37
II.4 Conclusion	38
III Résultats et Discussions	39
III.1 Introduction	39
III.2 Paramètres de calcul	39
III.3 Propriétés structurales	41
III.3.1 Test de convergence	41
III.3.2 Optimisation géométrique	42
III.3.3 Stabilité structurale	43

III.4 Propriétés électroniques	44
III.4.1 Le vanadate de strontium SrVO_3	44
III.4.2 Le manganite de strontium SrMnO_3	46
III.5 Propriétés magnétiques	47
III.5.1 Le vanadate de strontium SrVO_3	47
III.5.2 Le manganite de strontium SrMnO_3	48
III.6 Hétérostructures $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$	48
III.6.1 Propriétés structurales	49
III.6.2 Propriétés électroniques	49
III.6.3 Distribution de la densité de charge	52
III.6.4 Comptage électroniques et magnétiques	54
Conclusion générale	56
Bibliographie	57

Table des figures

I.1	Structure pérovskite.	12
I.2	L'effet de la taille ionique des cations A et B sur les distorsions de La structure pérovskite [1].	13
I.3	Déplacement des cations B suivants : a) un axe de tétrade $\Pi/2$, b) un axe de triade $2\Pi/3$, c) un axe dyade Π	13
I.4	Notation de Glazer	14
I.5	a) niveaux d'énergie des atomes isolés, b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales $3d$ en champ octaédrique , d-e) Effet Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique	15
I.6	Illustration schématique des couplages magnétiques entre les ions de MT : a-b-c) super-échange , d) Double échange ferromagnétique.	16
I.7	La relation entre la symétrie des groupes ponctuels cristallins et les propriétés diélectriques.	17
I.8	Déplacement de cation de site B dans l'octaèdre, b) réseau de dipôles parallèles dans une pérovskite avant et après l'application d'un champ électrique.	18
I.9	a) couplages magnéto-ferroïques, b) le couplage magnétoélectrique et le multiferroïsme.	18
I.10	Représentation schématique de la transition de Mott.	19
I.11	Illustration schématique des niveaux d'énergie pour (a) un isolateur Mott-Hubbard et (b) de transfert de charge générés par l'effet d'interaction de site- d	20
I.12	terminaisons possibles de la surface suivant (001).	21
I.13	Représentation schématique d'une interface pérovskite (001), b) Principe de l'alignement des états d'oxygène a l'interface.	22
I.14	l'énergie moyenne des états $2p$ de l'oxygène (symboles remplis) et l'énergie moyenne des orbitales d (symboles vides), en ce qui concerne le niveau de Fermi pour SrBO_3 (lignes solides), avec B étant un $3d$ (noir) , $4d$ (rouge) ou $5d$ (bleu). Pour la série $3d$, nous montrons en outre des énergies p de l'oxygène pour LaBO_3 (ligne pointillée) [2].	24
I.15	a) Schéma des trois polymorphes de SrMnO_3 , b) diagramme de phase de SrMnO_3 sous des différentes conditions de pression et de température [3], c) courbes d'aimantation isotherme de C- SrMnO_3 , 4H- SrMnO_3 et 6H- SrMnO_3 à 2 K de 70 à -70 kOe [4].	25
I.16	Polarisation ferroélectrique calculée de $\text{C}_G\text{-SrMnO}_3$ sous l'effet d'une contrainte épitaxial [5].	26
I.17	a) Structure de bande du système $(\text{SrTiO}_3)_4/(\text{SrVO}_3)_2$ avec un état d'isolant de Mott, b) Structure de bande du système $((\text{SrTiO}_3)_4/(\text{SrVO}_3)_5$ pour laquelle le couplage ne permet pas l'ouverture d'un gap d'énergie et conduit à un système métallique [6].	27

II.1	Principe du cycle auto-cohérent de VASP.	36
III.1	les structures cristallines des composés SrMnO ₃ (a) cubique, (b) hexagonal 4H, (c) hexagonal 6H ; (d) SrVO ₃ cubique.	40
III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux, a) pour le SrMnO ₃ et b) le SrVO ₃	41
III.3	Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure, a) pour le SrMnO ₃ et b) le SrVO ₃	41
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de a) SrMnO ₃ , dans la structure cubique, hexagonal de type 4H et 6H, b)SrVO ₃	43
III.5	Structure de bandes (a), densités d'état total (b) et partiel (c) du SrVO ₃ cubique.	44
III.6	la densité d'état partielle (PDOS) du composé SrVO ₃ a l'état pur (a, b, c), d) croquis d'une levée de dégénérescence des orbitales V 3d ¹ dans un champ octaédrique.	45
III.7	Structure de bandes (a), densités d'état total (b) et partiel (c) du SrMnO ₃ cubique.	46
III.8	la densité d'état partielle (PDOS) du composé SrMnO ₃ a l'état pur (a, b, c), d) croquis d'une levée de dégénérescence des orbitales V 3d ¹ dans un champ octaédrique.	47
III.9	Cellules de simulation de SrMnO ₃ (a),SrVO ₃ (b) à l'état massif, et des supercellules pour n=1 (c), n=2(d). La direction d'empilement de la supercellules est l'axe [0 0 1].	48
III.10	schématique de la structure de bande de, A) vanadates et B) manganites. C) et l'alignement de bande de la supercellule (SrMnO) _n /(SrVO) _n iso-structurale avant le transfert de charge, D) après le transfert de charge.	49
III.11	Structure de bandes (a), densités d'états totale (b) et partielle (c) de la supercellule (SMO) ₁ /(SVO) ₁	50
III.12	Structure de bandes (a), densités d'états totale (b) et partielle (c) de la supercellule (SMO) ₂ /(SVO) ₂	51
III.13	La densité d'états partielle des orbitales t _{2g} , e _g de site B/B', ainsi des états 2p d'oxygène, correspond au bulk et à l'hétérostructure (SrMnO ₃) _n /(SrVO ₃) _n	52
III.14	Comparaison des états Mn t _{2g} /e _g et V t _{2g} /e _g des couches MnO ₂ /VO ₂ entre la supercellule (SrMnO ₃) _n /(SrVO ₃) _n avec n=1, 2 et le SrMnO ₃ , SrVO ₃ en bulk.	52
III.15	Contours de la différence de densité de charges projetés sur le plan (0 $\bar{1}$ 0) des composés SrMnO ₃ (A) et SrVO ₃ (B).	53
III.16	Contours de la différence de densité de charges projetés sur le plan (0 $\bar{1}$ 0) des hétérostructures (SMO) ₁ /(SVO) ₁ (A) et (SMO) ₂ /(SVO) ₂ (B).	54

Liste des tableaux

III.1 Positions atomiques de Wyckoff des composés $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$ cubiques, ainsi de SrMnO_3 hexagonal de type 4H et 6H.	40
III.2 Le rayon de Wigner-Seitz et la configuration électronique choisi pour chaque atome.	40
III.3 Résultats de l'optimisation géométrique (a, c) ainsi du module de compression (B_0) pour SrMnO_3 cubique, hexagonale de type 4H et de type 6H.	42
III.4 Résultats de l'optimisation géométrique (a, c) ainsi du module de compression (B_0) pour SrVO_3 cubique.	42
III.5 W_i Largeur de la bande de Hubbard, ε_p , $\varepsilon_{t_{2g}}$ et ε_{e_g} niveaux d'énergie des atomes de site O, B de SrVO_3 et SrMnO_3 , respectivement.	45
III.6 La charge (C), la différence de la charge (ΔC), et le moment magnétique correspondant des hétérostructures (n= 1, 2), ainsi des composés SrMnO_3 et SrVO_3 à l'état massif.	47
III.7 Longueurs de liaison V–O et Mn–O dans les plans <i>ab</i> , <i>bc</i> et <i>ac</i> , ainsi Ω_{VO_6} et Ω_{MnO_6} les volumes octaédriques de la supercellule $(\text{SMO})_n/(\text{SVO})_n$ pour n=1, 2, ainsi des matériaux en bulk, <i>a</i> . [7].	50
III.8 Comparaison de la charge C des atomes d'oxygènes O du composé SrMnO_3 , entre la supercellule $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$ avec n=1, 2 et le SrMnO_3 en bulk.	55

Introduction

Les oxydes de métaux de transition, et particulièrement les pérovskites à base d'oxydes sont des matériaux dont les électrons fortement corrélés des couches $3d$ sont à l'origine d'un diagramme de phases très riche, et dont les propriétés telles la magnétorésistance colossale, la ferroélectricité, le magnétisme et la supraconductivité sont sensibles à la distorsion structurale et à la composition chimique des cristaux. De plus la synthèse des hétérostructures d'oxydes est actuellement l'un des domaines les plus vivants dans la conception de nouveaux matériaux fonctionnels, grâce à un immense progrès dans les techniques de croissance épitaxiale (le Dépôt Laser Pulsé (PLD), l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE)). Ces avancées ont entraîné de nombreuses opportunités pour faire émerger des propriétés physiques nouvelles inexistantes dans les cristaux massifs associés par la création d'une interface, et aussi de coupler différentes fonctionnalités, comme c'est le cas dans les hétérostructures extrinsèquement multiferroïques. Cette fonctionnalité c'est une conséquence directe de la compétition entre les différents degrés de liberté de charges, de spins, d'orbitales et de réseaux, et de leurs fortes dépendances qui rend ces matériaux très réactifs à une perturbation externe (température, contrainte épitaxial), ou interne (contrainte magnétique), et donc très fonctionnels [8,9].

Récemment, le processus de transfert de charge a réussi à attirer l'attention des physiciens. Ce mécanisme se traduit généralement par une quantification d'un gaz d'électrons, qui s'étend autour de l'interface, causée principalement par la discontinuité de la charge électronique ou autrement dit par une catastrophe polaire. Les hétérostructures LaAlO_3 et $\text{SrTiO}_3(001)$ [10], $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ [11, 12], sont des exemples parfaits de la découverte d'un gaz d'électrons bidimensionnels, où l'alternance des plans chargés et des plans neutres (AO , BO_2) donne naissance à une interface polaire. Dans un premier temps le potentiel électrostatique diverge avec l'épaisseur de la surface chargée (catastrophe polaire). Donc afin de compenser cette forte énergie, le système va chercher à transférer des électrons supplémentaires.

Effectivement, dans les hétérostructures d'oxyde la probabilité de présence d'une interface isopolaire est égale à la probabilité de présence d'une interface polaire. Une question naturelle se pose : Pouvons-nous inverser le processus et utiliser le transfert de charge interne pour induire la conductance via des interfaces isopolaires ? Théoriquement oui, en se basant sur un principe connu dans les jonctions pn semi-conductrices. C'est l'alignement de bande des états d'oxygène continue dans la matrice de l'hétérostructure ou plus précisément un transfert de charge contrôlé par la différence d'électronégativité visible comme une différence d'énergie $\Delta\varepsilon_p$ entre les deux oxydes.

Les besoins croissants de stockage de l'information et la nécessité d'un accès rapide aux données, sont à l'origine d'une course qui a stimulé la recherche de nouveaux dispositifs à base d'oxydes pérovskites ayant des propriétés magnétiques particulières pour l'électronique de spin. L'objectif essentiel de notre étude théorique est de prédire

et d'améliorer le processus de transfert de charge à une interface isopolaire, et ce afin d'augmenter le moment magnétique dans le but de proposer de nouveaux composés adaptés pour la réalisation des mémoires magnétiques non-volatile (MRAM).

Motivé par les recherches récentes dans les interfaces d'oxyde, et à l'aide de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous essayons dans le cadre de cette thématique d'étudier de nouvelles interfaces isopolaires de manganite et de vanadate, pouvant permettre de stabiliser un gaz d'électrons, sans introduire un désordre chimique.

A l'interface SMO/SVO la différence d'électronégativité entre V et Mn, fournit une opportunité pour le dopage électronique des couches MnO_2 par un transfert de charge interne, ce qui a pour résultat un ferromagnétisme et une conductivité émergents dans les couches SrMnO_3 extrinsèquement semi-métallique. En effet la présence d'une polarisation en spin au niveau de Fermi de 100%, avec un ordre ferromagnétique, fait de ce dernier un candidat idéal pour des applications en électroniques de spin (jonctions tunnel magnétiques...), à l'état pur ou même dans les hétérostructures.

Nous proposerons de présenter ce travail en trois chapitres. Le premier est consacré à une synthèse bibliographique sur les oxydes pérovskites et sur les composés cible, le deuxième chapitre présente les outils numériques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. La présentation des résultats obtenus par une étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de deux composés SrBO_3 (B : V, Mn), ainsi des hétérostructures $(\text{SrMnO}_3)_n / (\text{SrVO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) et leurs interprétations feront l'objet du troisième chapitre.

Chapitre I

Etat de l'art et situation générale du sujet

I.1 Introduction

Les pérovskites sont une classe de composés ayant des structures cristallines liées à celles de la pérovskite minérale de titanate de calcium CaTiO_3 , et peuvent être considérées comme étant dérivée d'une phase mère de formule générale ABX_3 . Les composés les plus connues avec cette structure sont des oxydes, mais nous avons également d'autres familles qui ont été identifiées tel que les halogénures, les cyanures, les oxynitrures et les sulfures.

Ce présent travail est focalisé sur la famille des oxydes pérovskites. La particularité de cette famille réside dans la variété incroyable de propriétés physicochimiques sensibles aux distorsions structurales, et à la composition chimique des cristaux tels que le transport électrique, le magnétisme et l'élasticité. De plus, l'existence de couplage entre ces ordres ferroïques va donner un avantage concurrentiel des matériaux multiferroïque. Ceci ouvre la porte pour avoir accès à de nombreuses applications technologiques incluant la spintronique, la catalyse, la micro-électronique, les capteurs de gaz, la cathode pour les piles à combustibles solides et les détecteurs infrarouges...etc.

Par la suite, nous proposerons une petite recherche bibliographique concernant la stabilité, ainsi les propriétés des perovskites, suivi par une introduction argumentative sur le principe de transfert de charge entraîné par la différence d'électronégativité ainsi qu'une étude initiative sur les composés objectives SrMnO_3 et SrVO_3 .

I.2 Les oxydes de structure pérovskite ABO_3

I.2.1 La structure cristalline

La structure pérovskite ABO_3 de plus haute symétrie est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, O_h^1 [Figure I.1 \[1\]](#). Où A est un cation alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un cation de transition de rayon atomique plus petit que celle de site A ; respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'oxygènes et au centre de chaque octaèdre d'oxygènes BO_6 .

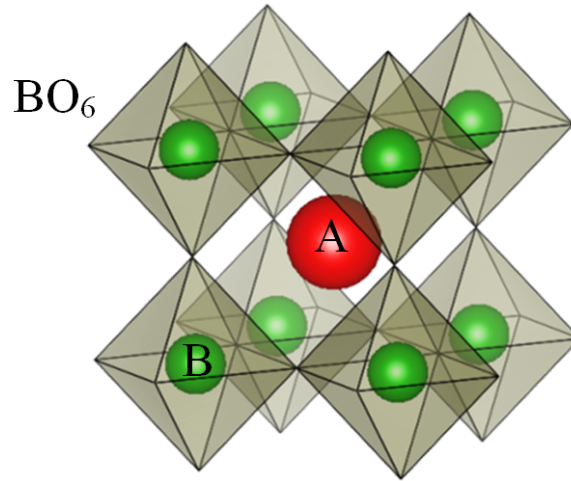


FIGURE I.1 – Structure pérovskite.

I.2.2 La valence des cations A et B

L'électro-neutralité de la structure est un facteur fondamental à prendre en considération, c.à.d. que la somme des cations A et B (+6 trous) doit compenser la charge des anions O^{2-} (-6 électrons). L'état de valence des cations A et B pourra différer d'une pérovskite à l'autre et donne lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$ ($KNbO_3$), $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ($SrTiO_3$), $A^{3+}B^{3+}O_3^{2-}$ ($LaTiO_3$).

la présence d'un faible déséquilibre de charge peut être compensée soit par changement de valence de cations soit par des lacunes d'oxygène. En revanche, le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitiel. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B $A_{1-x}A_xBO_3$, $AB_{1-x}B_xO_3$.

I.2.3 Critères de Stabilité : Facteur de tolérance

La plupart des structures d'oxyde pérovskite ne sont pas cubiques parfaites. En raison de la différence de taille entre les cations A et B, la structure présente souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques [Figure I.2](#). En effet, le déplacement des cations B dans les octaèdres, la déformation des octaèdres et l'inclinaison et/ou la rotation des octaèdres sont des distorsions courantes dans la structure pérovskite. Ces distorsions sont traduites par une structure d'équilibre avec une symétrie inférieure par rapport à une structure cubique parfaite.

Pour décrire la distorsion des structures pérovskites, le facteur de tolérance (Goldschmidt 1926) est introduit et défini comme l'écart de taille entre A et B comme suit [13] :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (I.1)$$

r_A , r_B et r_O sont des rayons ioniques des éléments des sites A, B et de l'oxygène.

De point de vue théorique t doit être égale à 1, mais expérimentalement, on trouve que les composés pérovskite adoptent l'arrangement cubique idéal pour $0,97 < t < 1,03$. Un grand nombre d'éléments peuvent former des structures pérovskite déformé pour des valeurs de t inférieures ou supérieures :

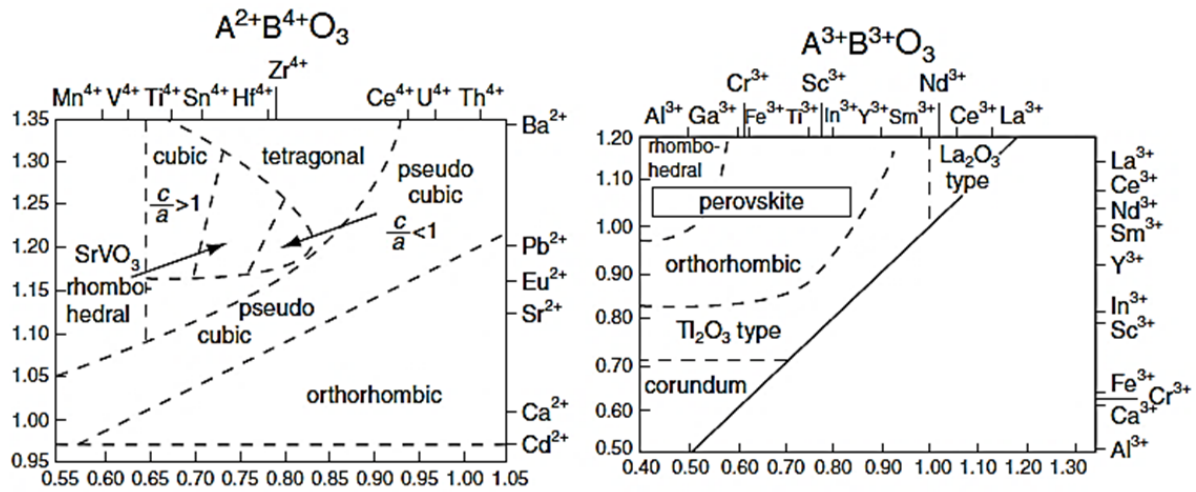


FIGURE I.2 – L'effet de la taille ionique des cations A et B sur les distorsions de La structure pérovskite [1].

$t > 1$: l'instabilité est dominée par les sites B : le cation A remplit intégralement la cavité cub-octaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique. Ceci résulte à un déplacement des cations B du barycentre de la cavité octaédrique.

$t < 1$: l'instabilité est dominée par le site A. Il en résulte généralement à une rotation et/ou une inclinaison des BO_6 , qui favorisent des distorsions antiferroélectriques.

I.2.3.1 Le déplacement de Cation B dans l'octaèdre

Le déplacement de Cation métallique du barycentre de l'octaèdre est attribué à l'effet Jahn-Teller de second ordre. Ce mécanisme s'applique à des molécules non linéaires avec un état fondamental électronique non dégénéré d^0 .

Pour préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre [Figure I.3](#). En effet le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O), ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite.

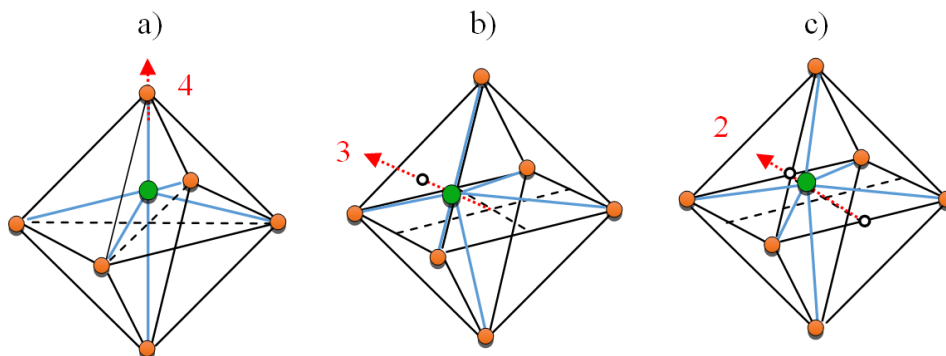


FIGURE I.3 – Déplacement des cations B suivants : a) un axe de tétrade $4C_2$, b) un axe de triade $3C_2$, c) un axe dyade $2C_2$

I.2.3.2 L'inclinaison et la rotation octaédrique

Dans de nombreux cas, une légère inclinaison des octaèdres autour des axes de symétrie, est associée à des cations A trop petits pour s'adapter à la structure idéale. L'inclinaison contribue à réduire légèrement la taille de la cavité du site A (mécanisme de compensation d'un décalage dans les longueurs des liaisons A-O/B-O). Elle peut également être envisagée en termes de rotations le long des axes x , y , et z .

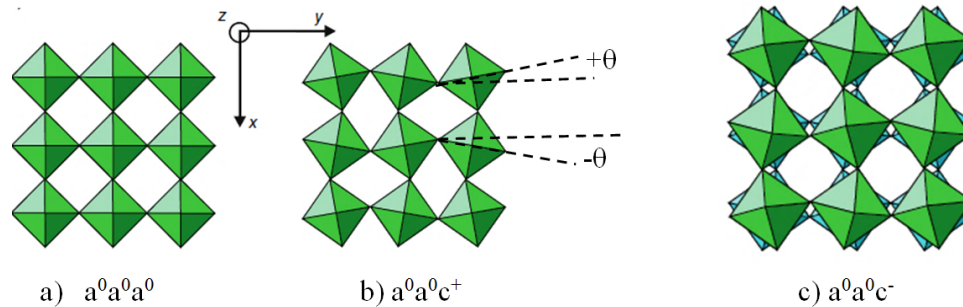


FIGURE I.4 – Notation de Glazer

Le système de nomenclature le plus fréquemment rencontré est celui de Glazer (1972), qui décrit 23 systèmes de 'tilts' [14, 15]. Une rotation est décrite par un symbole a, b ou c attribué à chacun des axes x , y , z , et représentant une amplitude (ou une angle) de rotation, $+\Theta$ (les octaèdres d'une couche n pivotent dans le même sens que ceux de la couche $n+1$) ou $-\Theta$ (les octaèdres d'une couche n pivotent dans le sens contraire de ceux de la couche $n+1$), sinon 0 s'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré Figure I.4. Ces inclinaisons et rotations sont extrêmement sensibles aux conditions extérieures de température, de pression et de contrainte.

I.2.3.3 Distorsion octaédrique

La déformation des structures octaédriques peut être attribuée à des perturbations internes (distorsion de Jahn-Teller de premier ordre) ou externe (déformation épitaxiale) [16]. Le théorème de Jahn-Teller dit qu'une molécule avec un état fondamental électronique dégénéré est instable et faussera pour enlever la dégénérescence électronique ; Cela implique que les pérovskites contenant des ions avec certaines configurations d'électrons d auront une stabilité accrue lorsqu'elles sont situées dans un environnement octaédrique déformé [17].

Les cations de site B sont toujours entourés par six anions d'oxygène voisins. En raison de la répulsion coulombienne entre les électrons des orbitales d cationiques et p d'oxygène, L'énergie de l'orbitale d augmente Figure I.5.(b). Ainsi, un champ cristallin crée par les octaèdres d'oxygène éclate les cinq orbitales d dégénérées en deux, une paire symétrique dégénérée triplement, marquée t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) et une paire antisymétrique doublement dégénérée supérieure marquée e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) ; ces dernières pointent directement selon l'axe des liaisons B-O Figure I.5.(c).

Un allongement ou une compression Figure I.5.(d-e, respectivement) de l'octaèdre éliminera la dégénérescence par un autre fractionnement des groupes t_{2g} et e_g qui est une deuxième levée de dégénérescence liée à l'effet Jahn-Teller. D'où la symétrie cubique s'abaisse à une structure tetragonal.

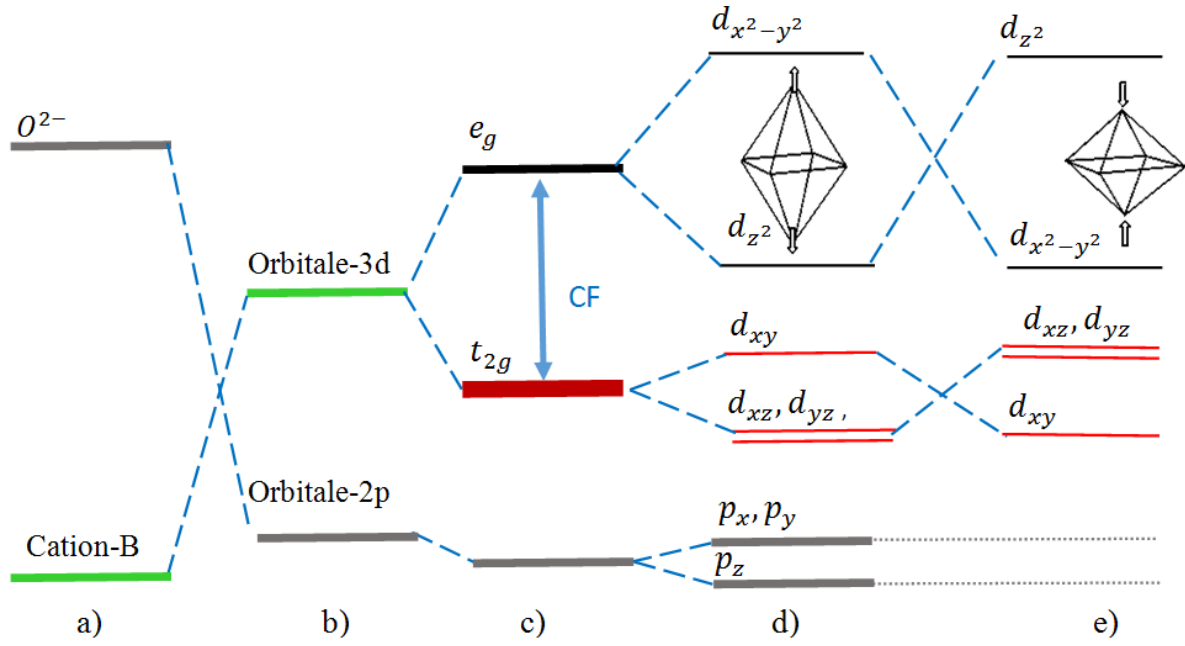


FIGURE I.5 – a) niveaux d'énergie des atomes isolés, b) déplacement des niveaux d'énergie dues au potentiel électrostatique, c) Levée de dégénérescence des orbitales 3d en champ octaédrique, d-e) Effet Jahn-Teller au sein d'un complexe octaédrique

I.2.4 Propriétés physiques des oxydes pérovskites

I.2.4.1 Propriétés magnétiques

L'occupation particulière d'un orbital spécifique permet d'optimiser non seulement les propriétés de transport, mais aussi l'état magnétique des oxydes de métaux de transition (OMT) ; La nature de l'ordre magnétique dans les solides est étroitement liée au caractère des interactions d'échange entre les atomes magnétiques. Ces interactions sont décrites par un hamiltonien d'Heisenberg [18, 19] :

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{I.2})$$

Où J présente l'interaction magnétique entre les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j sur les sites i et j , la constant d'échange J dépendent de la variation d'énergie d'échange d'état singulet et triplet.

$$J = E_s - E_t \quad (\text{I.3})$$

$$\text{si } \begin{cases} J > 0, E_s > E_t : & \text{couplage ferromagnétique, } \uparrow\uparrow \\ J < 0, E_s < E_t : & \text{couplage antiferromagnétique, } \uparrow\downarrow \end{cases}$$

De plus, d'après le modèle de Heitler-London l'échange est intra-atomique lorsque les états triplet sont favorisé et inter-atomique si l'état singulet est favorisé.

I.2.4.1.1 super-échange

Pour comprendre le couplage magnétique, le super-échange à été proposé par Hendrik Kramers en 1934. Ensuite la règle semi-empirique de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA) à été mise en place dans les années 1950, et dite que l'échange indirect entre les

ions MT voisins est médiée par les états d'oxygène p , le signe de l'interaction dépend de la géométrie des liaisons M_1-O-M_2 , ainsi que des occupations des orbitales d des cations M_1 et M_2 [17, 20].

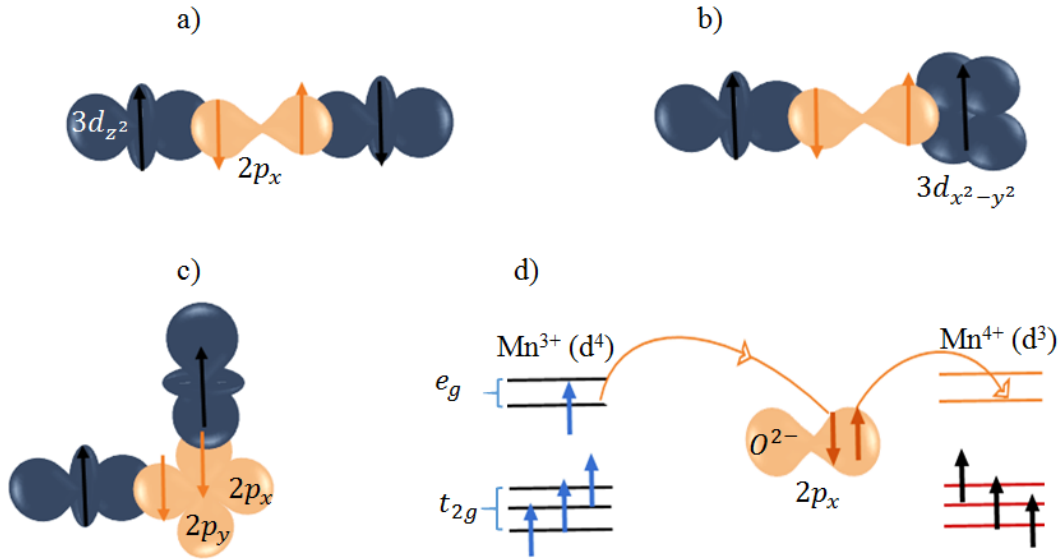


FIGURE I.6 – Illustration schématique des couplages magnétiques entre les ions de MT : a-b-c) super-échange , d) Double échange ferromagnétique.

1. Le Super-échange entre les orbitales à moitié remplies pour les liaisons de 180° est fortement antiferromagnétique Figure I.6.(a).
2. Le Super-échange entre un orbital semi-rempli et un presque vide (ou presque pleine) pour des liaisons de 180° est faiblement ferromagnétique, La configuration FM des spins est comme dans le cas précédent, liée au couplage de Hund avec la seule différence que le saut virtuel se produit entre des orbitales d de symétrie différente Figure I.6.(b).
3. Le Super-échange entre des orbites à moitié remplies pour des liaisons de 90° est faiblement ferromagnétique. Pour le trajet d'échange à 90° , les orbitales d des ions M_1 et M_2 interagissent avec différents orbitales p de l'oxygène voisin Figure I.6.(c).

I.2.4.1.2 Double échange

Dans les oxydes de métaux de transition, nous avons vu que l'interaction d'échange est du type super-échange, mais elle n'agit qu'entre des ions qui sont dans un état de valence fixé. Dans certains oxydes, l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage : c'est le cas par exemple des alliages $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ou $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, dans lesquels une fraction $1-x$ d'ions Mn est dans l'état Mn^{3+} avec un spin total $S = 2$, les autres ions Mn étant dans la configuration Mn^{4+} ($S = 3/2$), des électrons / trous supplémentaires sont formés sur les sites MT. Ces nouveaux porteurs de charge se déplacent librement à travers le cristal, une interaction ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , appelée double échange, se produit comme le montre la Figure I.6.(d) [17, 20].

I.2.4.2 Propriétés électriques

Les pérovskites isolantes sont généralement décrites comme diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ces noms décrivent la réponse du matériau, qui est toujours une polarisation électrique, à un stimulus externe appliqué.

Il existe une hiérarchie bien établie entre ces propriétés et la structure cristalline de la phase [Figure I.7](#). Les ferroélectriques sont un sous-ensemble non Centro-symétriques des pyroélectriques qui montrent une polarisation électrique spontanée P_s , même en l'absence d'un champ électrique

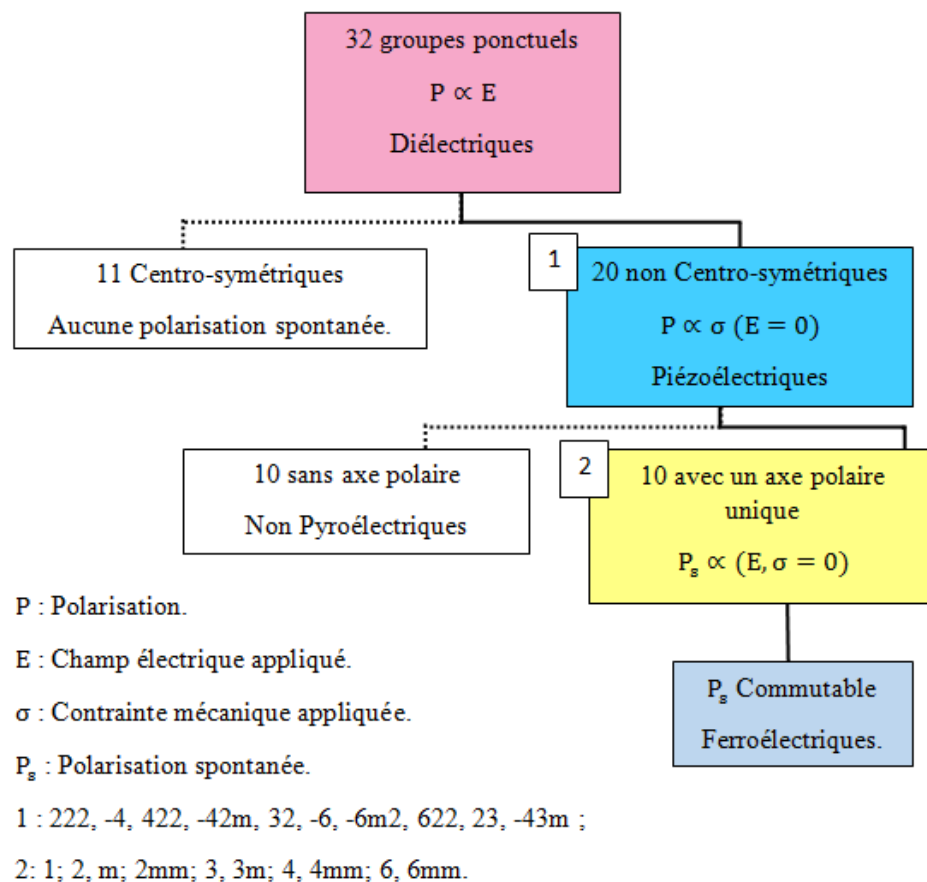


FIGURE I.7 – La relation entre la symétrie des groupes ponctuels cristallins et les propriétés diélectriques.

La cause fondamentale de la ferroélectricité dans les pérovskites d'oxyde peut être attribuée à l'idée que les cations de site B pourraient déplacer dans l'octaèdre [13, 21, 22], créant par la suite un dipôle électrique à l'intérieur de chaque octaèdre. La position du cation, pourrait être commutée d'une position décentrée à une autre sous l'influence d'un champ électrique suffisamment fort pour forcer les cations à basculer vers l'orientation opposée.

Le principe de l'antiferroélectricité (AFE) est analogue à celles des ferroélectriques. Cependant, contrairement à ces derniers, pour chaque déplacement cationique dans la maille AFE il existe son opposé. Par conséquent, la maille AFE est non polaire [22].

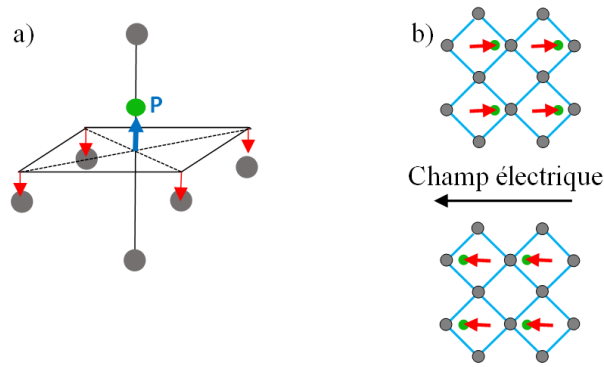


FIGURE I.8 – Déplacement de cation de site B dans l’octaèdre, b) réseau de dipôles parallèles dans une pérovskite avant et après l’application d’un champ électrique.

I.2.4.3 Propriétés multiferroïques

Les multiferroïques sont des phases qui présentent plus d’une propriété ferroïque simultanément, comme la ferroélectricité, l’antiferromagnétisme et la ferroélasticité. A première vue, les propriétés multiferroïques seraient considérées comme incompatibles entre elles. En général, une polarisation ferroélectrique est associée à un déplacement de cation B, ce qui est favorisé par des cations à orbitale vide d^0 (La raison exacte de l’importance de l’état d^0 est actuellement inconnue); Au contraire, le ferromagnétisme favorise des orbitales d^n partiellement remplies [13, 20].

La solution proposée pour épouser ces propriétés en une seule phase consiste à utiliser deux cations différents, un pour chaque rôle, à titre d’exemple le BiFeO_3 (multiferroïque intrinsèque) [23] emploie Bi^{3+} , en tant que cation responsable de la ferroélectricité, tandis que Fe^{3+} comme cation responsable de magnétisme. De plus, pour remédier à la rareté de ces composés, une autre approche a été considérée, qui consiste à les créer artificiellement par assemblage des de composés ayant des ordres Ferroïques différents, sous forme de bicouche, multicouche ou nanocomposite.

I.2.4.3.1 Couplage magnétoélectrique

La présence simultanée de plusieurs des ordres ferroïques peut conduire à d’autres interactions, et notamment des couplages peuvent exister entre ces différentes propriétés [24] Figure I.9.(a).

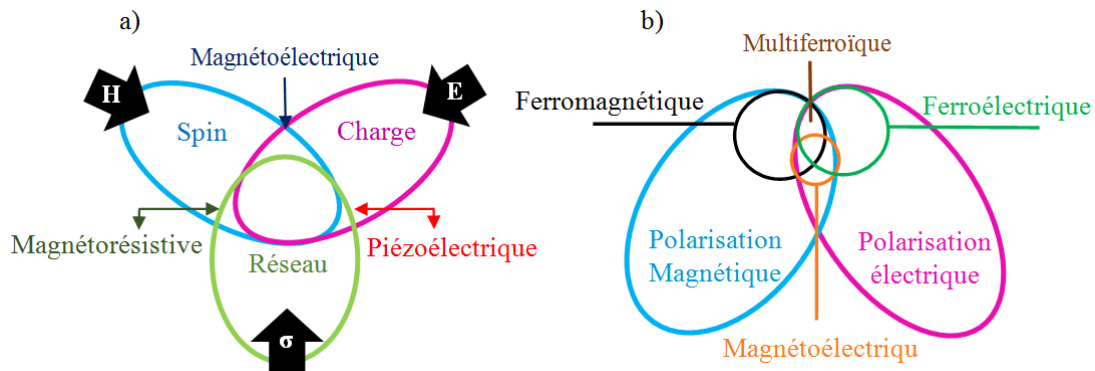


FIGURE I.9 – a) couplages magnéto-ferroïques, b) le couplage magnétoélectrique et le multiferroïsme.

Les pérovskite BiFeO_3 , BiMnO_3 , TbMnO_3 et HoMnO_3 , sont des multiferroïques avec un comportement ferroélectrique/ferromagnétique [20, 25, 26]. Dans lequel la polarisation électrique spontanée de ces matériaux est commutée par un champ magnétique et la magnétisation spontanée est commutée par un champ électrique. Il s'agit en effet d'un couplage magnéto-électrique Figure I.9.(b). Les composés multiferroïques peuvent donc être magnétoélectriques, mais tous les multiferroïques ne sont pas nécessairement magnétoélectriques.

I.3 La transition Métal-Isolant

Les transitions métal-isolant peuvent être classifiées en deux catégories (Mott 1990) les transitions de phase structurales et les transitions de phase électroniques. Pour la deuxième catégorie l'origine de la transition est purement électronique et cette transition peut être décrite par des modèles où le réseau est fixe. Les transitions de phase électroniques, peut-elle même être divisée en deux classes : l'une où la transition est gouvernée par les corrélations entre les électrons, est connu comme la transition de Mott-Hubbard [27, 28].

I.3.1 La transition de Mott-Hubbard

Dans certains oxydes de métaux de transition, on observe un comportement fortement isolant malgré un remplissage partiel de la bande de valence. Ce comportement trouve son origine dans les interactions électron-électron [27, 28].

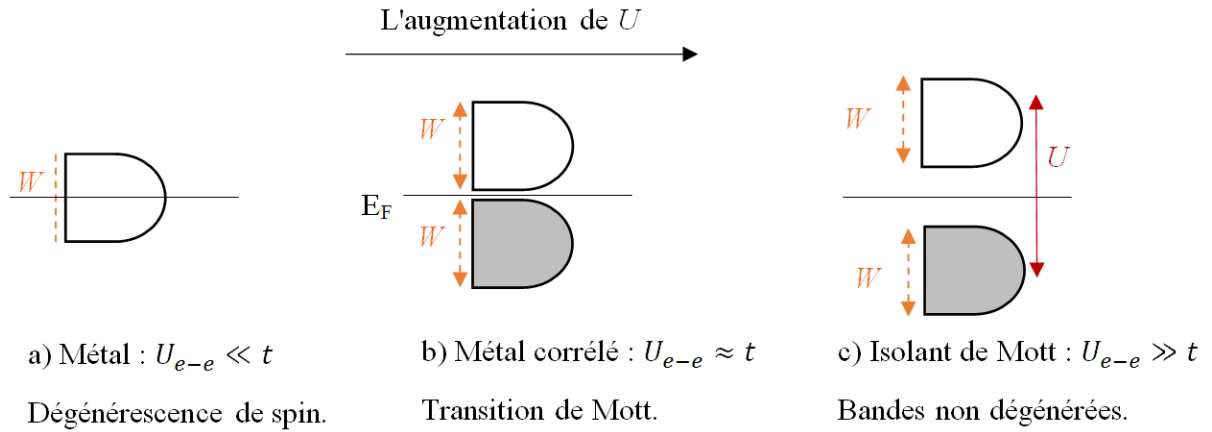


FIGURE I.10 – Représentation schématique de la transition de Mott.

Dans un ensemble cristallin de potentiels atomiques à un électron par atome, où l'interaction coulombienne entre électrons est importante et la densité des électrons est grande (ou quand la distance interatomique est petite), les noyaux ionisés seront écrantés et le système sera métallique. Mott a suggéré que pour des distances interatomiques plus grandes qu'une certaine valeur critique (rayon de Bohr r_B), l'écrantage disparaîtra et le système deviendra un isolant [29, 30]. Cet argument s'appuie sur l'interaction coulombienne à longue portée. En cas d'interaction électron-électron à courte portée, la transition métal isolant est susceptible d'exister dans un modèle "tight - binding" [30], connue comme le modèle de Hubbard. Dans ce modèle, l'hamiltonien du système s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} -t_{i,j} (\hat{a}_{i\uparrow}^+ \hat{a}_{j\uparrow} + \hat{a}_{i\downarrow}^+ \hat{a}_{j\downarrow}) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \quad (\text{I.4})$$

$\hat{a}_{i\sigma}^+$, $\hat{a}_{j\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation respectivement pour les électrons avec le spin σ sur le site i . La sommation dans le terme " des liaisons fortes " se fait sur les plus proches voisins, et $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma}$.

Dans l'équation (I.4) t est la probabilité de saut de l'électron qui tend à délocaliser les électrons et donc à assurer un comportement métallique (fixe la largeur de la bande de Hubbard W). U_{e-e} est l'interaction électron-électron, favorise leur localisation et donc un comportement isolant. D'où pour

1. $U \gg t$, on obtient un état isolant ;
2. $U \ll t$, le système devient métallique ;
3. $U \approx t$, on prévoit une transition métal-isolant du premier ordre dû au potentiel coulombien à longue portée.

I.3.2 Isolateurs de Mott-Hubbard et de transfert de charge

L'écart de bande du type d-d est une caractéristique fondamentale d'un isolant de Mott-Hubbard, le niveau d'oxygène p (ε_p) est beaucoup plus faible que le niveau de métal de transition d (ε_d) et $|\varepsilon_d - \varepsilon_p|$ est supposé être plus grand que U_{d-d} Figure I.11.(a). Pour cette raison l'excitation de charge correspondant à une excitation d'électrons d localisés vers des sites d voisins.

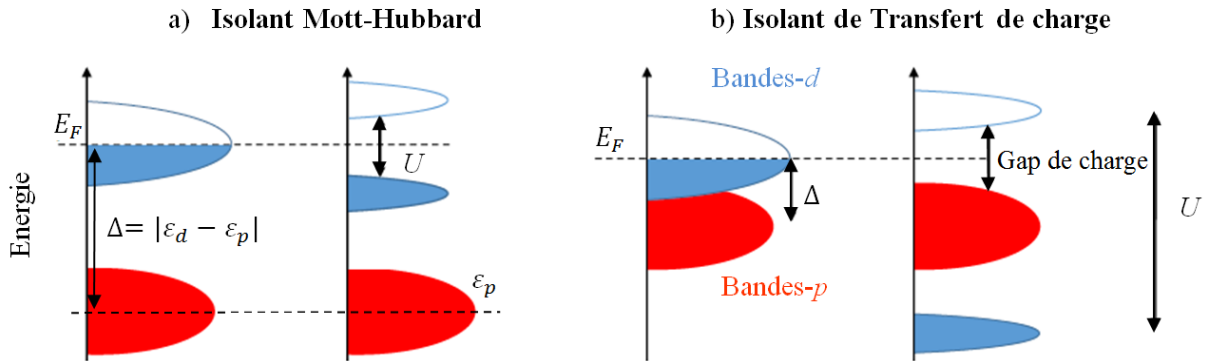


FIGURE I.11 – Illustration schématique des niveaux d'énergie pour (a) un isolateur Mott-Hubbard et (b) de transfert de charge générés par l'effet d'interaction de site- d .

En revanche, lorsque $|\varepsilon_d - \varepsilon_p| < U_{d-d}$, la bande p est située entre les bandes Hubbard supérieure et inférieure. Dans ce cas, l'écart de bande dans l'état Mott-isolant est principalement déterminé par le type p-d de transfert de charge Δ et les trous dopés dans l'isolant Mott occupent principalement la bande p de l'oxygène (excitation d'un électron de bandes $2p$ occupées à des bandes $3d$) Figure I.11.(b). D'autre part pour $U = \Delta$ les états seront de caractère fortement mélangé.

I.4 Les interfaces dans les hétérostructures d'oxydes pérovskites

La création d'une hétérostructure donne naissance à une interface entre les matériaux, dans cette zone, les atomes de la couche s'empilent sur ceux du substrat créant, à l'interface, un nouveau composé dont les propriétés physiques ne seront pas considérées comme celle des deux cristaux séparés.

L'interaction entre les différents degrés de liberté électroniques de charge, de spin, d'orbitale, produit diverses formes de brisure de symétrie [31, 32] conduisant à de nouveaux phénomènes émergents qui n'apparaissent que par le comportement collectif des électrons et ne peuvent pas être attendus à partir des électrons individuels, telles que le magnétisme, la supraconductivité et la ferroélectricité. Egalement l'application d'une contrainte épitaxiale, offre un contrôle plus ou moins important des distorsions octaédriques est par conséquent du réseau qui, à leur tour, influe les degrés de liberté électroniques, fournissant donc un outil puissant pour ajuster les propriétés des matériaux et stabiliser les états fondamentaux [32].

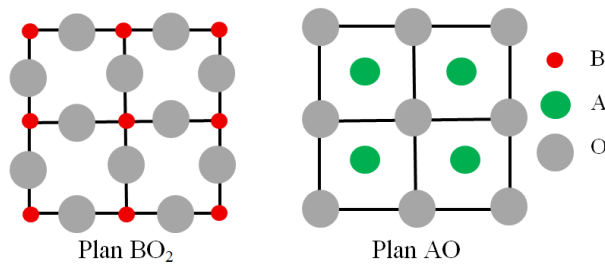


FIGURE I.12 – terminaisons possibles de la surface suivant (001).

L'alternance des plans AO et BO₂, suivant la direction $\langle 100 \rangle$, joue un rôle important dans les effets électroniques de l'hétérostructure de deux pérovskites. La structure électronique des deux oxydes va subir des modifications à l'interface du fait de leur mise en contact, ce qui généralement, se traduit par une courbure des bandes.

L'association de ces plans peut créer soit des interfaces polaires avec les plans chargés, soit des interfaces non polaires avec les plans électriquement neutres ou des interfaces comportant un plan chargé et un autre neutre impliquant alors des charges supplémentaires liées à la discontinuité de valence appelée également discontinuité polaire.

I.5 Transfert de charge par la différence d'électronégativité

Contrairement aux interfaces polaires, où le transfert de charge est entraîné par une catastrophe polaire, dans ce présent travail nous proposons une règle simple basée sur la continuité des états d'oxygène dans la matrice d'une interface isopolaire de type ABO₃/AB'O₃. Ceci nous amène à prédire qualitativement l'alignement de bande et le transfert de charge, nous considérons uniquement des informations sur l'énergie des composés en bulk.

Le concept d'alignement de bande sur les interfaces est bien connu et compris

dans les jonctions pn semi-conductrices, où on observe des modulations de charge dans la région dite "space charge" d'ordre de $\approx 100 \text{ \AA}$. Dans les jonctions pn , deux semi-conducteurs sont interfacés, qui, cependant, ont un décalage de niveau de Fermi, en raison de différents types de dopage (n ou p), qui est résolu à la fin par transfert de charge.

Contrairement à ce dernier, dans notre cas, il existe des différences cruciales spécifiques aux interfaces d'oxyde. Comme il est courant dans de tel composé OMT, les états les plus pertinents sont : (i) les états d de MT vides ou partiellement remplis au niveau de Fermi. Et (ii) les états $2p$ de l'oxygène résidant à une énergie ε_p de quelques eV au-dessous de l'énergie de Fermi et formant des liaisons plus ou moins covalentes avec les états TM d .

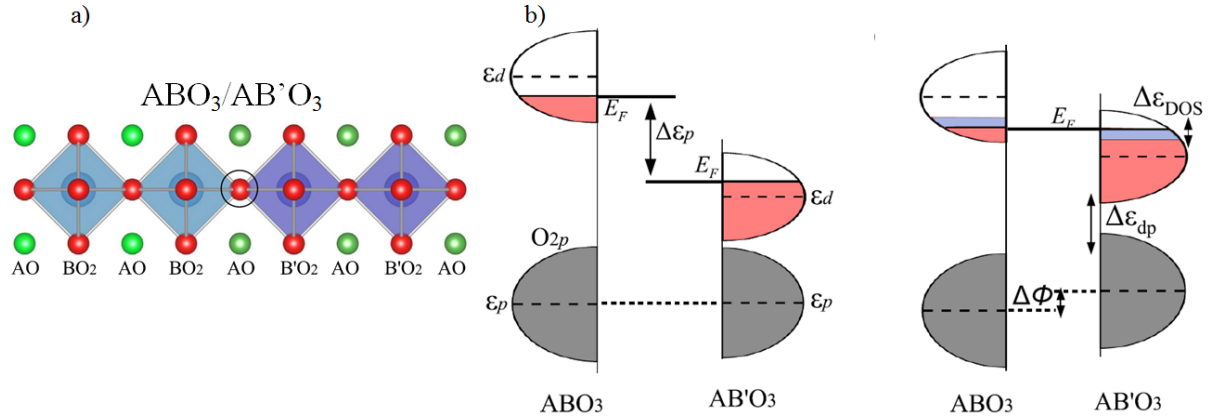


FIGURE I.13 – Représentation schématique d'une interface pérovskite (001), b) Principe de l'alignement des états d'oxygène à l'interface.

On pourrait commencer par visualiser la condition de continuité de l'oxygène avec un croquis très simple, ce que nous montrons à la Figure I.13.(a) pour une interface $ABO_3/AB'O_3$. La condition de continuité exigerait que, à l'interface, les états d'oxygène doivent être alignés, ce qui, pour deux matériaux avec différents ε_p , entraînerait un décalage de l'énergie E_F de Fermi Figure I.13.(b à gauche) équivalente à

$$\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_p^{ABO_3} - \varepsilon_p^{AB'O_3} \quad (\text{I.5})$$

Cependant, puisque E_F doit être constant tout au long de l'hétérostructure en équilibre, un transfert de charge se produit entre les couches induit des changements dans les potentiels locaux des différents sites MT qui pourraient être distingué dans les contributions suivant :

1. Une chute de potentiel électrostatique $\Delta\Phi$ à travers l'interface (le seul terme de pertinence pour les jonctions pn),
2. Un décalage de densité d'états, que nous indiquons par $\Delta\varepsilon_{DOS}$,
3. Une baisse locale du potentiel électrostatique $\Delta\varepsilon_{dp}$ ($\varepsilon_{dp} = \varepsilon_d - \varepsilon_p$) relatifs entre les orbitales d et d'oxygène $2p$, entrainer par un changement de la valence de site B et B' avec un signe égal à celui Δn_e .

En résumé, nous pouvons écrire

$$-\Delta\varepsilon_p = \Delta\Phi + \Delta\varepsilon_{DOS} + \Delta\varepsilon_{dp} \quad (\text{I.6})$$

Dans l'équation (I.6), les termes du côté droit dépendent de la charge transférée Δn_e , et nous pouvons essayer de les linéariser. Pour le premier terme $\Delta\Phi$, nous supposons

un modèle de condensateur à plaques, qui produirait une chute de potentiel par cellule unitaire

$$\Delta\Phi = \frac{\Delta n_e d}{\epsilon} \quad (\text{I.7})$$

Avec d étant la distance effective de transfert de charge à travers l'interface et ϵ la permittivité diélectrique. Le deuxième terme peut être simplifié en supposant une densité d'états approximativement constante autour du niveau de Fermi E_F pour être $\Delta n_e D$

$$D = \frac{E_F}{D_B} + \frac{E_F}{D_{B'}} \quad (\text{I.8})$$

Avec D_B et $D_{B'}$ la densité d'états locale pour les sites B et B', respectivement.

Le dernier terme indique le changement de ε_{dp} induit par le transfert de charge qui modifie la valence du métal de transition. L'argument pour la linéarité dans Δn_e du dernier terme est facilement compris en considérant une auto énergie de type Hartree ($\propto n_e$), nous pouvons donc supposer que l'équation (I.9), reflète le changement de l'énergie due à l'énergie statique du champ moyen à une seule particule qui provient de l'interaction de coulomb électronique.

$$\Delta\varepsilon_{dp} = \Delta n_e U_H U_H \quad (\text{I.9})$$

En supposant que le transfert de charge de l'ordre de $\Delta n_e = 1$ ceci conduira, à des contributions non négligeables de D et U_H , car l'échelle de longueur typique ($\frac{d}{\epsilon}$), est beaucoup plus petit dans nos hétérostructures d'oxyde que dans des semi-conducteurs.

Nous arrivons finalement à une relation linéaire simplifiée entre Δn_e et ε_p^{bulk} :

$$\Delta n_e = -\frac{1}{\left(\frac{d}{\epsilon} + D + U_H\right)} \Delta\varepsilon_p \quad (\text{I.10})$$

L'équation (I.10) permet un aperçu remarquable et une confirmation de notre idée initiale : Le signe et l'amplitude du transfert de charge à une interface entre deux matériaux, devrait être déterminée par la différence des énergies respectives d'oxygène $2p$ en vrac par rapport à leur niveau de Fermi ε_p ou plus précisément par la différence d'électronégativité entre les cations métalliques de site B et l'oxygène.

La largeur de la bande anion-cation ou plus précisément l'énergie ε_p de l'oxygène dépendent fortement de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre le cation métallique et l'anion, quand celle-ci diminue le gap diminue également et vice versa.

Avec cette perspicacité, des données de référence DFT ont été rapporté pour une variété de composés en bulk, a but de confirmer l'hypothèse de l'alignement de bande pour contrôlé le transfert de charge. Le premier critère a considéré concerne la dépendance de ε_p des états d'oxygènes. D'après la [Figure I.14](#) nous pouvons tirer les points suivants :

1. Dans les séries intra-atomique $3d$, $4d$ et $5d$, nous observons une augmentation monotone et presque linéaire de ε_p d'environ 2-3 eV au cours de chaque période.
2. Dans un groupe, nous avons une baisse monotone dans ε_p pour une configuration donnée d'environ ≥ 3 eV de composés $3d$ à $5d$.

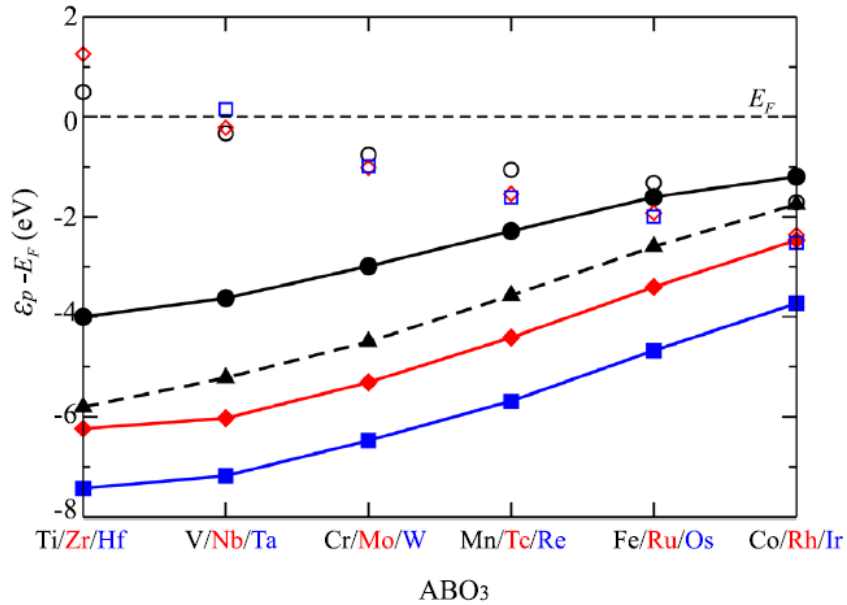


FIGURE I.14 – l'énergie moyenne des états $2p$ de l'oxygène (symboles remplis) et l'énergie moyenne des orbitales d (symboles vides), en ce qui concerne le niveau de Fermi pour SrBO_3 (lignes solides), avec B étant un $3d$ (noir), $4d$ (rouge) ou $5d$ (bleu). Pour la série $3d$, nous montrons en outre des énergies p de l'oxygène pour LaBO_3 (ligne pointillée) [2].

- lorsque le Sr est remplacé par un lanthanide La, nous remarquons une augmentation d'environ de 2 eV dans ε_p .

Avec ces hypothèses et ces résultats numériques nous arrivons à clarifier l'idée principale pour contrôler l'amplitude de transfert de charge, déterminer seulement par des informations sur l'énergie ε_p , donc pour confirmer ceci nous proposons une étude prédictive d'une hétérostructure former par les composés de SrMnO_3 et SrVO_3 .

I.6 Le manganite de strontium SrMnO_3

L'oxyde de manganèse alcalino-terreux SrMnO_3 , est un exemple rare d'un composé pérovskite ayant à la fois trois polymorphes stœchiométriques à température ambiante, dont la valeur de t_{SrMnO_3} est de 1.04. Il a deux structures hexagonales de type 4H- SrMnO_3 et 6H- SrMnO_3 , et une cubique métastable C- SrMnO_3 [3, 33, 34] Figure I.15.(a).

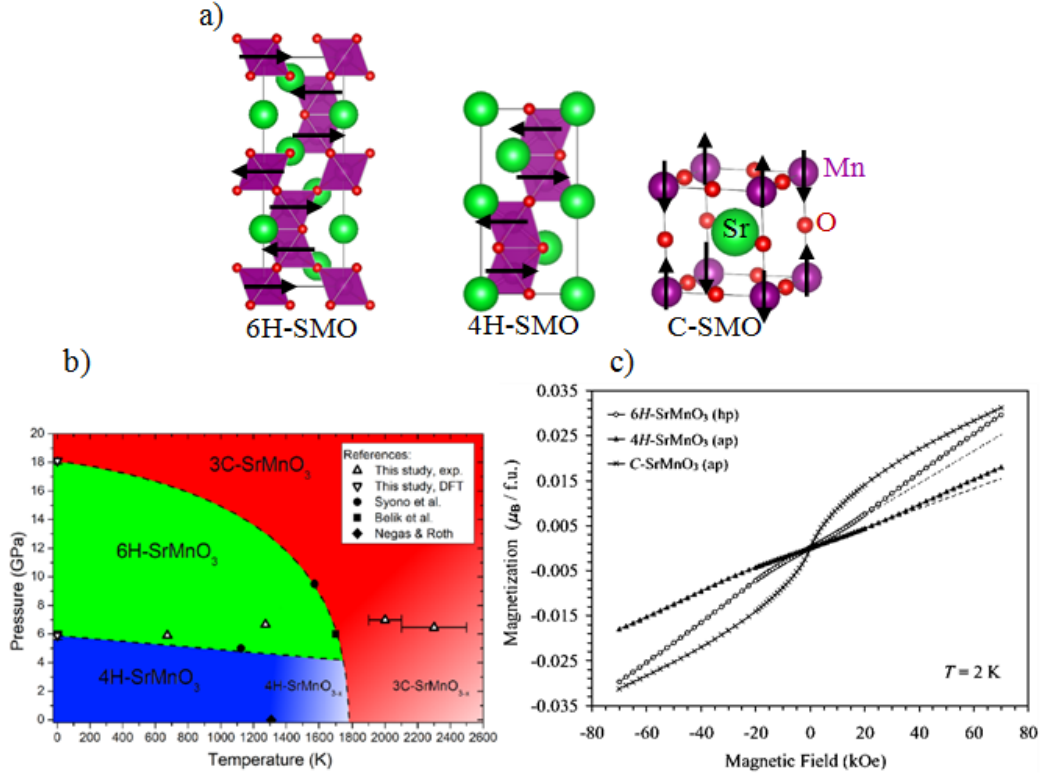


FIGURE I.15 – a) Schéma des trois polymorphes de SrMnO_3 , b) diagramme de phase de SrMnO_3 sous des différentes conditions de pression et de température [3], c) courbes d'aimantation isotherme de C- SrMnO_3 , 4H- SrMnO_3 et 6H- SrMnO_3 à 2 K de 70 à -70 kOe [4].

L'état fondamentale de ces phases est isolants antiferromagnétique, avec des températures de Néel différentes, passant de 280 K pour la phase 4H à 235 K pour la phase 6H et à 230-260 K pour la phase cubique [4]. A une température de 2 K, aucune hystérésis n'est observée dans les trois polymorphes Figure I.15.(b). Le moment magnétique atteint seulement $\sim 0,03 \mu_B$ par unité de formule pour 6H et C, et $0,018 \mu_B$ unité de formule pour 4H-SMO, en accord avec leurs états fondamentale AFM.

Le SrMnO_3 cubique à haute température peut être désactivé et maintenu comme composé métastable à basse température, adopte une structure AFM de type G [35–37], réalisé par un super-échange médié par l'oxygène entre Mn^{4+} - Mn^{4+} . La T_{N-C} est estimée à 260 K, avec un moment magnétique de $2.6 \pm 0,2 \mu_B$ au site Mn à la température de l'azote liquide [35], 250 K [38] et 233 K [39], cette différence de T_N est probablement causée par des petites variations dans la stœchiométrie de l'oxygène.

Les trois polymorphes hexagonal de type 4H, 6H [40] et cubique sont des semi-conducteurs. La conductivité électrique du 4H-SMO varie de $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante à 0.5 S.cm^{-1} pour 1000 °C; Pour une petite concentration de Ce ($\text{Sr}_{0.7} \text{Ce}_{0.3} \text{MnO}_{3-\alpha}$), nous avons remarqué une croissance considérable dans la conductivité du polymorphe

4H-SMO, d'ordre de 60 S.cm^{-1} à T ambiante jusqu'à 290 S.cm^{-1} à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [41]. Cependant, contrairement au 4H-SMO, la conductivité électrique de C-SMO varie fortement, dans la gamme de température de 100 à 300 K, approximativement de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 0.5 S.cm^{-1} [42].

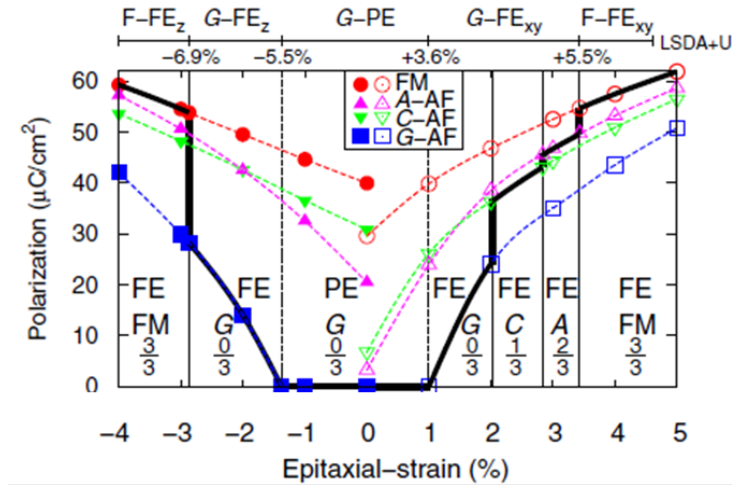


FIGURE I.16 – Polarisation ferroélectrique calculée de $\text{C}_G\text{-SrMnO}_3$ sous l'effet d'une contrainte épitaxiale [5].

Une contrainte à la fois de traction et de compression entraîne un fort couplage spin-phonon et contrainte-polarisation. L'état fondamental antiferromagnétique-paraélectrique (AF-PE) du C-SrMnO_3 a été renversé vers un système multiferroïque ferromagnétique-ferroélectrique (FM-FE) Figure I.16, accompagnées d'un saut en polarisation électrique, qui peut être inversé par un champ magnétique appliqué.

I.7 Le vanadate de strontium SrVO_3

Le composé SrVO_3 est une pérovskite qui a été synthétisée pour la première fois en 1957 par Kestigian et al [43]. Il a été signalé qu'il s'agissait d'une pérovskite cubique dont la valeur de t_{SrVO_3} est de 1.022, appartenant au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ avec un paramètre de maille $a = 3.841 \text{ \AA}$ [44, 45].

L'oxyde de vanadium alcalino-terreux SVO, présente un comportement métallique paramagnétique robuste ($\rho \sim 11 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à $T = 0 \text{ K}$) [45, 46], d'où le transport d'électrons est réalisé par l'hybridation d'orbital d^3 de l'ion V^{4+} et d'oxygène p^{II} (contrairement au R_EVO_3 , R_E : terres rares, sont des semi-conducteurs). En effet, SrVO_3 montre une excellente conductivité électrique de 1000 S.cm^{-1} à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [47], et une conductivité thermique de $12.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante ($5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $749.85 \text{ }^\circ\text{C}$) [48], élevées par rapport aux autres pérovskites.

L'évolution des structures de bande des multicouches iso-polaire $(\text{SrTiO}_3)_4/(\text{SrVO}_3)_n$ (001) pour une épaisseur variable de 1 à 5 couches de SVO, a été rapporté par V. Pardo et W. E. Pickett [52]. Une transition depuis une structure isolante vers une métallique a été prédite pour 4-5 mailles atomiques de SVO Figure I.17. De plus un empilement d'orbital alternatif dans chaque couche V favorise un ordre ferromagnétique à la fois pour le comportement isolant et métallique.

Ce résultat théorique de la Transition Métal-Isolant (TMI) dans SrVO_3 est très

important compte tenu des possibilités de croissance de systèmes avec un contrôle à l'échelle de la maille atomique, donc impliquant SrVO_3 dans un état isolant.

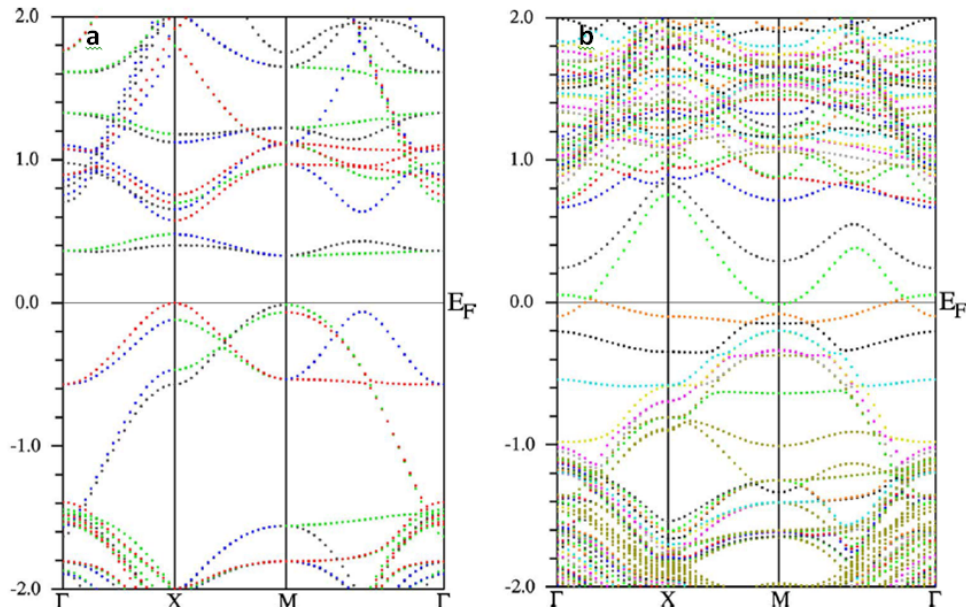


FIGURE I.17 – a) Structure de bande du système $(\text{SrTiO}_3)_4/(\text{SrVO}_3)_2$ avec un état d'isolant de Mott, b) Structure de bande du système $((\text{SrTiO}_3)_4/(\text{SrVO}_3)_5)$ pour laquelle le couplage ne permet pas l'ouverture d'un gap d'énergie et conduit à un système métallique [6].

I.8 Conclusion

A la fin de ce chapitre, nous pouvons conclure les points suivants : (i) la plupart des propriétés physiques sont contrôlées par l'orbitale d des cations métalliques de site B, (ii) l'existence d'un état multiferroïque monphasé « où chacun des cations A/B peuvent être employé comme étant responsable du magnétisme ou d'électricité », ou artificiel pouvant remédier à la rareté de ces composés, qui sont particulièrement intéressants pour l'électronique de spin. (iii) Le processus de transfert de charge (signe, amplitude) associé à une interface isopolaire de type $\text{ABO}_3/\text{AB}'\text{O}_3$, peuvent être contrôlé par la différence des énergies ε_p d'oxygène des deux composés en volume.

Pour confirmer l'idée que stimule ce travail, nous avons choisi de faire une étude prédictive avec deux composés d'isolant de Mott, ayant un comportement différent : le manganite de strontium SrMnO_3 antiferromagnétique, et le vanadate de strontium paramagnétique SrVO_3 , nous appliquerons ainsi une contrainte magnétique avec un ordre ferromagnétique sur le composé SrMnO_3 . Les calculs des premiers principes montrent que la contrainte épitaxial pourrait produire une phase multiferroïque dans le manganite de strontium cubique en raison de son fort couplage spin-phonon.

Chapitre II

DFT

II.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physiques et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible.

La DFT, développée en 1964-1965 par Hohenberg, Kohn et Sham, présente la réduction du problème à plusieurs corps en un seul corps dans un champ effectif. Elle fournit une base simple pour le calcul de la structure électronique. Son idée principale est que les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique.

Dans ce chapitre, nous exposerons les formalismes qui forment la base du calcul ab-initio, nous parlerons également des différentes approximations physiques et numériques qui sont nécessaires pour pouvoir étudier l'état fondamental d'un solide périodique.

II.2 Outils théoriques

II.2.1 L'hamiltonien du système

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde ψ , qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [49] :

$$H\psi = E\psi \tag{II.1}$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction d'onde, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale.

Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$ plus N_n noyaux de charge Z , de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme :

$$H = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 \right\} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a < b}^{N_a} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes de l'équation (III.3), représentent les énergies cinétiques des électrons et de noyaux, respectivement. Les trois derniers termes, représentent les interactions électron-électron, électron noyau et l'interaction noyau-noyau, respectivement.

Dans l'équation (III.3), les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à $(N_e + N_n)$ corps en interaction, dont la résolution analytique de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

II.2.2 Approximations fondamentales

II.2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [50] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger (III.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie des électrons et des noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien du système donné par l'équation (III.3), peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_n \quad (\text{II.3})$$

Où H_e et H_n désignent les Hamiltoniens électroniques et nucléaire, respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i < j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{II.4})$$

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a < b}^{N_a} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{II.5})$$

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux. La fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (\text{II.6})$$

Où Θ est la fonction d'onde nucléaire et ϕ celle du système électronique.

A présent, le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.7})$$

Même à ce stade d'approximation, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction électron-électron (III.4) rend la résolution analytique de cette équation impossible.

II.2.2.2 Approximation de Hartree

L'approximation induit par Hartree [51] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$.

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

L'hamiltonien électronique donné par l'équation (III.4), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) \quad (\text{II.9})$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Où :

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{II.11})$$

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.12})$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \quad (\text{II.13})$$

$U_i(\vec{r})$ est le potentiel extérieur des noyaux, $V_H^i(\vec{r})$ est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree et $\rho_i(\vec{r})$ représente la densité électronique.

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont indépendants et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément.

La fonction d'onde donnée par l'équation (II.8), est incomplète, car elle ne prend compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [52]. Celui-ci a montré que pour les fermions, une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin.

II.2.2.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [53] dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mètre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques :

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Où \vec{r} et $\vec{\sigma}$ sont les variables d'espace et de spin, respectivement. Écrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} +U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée.

II.2.2.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)

Pour s'affranchir au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF), Slater [54] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivant :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\Pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.17})$$

Où α est un paramètre ajustable sans dimension.

La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables.

La méthode X_α ignore les corrélations électroniques. Selon Wigner [55], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange induit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et de corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et l'énergie de corrélation E_{cor} . Cette énergie, notée E_{xc} , est la différence entre l'énergie totale exacte E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H [55].

II.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [56] et Fermi [57]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en termes d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais ce n'est qu'en 1964, que Hohenberg et Kohn [58] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [58] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel les propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux [58]. Le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

II.2.3.1.1 Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point \vec{r} .

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II.18})$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.19})$$

Où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

II.2.3.1.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{II.20})$$

Où μ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) = N_e \quad (\text{II.21})$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.22})$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.2.3.2 Équations de Kohn et Sham

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham [59] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif (système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

La fonctionnelle E_{xc} [est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II.24})$$

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.25})$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.26})$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (II.22) est remplacée par l'équation suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.27})$$

La fonction d'onde électronique du système, peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes de Kohn et Sham suivant :

$$\left[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

Avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.29})$$

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisés, elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \right] \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

Où $\rho^\uparrow(\vec{r})$ et $\rho^\downarrow(\vec{r})$ représentent, respectivement, les densités des électrons de spin \uparrow et \downarrow .

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction, si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue.

II.2.3.3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), a été introduite par Kohn et Sham. Elle repose sur l'hypothèse, que la densité électronique d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante.

L'énergie d'échange et corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II.32})$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla \rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que ceux d'ordre supérieure, d'où l'on a :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] dr \quad (\text{II.33})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par l'expression suivant :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.34})$$

La LDA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules, donc raccourcit les distances de liaison. Comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites). En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques.

II.2.3.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais elle peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA, est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) dr \quad (\text{II.35})$$

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin \uparrow et \downarrow . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) dr \quad (\text{II.36})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II.37})$$

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \nabla\rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \nabla\rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II.38})$$

De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que : Langreth-Perdew, Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE), Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBE sol)(PS). Avec l'approximation de la GGA-PS, on obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transitions et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques.

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. Elle est plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité.

II.3 Le code VASP

Le code VASP [60, 61] (*Vienna ab initio Simulation Package*), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une supercellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résout, par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n - 1$ servent de données d'entrée au pas n Figure II.1. Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc, a priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

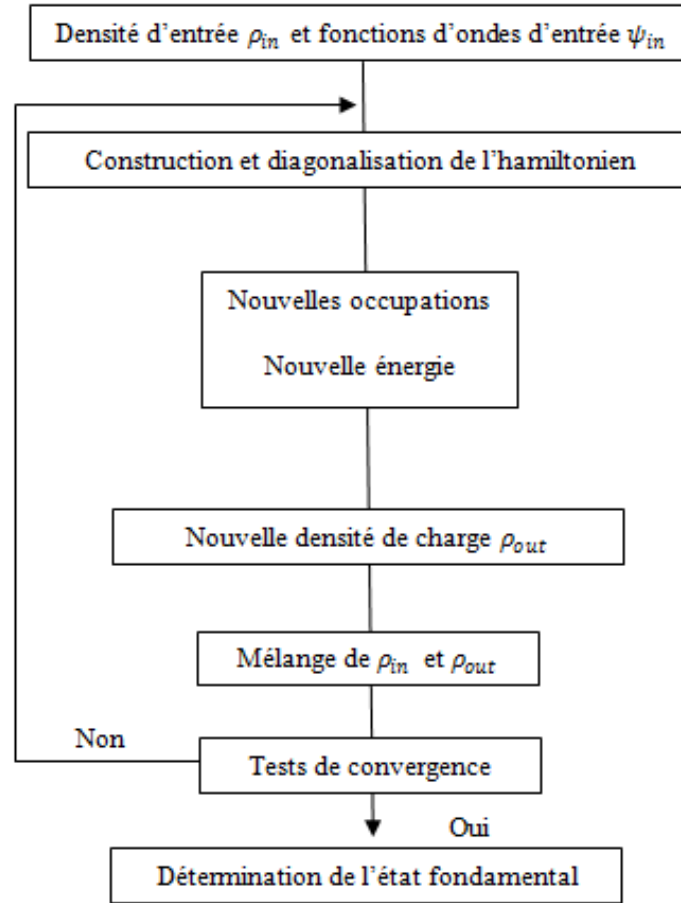


FIGURE II.1 – Principe du cycle auto-cohérent de VASP.

II.3.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Pour un solide périodique infini avec des conditions périodiques de Born-von-Karman, le théorème de Bloch s'applique, de sorte que les fonctions d'onde des particules fictives peuvent s'écrire sous forme suivante :

$$\psi(r) = \sum_{k \in BZ} \psi_k(r) \quad (\text{II.39})$$

$$\psi_k(r) = e^{ikr} U_k(r) \quad (\text{II.40})$$

La fonction de Bloch ψ_k est le produit d'une onde plane par une fonction périodique dans l'espace réel qui peut donc être développée en série de Fourier. On obtient ainsi :

$$\psi_k(r) = e^{ikr} \sum_G C_k(G) e^{iGr} = \sum_G C_k(G) e^{i(k+G)r} \quad (\text{II.41})$$

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, on se limite aux ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à E_{cut} .

$$\frac{\hbar^2(k+G)^2}{2m_e} < E_{cut} \quad (\text{II.42})$$

Une augmentation de E_{cut} permet d'étendre la base et d'améliorer ainsi la précision du calcul, mais conduit évidemment à une augmentation du temps de calcul.

II.3.2 Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . Pour calculer l'énergie du système, il faut intégrer la zone de Brillouin (ZB).

Pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui allonge considérablement les temps de calcul. Pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [62] qui permet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial de chaque calcul. Ces points appartiennent au réseau réciproque dont la taille est inversement proportionnelle au réseau direct.

II.3.3 Approximation des pseudo-potentiels

L'utilisation d'un pseudo-potential correspond à une volonté de simplifier et donc d'accélérer les calculs DFT. En effet, dans ce type d'approche, seuls les effets dus aux électrons de valence sont traités au cours du calcul, au contraire des effets dus aux électrons de cœur. Ces derniers, fortement liés au noyau atomique, sont très localisés. Dès lors, ils ne participent que très peu à la liaison chimique et influencent donc faiblement les propriétés du solide qui nous intéressent. En revanche, le potentiel créé par les électrons de cœur est fortement oscillant et engendre des coûts importants en termes de temps de calcul.

L'idée du pseudo potentiel est donc de remplacer ce potentiel complexe dû aux électrons de cœur par un potentiel ionique effectif qui aurait le même effet sur les électrons de valence.

Trois grandes familles de pseudo-potentiels (PP) ont ainsi été créées : les PP standards dits "à norme conservée", les PP de Vanderbilt appelés ultra-doux (ultra-soft) et les PP projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme.

L'approche Norme Conservée découle des critères énoncés par Hamann, Schluter et Chiang pour obtenir un bon pseudo-potential [63] :

1. Les valeurs propres obtenues par le calcul "tous électrons" (ε^{TE}) et par le calcul avec pseudo-potential (ε^{PS}) sont les mêmes,
2. Les pseudo-fonctions d'ondes ψ^{PS} et les fonctions d'ondes exactes issues du calcul "tous électrons" ψ^{TE} sont identiques au-delà d'un rayon de coupure noté r_c ,
3. La charge à l'intérieur de la sphère délimitée par $r = r_c$ est égale pour un calcul avec pseudo-potential ou "tous électrons". Cette condition revient à écrire l'égalité de la norme de la fonction d'onde, d'où l'appellation "Norme Conservée" :

$$\int_0^{r_c} |\psi^{TE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.43})$$

Le pseudo-potential US [64] correspond à une volonté de rendre encore plus douces les pseudo-fonctions d'onde en-deçà de r_c . En contrepartie, la condition de conservation de

la norme est supprimée. Il en résulte un gain important au niveau du temps de calcul.

L'approche PAW [65,66] diffère légèrement de la description d'un pseudo-potentiel. Elle est basée, comme pour un pseudo-potentiel classique sur une partition de l'espace entre une zone dite "d'augmentation" proche du noyau en-deçà de r_c et une zone interstitielle au-delà de r_c . Dans cette dernière, la fonction d'onde PAW est exactement égale à la fonction d'onde "tous électrons". Dans la zone d'augmentation, la fonction d'onde PAW est issue d'une transformation linéaire appliquée à la fonction d'onde "tous électrons" (approximation de cœur gelé ou frozen core). Il est donc possible de reconstruire à tout moment la fonction d'onde "tous électrons" à partir de la fonction d'onde PAW. Cette construction confère à l'approche PAW une robustesse proche de celle des calculs "tous électrons" tout en assurant un gain temporel certain. Elle reste néanmoins plus coûteuse que les approches NC et US. L'approche PAW est plus performante, notamment pour les systèmes magnétiques.

II.4 Conclusion

Ce chapitre présente les notions de bases de la DFT, développé en deux parties. (i) afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système ($N_e + N_N$) en interaction, nous étions obligés de passer par des approximations d'origine quantique. Le point de départ, consiste à découpler le mouvement électronique et nucléaire, ainsi de réduire le problème de N_e électrons à un seul électron indépendant, qui quant à lui évolue dans un potentiel effectif. A ce stade les propriétés électroniques ou plus précisément l'énergie du système (tenons compte le terme échange-corrélation) peuvent être décrites en termes d'une fonctionnelle de la densité électronique. (ii) La résolution auto-cohérente et itérative de l'équation de Schrödinger a été réalisé numériquement grâce à l'approche de périodicité du cristal à 0 k et de pseudo-potentiel. Cette dernière consiste à considérer seulement les électrons de valence et de remplacer le potentiel fort du cœur par des pseudo-potentiel agissant sur des pseudo-fonction.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

L'objectif de ce présent travail est d'étudier le transfert de charge interne dans une super-cellule composée de couches alternées (1/1 et 2/2) de manganite SrMnO_3 et de vanadate SrVO_3 , suivant la direction $[0\ 0\ 1]$, nous montrons que la différence d'électronégativité entre le vanadium et le manganèse provoque un transfert de charge modéré des couches VO_2 à MnO_2 . Le point de départ pour nous est d'évaluer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composées d'oxydes pérovskite SrMnO_3 et SrVO_3 à l'état massif ainsi qu'à l'hétérostructure.

Pour effectuer ces calculs auto-cohérents, nous avons utilisé la mise en œuvre de pseudo-potentiels projetés (PAW) [65], implémenté dans le code VASP [60, 61] (*Vienna Ab-initio Simulation Package*). Les effets d'échange–corrélacion avec spin polarisé, ont été traités en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [67], avec la paramétrisation Perdew-Burke-Ernzerhof revised for solids (PBE sol) [68].

III.2 Paramètres de calcul

Comme il est énoncé dans la section I.6 et I.7, dans les conditions normales de pression et de température, le manganite de strontium SrMnO_3 cristallise dans trois polymorphes stœchiométriques : cubique, hexagonale de type 4H et 6H (contrairement à leur état fondamental AFM nous avons évalué ces calculs avec un ordre FM). Sans oublier que le vanadate de strontium SrVO_3 est une amorphe cubique paramagnétique Figure III.1.

Les positions atomiques, le rayon de Wigner-Seitz ainsi que les états électroniques considérés sont traités dans les tableaux III.1 et III.2, pour les deux composés SrMnO_3 et SrVO_3 .

C-Sr(Mn/V)O ₃ Pm $\bar{3}$ m					4H-SrMnO ₃ P6 ₃ /mmc				
Site	Wyckoff	x	y	z	Site	Wyckoff	x	y	z
Sr	1a	0	0	0	Sr1	2a	0	0	0
Mn/V	1b	1/2	1/2	1/2	Sr2	2c	1/3	2/3	1/4
O	3d	1/2	1/2	0	Mn1	4f	1/3	2/3	0.6122
-	-	-	-	-	O1	6g	1/2	0	0
-	-	-	-	-	O2	6h	-0.1807	-0.3614	1/4

6H-SrMnO ₃ P6 ₃ /mmc				
Site	Wyckoff	x	y	z
Sr1	2b	0	0	1/4
Sr2	4f	1/3	2/3	0.08938
Mn1	2a	0	0	0
Mn2	4f	1/3	2/3	0.84369
O1	6h	0.5132	=2x	1/4

TABLE III.1 – Positions atomiques de Wyckoff des composés SrMnO₃/SrVO₃ cubiques, ainsi de SrMnO₃ hexagonal de type 4H et 6H.

Site	R. Wigner-Seitz	Configuration électronique
Sr	2.138	10e : 4s ² 4p ⁶ 5s ²
Mn	1.323	13e : 3p ⁶ 4s ² 3d ⁵
V	1.323	5e : 4s ² 3d ³
O	0.820	6e : 2s ² 2p ⁴

TABLE III.2 – Le rayon de Wigner-Seitz et la configuration électronique choisi pour chaque atome.

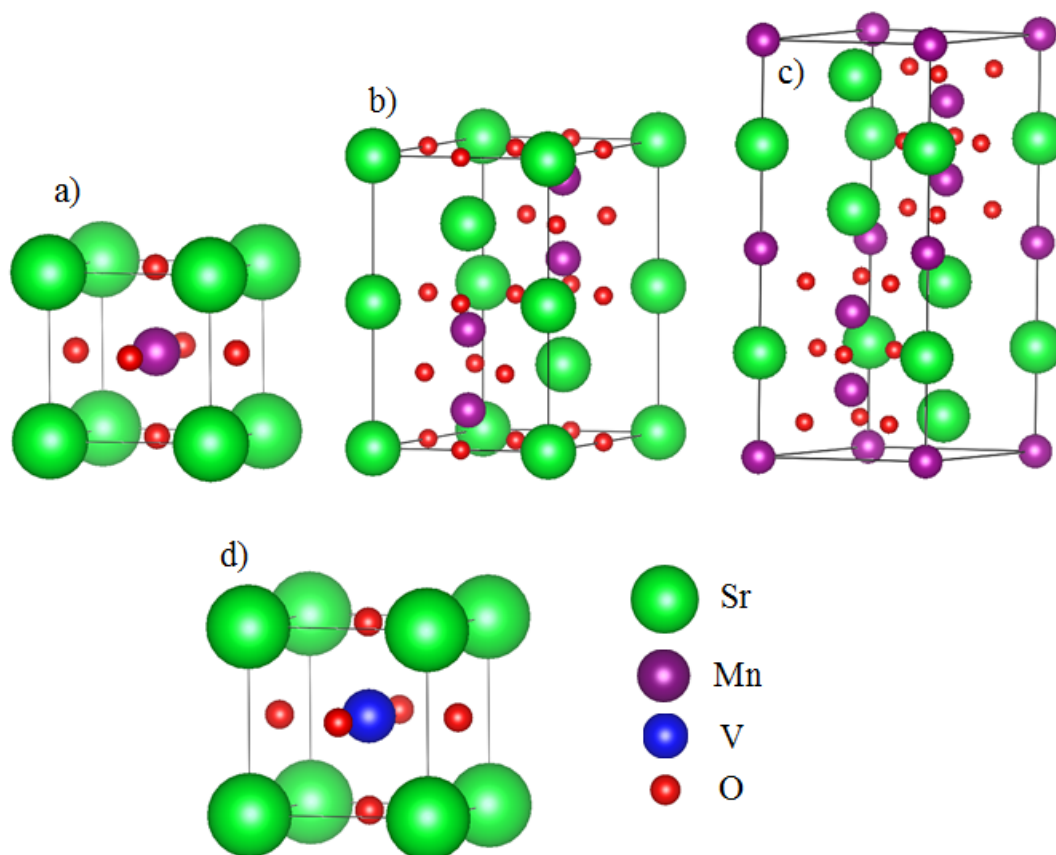


FIGURE III.1 – les structures cristallines des composés SrMnO₃ (a) cubique, (b) hexagonal 4H, (c) hexagonal 6H; (d) SrVO₃ cubique.

III.3 Propriétés structurales

III.3.1 Test de convergence

Afin d'assurer une grande précision, le nombre de points spéciaux k et l'énergie de coupure de l'onde plane sont optimisés jusqu'à la convergence de 10^{-6} eV. La zone de Brillouin des deux composés SrMnO_3 et SrVO_3 est échantillonnée suivant la méthode de Monkhorst-Pack [62].

La figure III.2, présente la variation de l'énergie totale calculée pour différentes valeurs du nombre de points spéciaux. Pour les deux composés C-SVO et C-SMO, l'énergie converge assez rapidement après la valeur de 354 points. Nous avons ainsi choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de $13 \times 13 \times 13$ points. Une mèche de $10 \times 10 \times 5$ et $10 \times 10 \times 2$ est utilisée pour la structure 4H-SMO et 6H-SMO, respectivement.

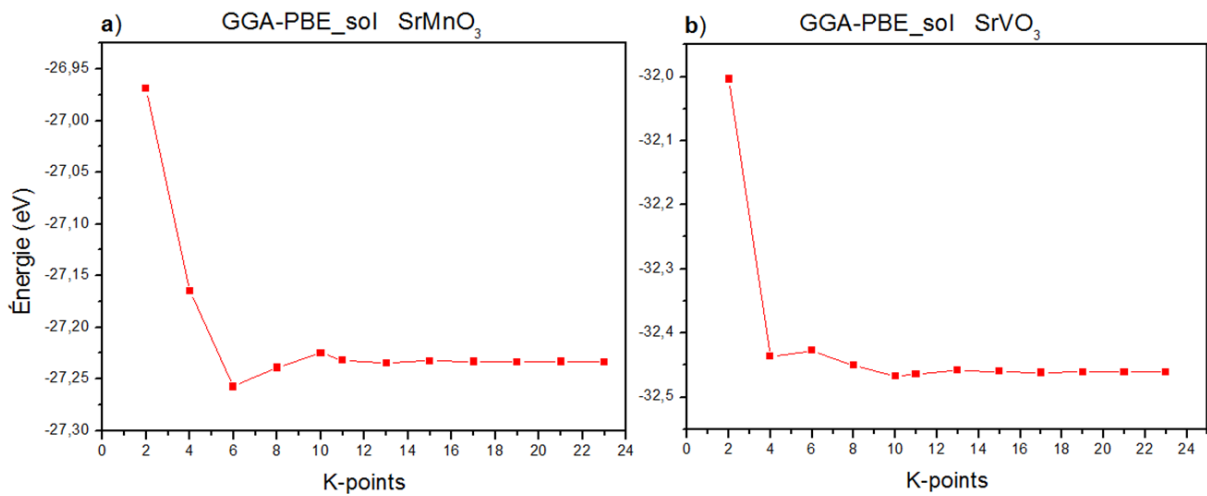


FIGURE III.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux, a) pour le SrMnO_3 et b) le SrVO_3 .

Les courbes de la figure III.3, montrent que la convergence d'énergie de coupure minimisant le nombre de bases d'ondes planes est atteinte à 800eV à la fois pour le SrMnO_3 et le SrVO_3 .

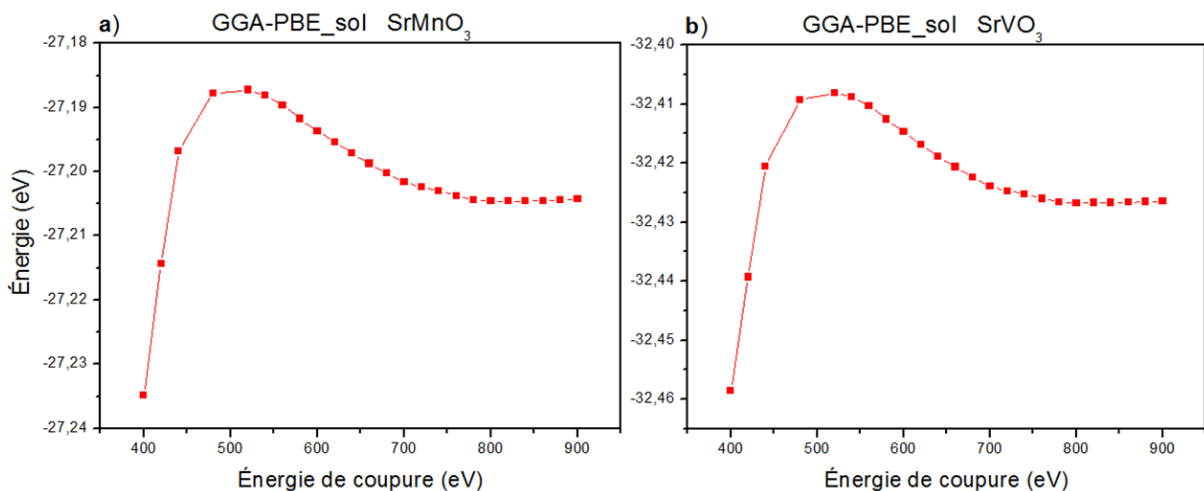


FIGURE III.3 – Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure, a) pour le SrMnO_3 et b) le SrVO_3 .

III.3.2 Optimisation géométrique

Pour déterminer les paramètres de la structure d'équilibre, l'optimisation structurale de SrMnO₃ ferromagnétique et de SrVO₃ paramagnétique s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V et du rapport c/a .

L'équation d'état de Birch-Murnaghan semi-empirique est utilisée pour calculer le module de compression B_0 , sa dérivée B'_0 ainsi que le volume d'équilibre V_0 .

$$V(P) = V_0 \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{-1/B'_0} \quad (\text{III.1})$$

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III.2})$$

Cette équation peut être réécrite dans la forme qui, par intégration, $E = E_0 - \int P dV$ donne l'équation Birch-Murnaghan pour $E(V)$ [69, 70]

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.3})$$

	C-SMO Pm $\bar{3}$ m		4H-SMO P6 ₃ /mmc			6H-SMO P6 ₃ /mmc		
	a (Å)	B ₀ (GPa)	a (Å)	c (Å)	B ₀ (GPa)	a (Å)	c (Å)	B ₀ (GPa)
Notre travail	3.793	184.794	5.250	8.812	186.435	5.370	13.293	191.272
Cal. Précéd	3.845 ^a	-	5.514 ^b	9.175 ^b	-	-	-	-
	3.839 ^b	-	-	-	-	-	-	-
Expér	3.806 ^c	-	5.449 ^f	9.080 ^f	-	5.429 ^j	13.403 ^j	-
	3.80 ^d	-	5.449 ^c	9.078 ^c	-	-	-	-
	3.805 ^e	-	5.443 ^g	9.070 ^g	-	-	-	-
	-	-	5.454 ^h	9.092 ^h	-	-	-	-
	-	-	5.449 ⁱ	9.085 ⁱ	-	-	-	-

TABLE III.3 – Résultats de l'optimisation géométrique (a, c) ainsi du module de compression (B₀) pour SrMnO₃ cubique, hexagonale de type 4H et de type 6H.

	C-SVO Pm $\bar{3}$ m	
	a (Å)	B ₀ (GPa)
Notre travail	3.820	192.219
Cal. Précéd	3.943 ^k	-
Expér	3.841 ^l	-

TABLE III.4 – Résultats de l'optimisation géométrique (a, c) ainsi du module de compression (B₀) pour SrVO₃ cubique.

a. [71] b. [36] c. [33] d. [35] e. [39] f. [72] g. [73] h. [74] i. [75] j. [4] k. [76] l. [44, 45]

Les valeurs calculées des paramètres structuraux (a , c et B_0), de SrMnO_3 et de SrVO_3 ont été regroupées dans les tableaux III.3 et III.4, avec les résultats expérimentaux et théoriques précédents.

D'après ces bases de données, nous pouvons remarquer que nos résultats théoriques correspondent bien aux résultats expérimentaux et à d'autres résultats théoriques. Sachant que nos résultats ne sont sous-estimés que de -0.5% (0.02 \AA), -1% (0.06 \AA) et -3.6% (0.3 \AA) par rapport à l'expérience, pour chacune des structures cubique C-SVO-SMO et hexagonales de type 6H-SMO et de type 4H-SMO respectivement. Cette légère différence est probablement causée par les conditions de la température (les données expérimentales sont mesurées à température ambiante tandis que nos données sont simulées à 0 K), de sorte que le volume de la cellule unitaire a tendance à augmenter avec la température [77, 78].

Les valeurs obtenues de B_0 , montrent que la structure C-SMO (184.794 GPa) est plus compressible sous pression hydrostatique que 4H-SMO (186.435 GPa) et 6H-SMO (191.272 GPa). Le vanadate de strontium a tendance à être moins compressible par rapport au SMO cubique avec une différence de 7.43 GPa , et donc plus dur.

III.3.3 Stabilité structurale

L'allure des différentes courbes du composé SrMnO_3 (Fig. III.4.a), montre une stabilité énergétique favorable à la structure hexagonale 6H-SMO suivie par 4H-SMO puis le SrMnO_3 cubique. Contrairement à nos attentes, ce résultat est en contradiction avec les résultats expérimentaux rapportés dans la référence [3], de sorte que sous des conditions de pression-température non négligeables, le poly-cristal SrMnO_3 favorise la structure hexagonale de type 4H-SMO (suivie par 6H-SMO puis le C- SrMnO_3).

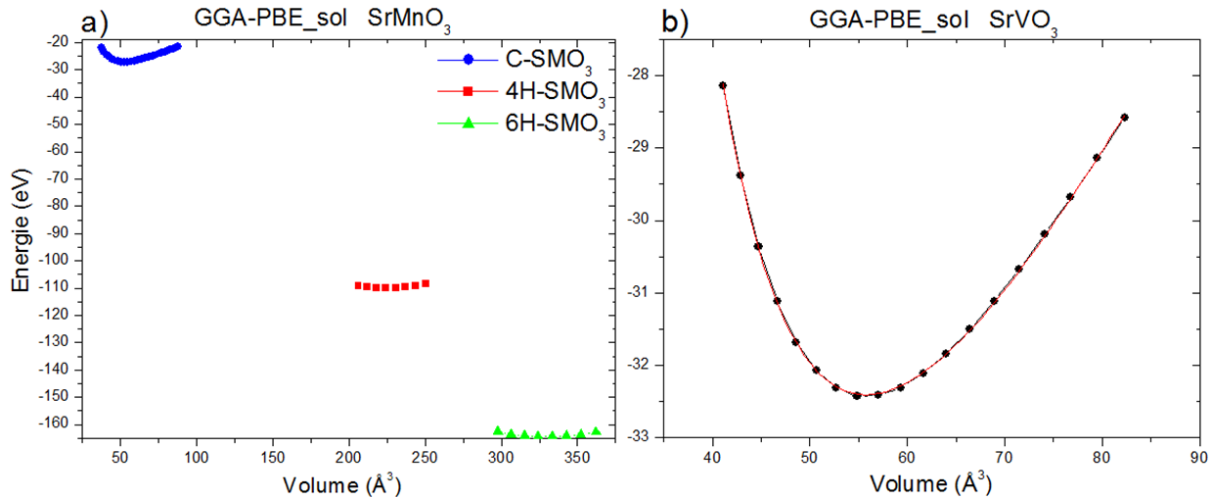


FIGURE III.4 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume de a) SrMnO_3 , dans la structure cubique, hexagonal de type 4H et 6H, b) SrVO_3

Ce résultat théorique pourrait s'expliquer par la masse volumique de chaque structure. La densité de C-SMO ($d_{exp} = 5,67 \text{ g.cm}^{-3}$) est supérieure à celle de 6H-SMO ($d_{exp} = 5,55 \text{ g.cm}^{-3}$) et de 4H-SMO ($d_{exp} = 5,43 \text{ g.cm}^{-3}$), ceci explique pourquoi le C- SrMnO_3 est stabilisé sous des conditions de HP-HT ($T > 1400 \text{ }^\circ\text{C}$), et que à basse température cette structure peut être considérée comme une phase métastable [4].

Ceci suggère aussi que l'état magnétique, entraîne un trouble électronique dans la structure hexagonale. Un empilement octaédrique de type CCHCCH (CHCH) avec un état fondamental ferromagnétique, diminue (augmente) la répulsion électrostatique entre les cations de site B, et par conséquent diminue (augmente) l'énergie de madelung du composé 6H-SMO (4H-SMO), en accord avec la troisième règle du Pauling.

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Le vanadate de strontium SrVO_3

La structure de bandes, la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de SrVO_3 cubique ont été calculées dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, dans laquelle l'énergie E_F de Fermi est 5.493 eV.

D'après le plot (Fig. III.5), nous pouvons remarquer clairement que le niveau de Fermi traverse une bande d'énergie indiquant le comportement métallique de SrVO_3 , à la fois pour les spins majoritaires et minoritaires. Ce résultat est en très bon accord avec d'autres résultats théoriques [79] et expérimentaux ($\rho \sim 11 \mu\Omega.cm$ à $T=0$ K) [45,46].

Les électrons de valence contribuent à former trois bandes d'énergie, projetées entre -10 eV et 10 eV. La plus faible bande de valence complètement occupée est située à environ -1.3 eV et -6.66 eV, et, est principalement due aux états $2p$ des atomes d'oxygène. Au-dessus d'une énergie d'environ 6 eV, les bandes d'énergie peuvent être attribuées à l'état d des atomes de strontium Sr. Les bandes de conduction situées dans la région de -0.4 eV à 6 eV sont dominées par les états d de l'atome de vanadium V.

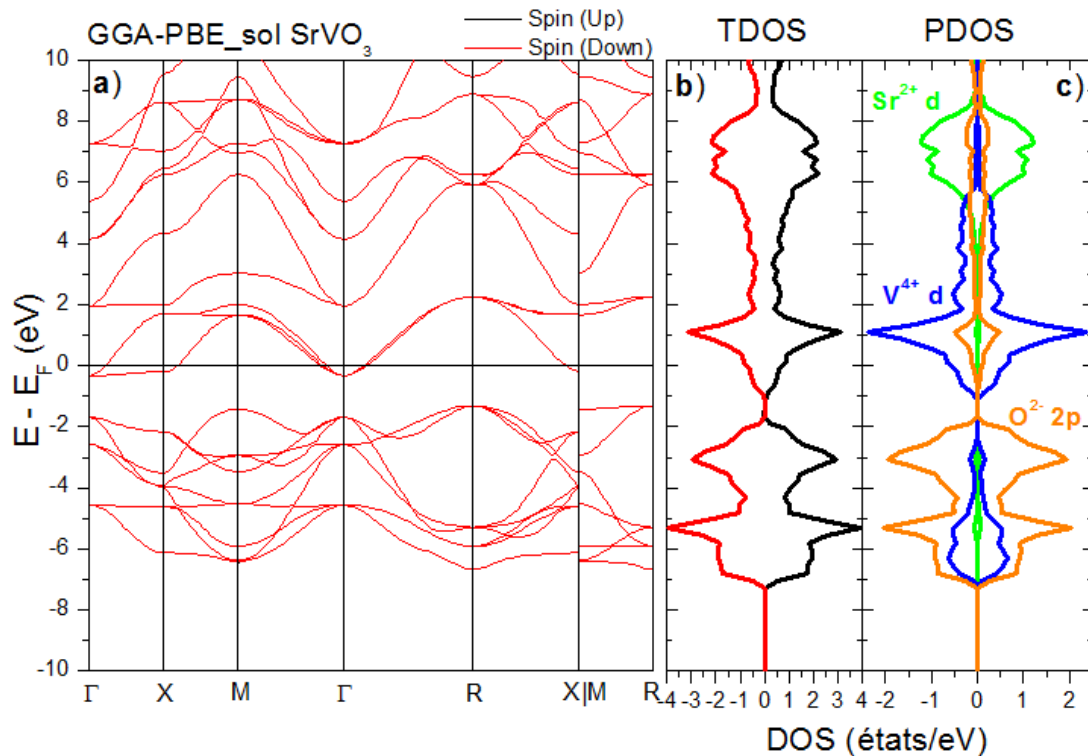


FIGURE III.5 – Structure de bandes (a), densités d'état total (b) et partiel (c) du SrVO_3 cubique.

Dans le composé SrVO_3 , l'ion V se trouve dans une coordination octaédrique avec les ions

oxygènes. La localisation des charges électrostatiques ponctuelles (O $2p$) va perturber la structure électronique de l'ion libre V. Le système se stabilise par un éclatement (levée de dégénérescence) des niveaux d'énergie de l'état $3d^1$ à une paire symétrique doublement dégénérée e_g et une paire antisymétrique triplement dégénérée t_{2g} . En passant donc de la géométrie sphérique à la géométrie octaédrique.

La figure III.6.c, présente l'évolution des orbitales V e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$), V t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) ainsi que les états $2p$ d'oxygène, autour de l'énergie de Fermi. L'état fondamental de la plus basse énergie est antisymétrique, marqué V t_{2g} (voir le Tab.III.5). La stabilité de ce dernier est assurée non seulement par la répulsion électrostatique V–O, mais aussi par la géométrie des orbitales. Les états d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} pointent entre les atomes oxygènes (Fig. III.6.d), ceci diminue la répulsion électronique et par conséquent l'énergie de l'état correspondant.

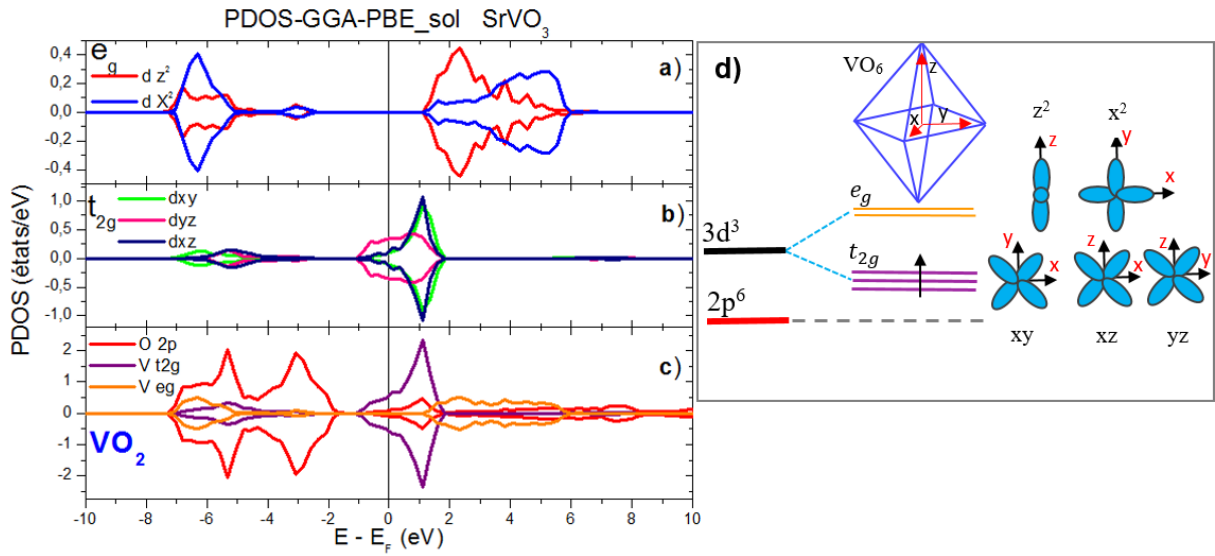


FIGURE III.6 – la densité d'état partielle (PDOS) du composé SrVO_3 à l'état pur (a, b, c), d) croquis d'une levée de dégénérescence des orbitales V $3d^1$ dans un champ octaédrique.

Les états V t_{2g} sont partiellement remplis, tandis que les états V e_g sont vides, par conséquent la conduction électronique est assurée par les états t_{2g} . Il convient de noter que ces résultats sont en très bon accord avec d'autres résultats théoriques [7,79,80].

Nous pouvons remarquer ainsi que l'énergie d'échange-corrélation est plus forte que le champ cristallin, ainsi que les orbitales dans les deux sous bandes sont dégénérées (Fig. III.6.a,b). Dans la région d'énergie (-7 eV, -2 eV) le mélange des états t_{2g} et e_g avec les états $2p$ d'oxygène indique la présence d'une très faible hybridation $2p3d^1$.

SrVO ₃ Pm $\bar{3}$ m			SrMnO ₃ Pm $\bar{3}$ m		
W_{O2p}	$W_{Vt_{2g}}$	W_{Ve_g}	W_{O2p}	$W_{Mnt_{2g}}$	W_{Mne_g}
5.551 eV	2.850 eV	4.814eV	7.081 eV	6.467eV	3.356eV
ε_p	$\varepsilon_{t_{2g}}$	ε_{e_g}	ε_p	$\varepsilon_{t_{2g}}$	ε_{e_g}
-4.453 eV	0.341 eV	3.513 eV	-3.107 eV	-2.779 eV	1.678 eV

TABLE III.5 – W_i Largeur de la bande de Hubbard, ε_p , $\varepsilon_{t_{2g}}$ et ε_{e_g} niveaux d'énergie des atomes de site O, B de SrVO_3 et SrMnO_3 , respectivement.

III.4.2 Le manganite de strontium SrMnO₃

Dans la figure III.7, nous présentons la structure de bandes d'énergie, la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour le SrMnO₃ cubique, dans laquelle l'énergie E_F de Fermi est de 4.508 eV.

Un comportement semi-métallique est obtenu pour la configuration ferromagnétique. Une contribution finie au DOS à E_F pour les électrons de spin majoritaire, tandis que la bande de spin minoritaire représente un gap d'isolement de ~ 1 eV, indiquant la transition depuis la structure isolante vers la structure semi-métallique.

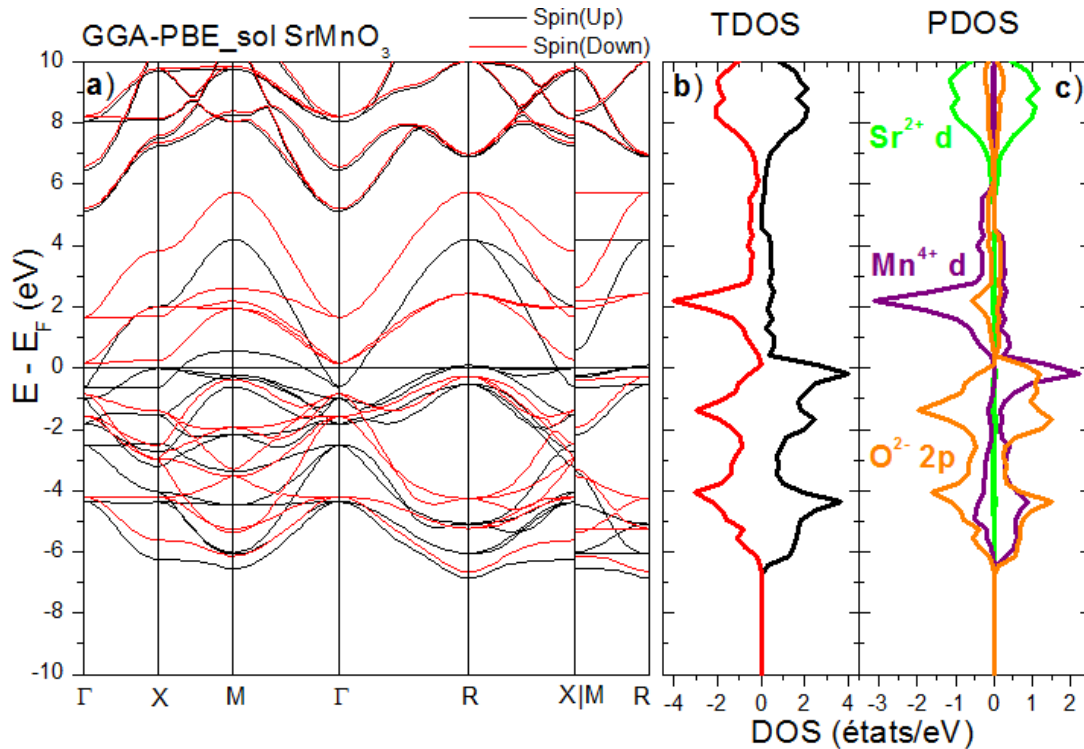


FIGURE III.7 – Structure de bandes (a), densités d'état total (b) et partiel (c) du SrMnO₃ cubique.

Ce plot visualise aussi un ensemble de pics qui sont principalement divisés en deux parties. La première partie s'étendant de 5 eV à 10 eV se caractérise par un pic légèrement inférieur, en raison de la contribution des états d des atomes Sr. D'autre part, au niveau de Fermi (E_F) jusqu'à -7 eV, les bandes d'énergies ont un caractère mixte issu des états $2p$ d'oxygène et $3d$ de manganite Mn, indiquant une forte hybridation $2p^6 3d^3$ (t_{2g} up) entre O–Mn. Les états Mn $3d^3$ montrent une forte polarisation (100%) en spin autour du niveau de Fermi, ce qui est également refléchi sur la l'allure de la densité totale de C-SMO.

Contrairement à la pérovskite SrVO₃, la bande de conduction du composé SrMnO₃ présente un caractère mixte dominé à la fois par les états $2p / t_{2g} / e_g$ (Fig. III.8.c). La localisation des trous dans la bande d'oxygène $2p$, est probablement causée par l'excitation d'un électron O $2p$ à l'orbitale Mn $3d^3$.

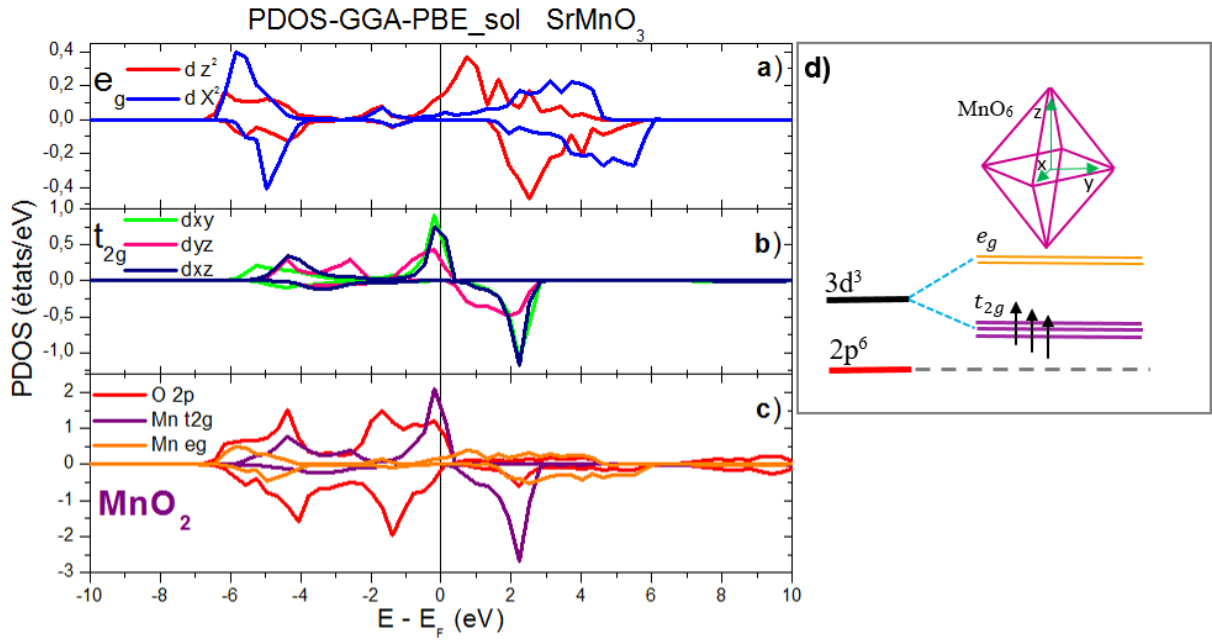


FIGURE III.8 – la densité d'état partielle (PDOS) du composé SrMnO_3 à l'état pur (a, b, c), d) croquis d'une levée de dégénérescence des orbitales V $3d^1$ dans un champ octaédrique.

III.5 Propriétés magnétiques

III.5.1 Le vanadate de strontium SrVO_3

Afin d'étudier les propriétés magnétiques des deux composés cubiques SVO et SMO, Les valeurs du moment magnétique ont été regroupées dans le tableau III.6. Le SrVO_3 montre un comportement métallique paramagnétique avec un moment magnétique de $0.002 \mu_B/\text{V}$, compatible avec l'expérience [81]. Les densités d'états ainsi que les bandes d'énergie électronique présentent une parfaite symétrie entre les états de spin majoritaire et minoritaire, indiquant l'absence d'une aimantation magnétique dans le composé.

	SrMnO_3	SrVO_3	$(\text{SrMnO}_3)_1/(\text{SrVO}_3)_1$		$(\text{SrMnO}_3)_2/(\text{SrVO}_3)_2$	
Charge (C)	C (Mn)	C (V)	C (Mn)	C (V)	C (Mn)	C (V)
	1.7567	1.6527	1.9149	1.5555	1.79	1.4588
T.de charge ΔC (C)	-	-	0.1582	-0.0972	0.0333	-0.1939
Moment magnétique (μ_B/site)						
Notre travail	2.619	0.002	2.798	-0.242	2.864	-0.345
Cal. Précédents	2.616	-	-	-	-	-
Expér	2.6 ± 0.2	~ 0	-	-	-	-
$M_{\text{tot}}(\mu_B)$						
Notre travail	2.844	0.002	2.770		5.476	

TABLE III.6 – La charge (C), la différence de la charge (ΔC), et le moment magnétique correspondant des hétérostructures ($n= 1, 2$), ainsi des composés SrMnO_3 et SrVO_3 à l'état massif.

III.5.2 Le manganite de strontium SrMnO_3

L'état fondamental de SrMnO_3 cubique montre un comportement métallique ferromagnétique avec un moment magnétique de $2.619 \mu_B/\text{Mn}$ (qui est un peu plus élevé que l'état AFM $2.48 \mu_B/\text{Mn}$) compatible avec l'expérience [35] et autre théorique [36], cette valeur indique l'existence d'un champ magnétique interne élevé (Tab. III.6). Contrairement au SrVO_3 paramagnétique, le décalage en énergie des bandes de spin majoritaire et minoritaire visible dans les tracés de la densité d'état et la structure de bande indique clairement la présence d'une aimantation spontanée dans le SrMnO_3 .

III.6 Hétérostructures $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$

Nous considérons les matériaux suivants comme composants de la supercellule : SrVO_3 , un métal paramagnétique moyennement corrélé avec une valence $3d^1$; et le SrMnO_3 qui est un $3d^3$ semi-métal ferromagnétique. La figure III.9 présente la structure atomique des phases en bulk des matériaux constitutifs et des hétérostructures $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$ correspondants pour $n=1,2$.

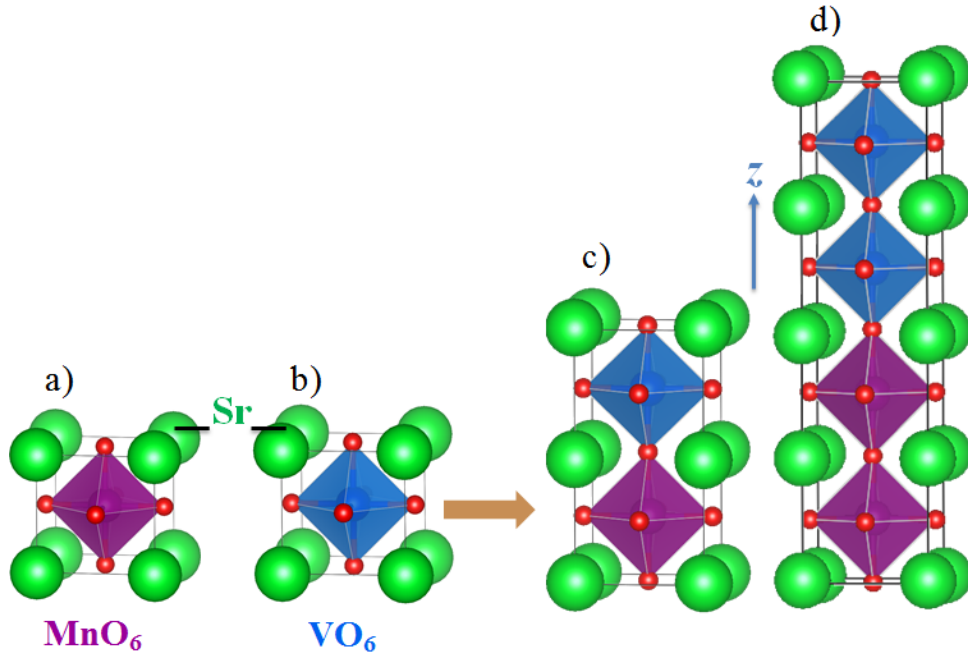


FIGURE III.9 – Cellules de simulation de SrMnO_3 (a), SrVO_3 (b) à l'état massif, et des supercellules pour $n=1$ (c), $n=2$ (d). La direction d'empilement de la supercellules est l'axe $[0\ 0\ 1]$.

Dans la figure III.10, nous avons schématisé la structure de bandes de vanadate et de manganites à l'état pur, ainsi que l'alignement de bandes dans la supercellule $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$. On peut remarquer que l'énergie $\Delta_{\varepsilon_{dp}}$ SrVO_3 est assez élevée, d'environ 4 eV. Dans la pérovskite de manganite la bande de conduction montre un cratère mixte, un état $3d^3$ triplement dégénéré t_{2g} partiellement remplie, et une doublement dégénéré e_g presque vide avec une $\Delta_{\varepsilon_{dp}}$ d'ordre de 0.4 eV (voir le Tab. III.5).

En raison de la différence d'électronégativité entre V (1.63) et Mn (1.55), visible comme la différence dans l'énergie ε_{dp} des niveaux de métal de transition $3d$ et d'oxygène $2p$, lors de la croissance de la supercellule $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$, un alignement des états d'oxygène $2p$ se produit entre le vanadate et le manganite, conduisant à un

chevauchement en énergie entre les états V t_{2g} partiellement occupés et Mn t_{2g}/e_g . Ce chevauchement conduit les électrons de site V vers le site Mn. Lorsque la supercellule est formée, un niveau commun de Fermi apparaît à travers l'interface et nous nous attendons donc à ce que les états Mn t_{2g}/e_g deviennent dopés en électrons et les états V t_{2g} en trous.

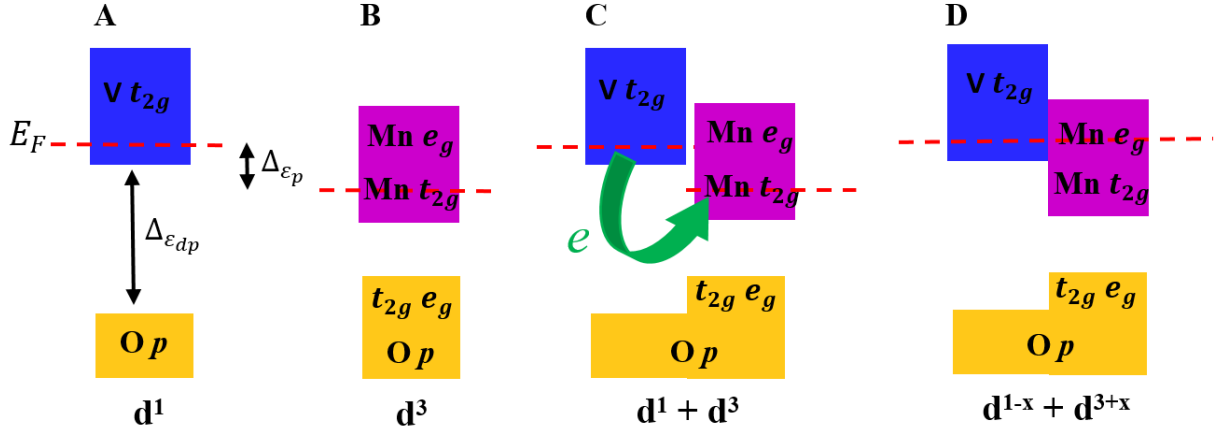


FIGURE III.10 – schématisation de la structure de bande de, A) vanadates et B) manganites. C) et l'alignement de bande de la supercellule (SrMnO)_n/(SrVO)_n iso-structurale avant le transfert de charge, D) après le transfert de charge.

Dans cette section, nous examinons les supercellules de vanadate-manganite élaborées suivant la direction $[0\ 0\ 1]$ pour un nombre de couches $n = 1$ ou 2 pour chaque composé. Nous utiliserons les calculs *ab initio* pour fournir des informations quantitatives sur la façon dont les états O $2p$ sont alignés entre les deux matériaux, nous discutons ainsi les phénomènes de transfert de charge en termes de : (i) propriétés structurales, (ii) propriétés électroniques, et (iii) comptages électronique et magnétique. Une énergie de coupure de 800 eV et une grille Monkhorst-Pack de $7 \times 7 \times 7$ et $4 \times 4 \times 4$ est utilisée pour échantillonner la zone de Brillouin pour $n=1$ et $n=2$, respectivement. L'énergie minimale pour la boucle d'auto-cohérence a été mise à 10^{-6} eV.

III.6.1 Propriétés structurales

Les longueurs des liaisons V–O et Mn–O relaxés DFT-GGA-PBE sol et expérimentales, le volume des octaèdres VO₆ et MnO₆ des supercellules (SMO)₁/(SVO)₁ et (SMO)₂/(SVO)₂, ainsi que des matériaux en bulk, sont résumés dans le tableau III.7.

Nous voyons que l'octaèdre VO₆ est plus petit dans les super-réseaux 1–1/2–2 que dans l'état pur, tandis que l'octaèdre MnO₆ est plus grand. Ceci suggère que l'octaèdre VO₆ perd des électrons et l'octaèdre MnO₆ gagne des électrons (un transfert de charge interne de V aux sites Mn se produit), et cela sera quantifié ci-dessous.

III.6.2 Propriétés électroniques

Afin d'étudier, le changement électronique qui s'est produit au niveau de l'interface VO₂/MnO₂ ainsi qu'en volume, lors de la construction des couches iso-polaires alternées de manganite et de vanadate, les structures de bandes d'énergie, et les plots de la densité d'état, ont été décrits ci-dessous. Les énergies E_F de Fermi correspondantes sont de 5.17 eV ($n = 1$) et 5.11 eV ($n = 2$).

Liaison	SrMnO ₃		Liaison	SrVO ₃		Angle O-Mn/O-V
	GGA-PS	Exp ^a		GGA-PS	Exp ^a	
Mn-O	1.89 Å	1.90 Å	V-O	1.91 Å	1.92 Å	180°/180°
Ω _{MnO₆}	9.09 Å ³	9.15 Å ³	Ω _{VO₆}	9.29 Å ³	9.44 Å ³	
(SrMnO ₃) ₁ /(SrVO ₃) ₁						
Mn-O _(ab)	1.90 Å	-	V-O _(ab)	1.87 Å	-	180°/180°
Mn-O _(ac-bc)	1.92 Å	-	Mn-O _(ac-bc)	1.92 Å	-	
Ω _{MnO₆}	9.31 Å ³	-	Ω _{VO₆}	9.15 Å ³	-	
(SrMnO ₃) ₂ /(SrVO ₃) ₂						
Mn1-O1 _(ab)	1.95 Å	-	V1-O3 _(ab)	1.84 Å	-	178.33°/178.86°
Mn2-O3 _(ab)			V2-O5 _(ab)			
Mn1-O2 _(ab)	1.88 Å	-	V1-O4 _(ab)	1.92 Å	-	
Mn2-O2 _(ab)			V2-O4 _(ab)			
Mn-O _(ac-bc)	1.91 Å	-	V-O _(ac-bc)	1.91 Å	-	
Ω _{MnO₆}	9.34 Å ³	-	Ω _{VO₆}	9.17 Å ³	-	

TABLE III.7 – Longueurs de liaison V–O et Mn–O dans les plans *ab*, *bc* et *ac*, ainsi Ω_{VO₆} et Ω_{MnO₆} les volumes octaédriques de la supercellule (SMO)_n/(SVO)_n pour n=1, 2, ainsi des matériaux en bulk, *a*. [7].

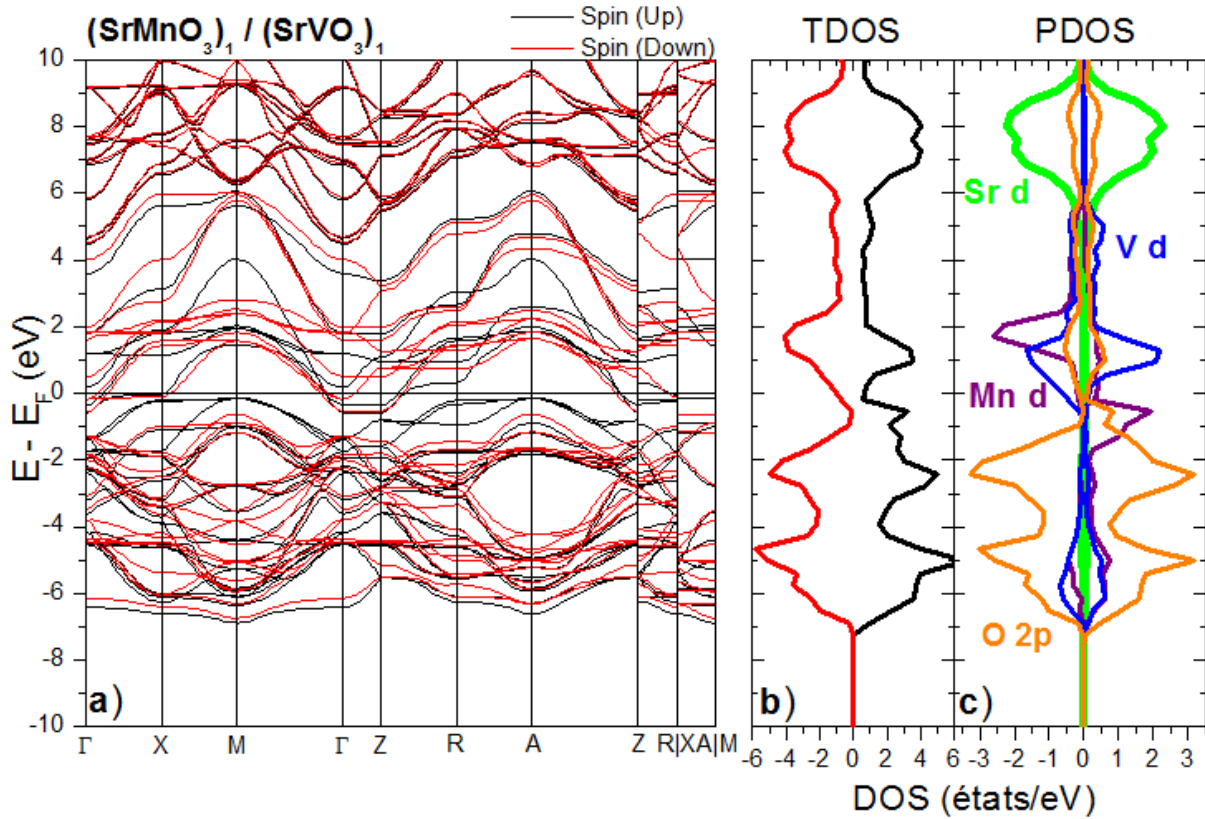


FIGURE III.11 – Structure de bandes (a), densités d'états totale (b) et partielle (c) de la supercellule (SMO)₁/(SVO)₁

D'après les plots de la figure III.11 et III.12, nous pouvons remarquer que la supercellule SMO/SVO, montre un caractère métallique à la fois pour un nombre de couches n égal à 1 et 2. Le niveau de Fermi cette fois traverse les bandes d'énergie des électrons ayant spin up (Mn *e_g*) et down (V *t_{2g}*).

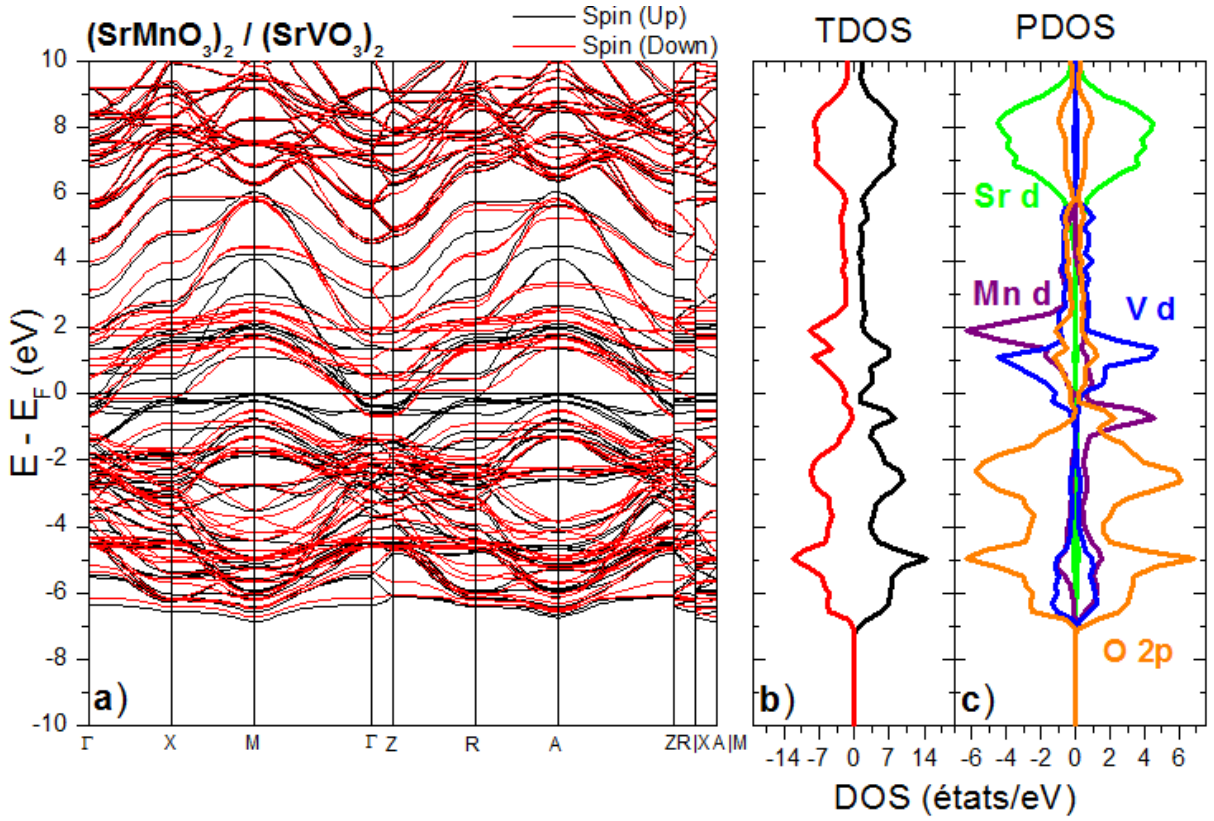


FIGURE III.12 – Structure de bandes (a), densités d'états totale (b) et partielle (c) de la supercellule $(\text{SMO})_2/(\text{SVO})_2$

Les électrons de valence contribuent à former trois bandes d'énergie, projetées entre -10 eV et 10 eV. La première région de plus haute énergie (au-dessus de 5.64 eV) est caractérisée par les états d de Sr. Autour du niveau de Fermi ou plus précisément dans la région située à environ 5.64 eV à 1eV, la bande de conduction est dominée à la fois par les états d des atomes de vanadium et de manganèse. Au-dessous de 1 eV la bande de valence peut être attribuée aux états $2p$ d'oxygène O, cette région visualise aussi une hybridation de type $d-d$ entre le Mn-V et $d-p$ entre le Mn/V-O.

Pour comprendre l'effet de la reconstruction électronique, la densité d'états partielle à l'interface SMO/SVO a été calculée et présentée dans la figure III.13. Dans les deux supercellules, les états Mn e_g émergent au niveau de Fermi, cependant le manganite en bulk, est définie par un petit écart dans les états Mn e_g^\uparrow . Dans la couche VO_2 , les états V t_{2g}^\downarrow dominent au niveau de Fermi.

Une autre caractéristique qu'il convient de noter, est que les états O $2p$ des couches Mn-O-V continuent dans la supercellule, montrant un fort alignement des pics d'oxygènes au-dessous du niveau de Fermi (Fig. III.13.e-f). L'énergie ε_p résultant de la reconstruction électronique à l'interface est d'environ 3.61 eV et 3.59 eV, pour $n = 1$ et $n = 2$, respectivement. Cela confirme notre hypothèse, schématisée dans la figure III.10.

La figure III.14.c-d, montre que les états Mn t_{2g}/e_g des couches MnO_2 dans la supercellule $(\text{SMO})_n/(\text{SVO})_n$, sont déplacés vers la région à faible énergie en raison du dopage électronique. Tandis que dans les couches de vanadates (Fig. III.14.a-b), puisque les électrons sont évacués de l'état V t_{2g} , l'énergie $\varepsilon_{t_{2g}}$ augmente, par rapport à leur équivalent en bulk. Ceci reproduit notre schéma de la façon dont les états de V t_{2g} et Mn

t_{2g}/e_g sont décalés et réarrangés pour atteindre un niveau commun de Fermi.

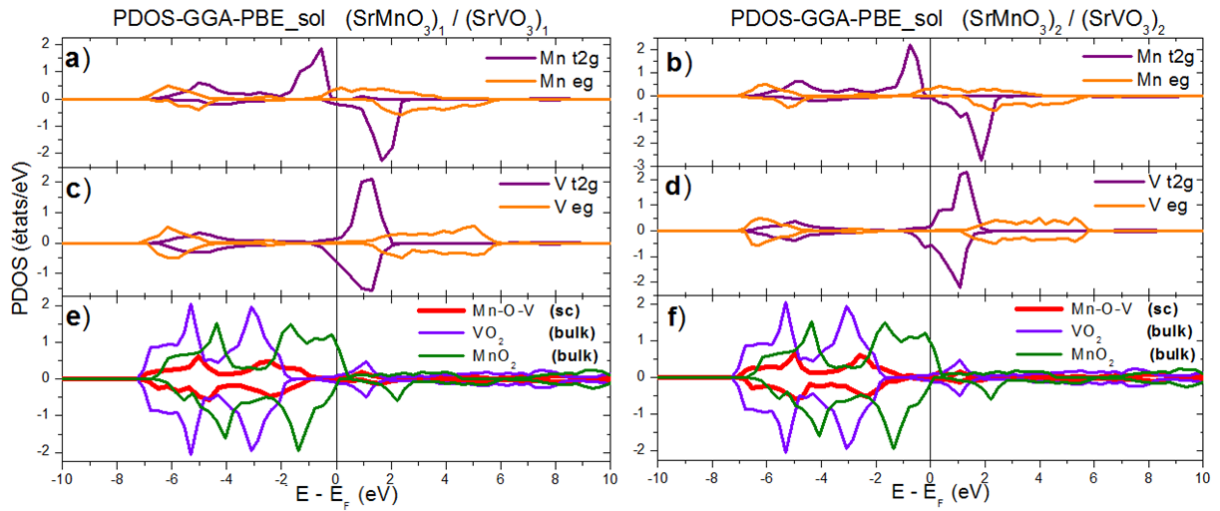


FIGURE III.13 – La densité d'états partielle des orbitales t_{2g} , e_g de site B/B', ainsi des états $2p$ d'oxygène, correspond au bulk et à l'hétérostructure $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$.

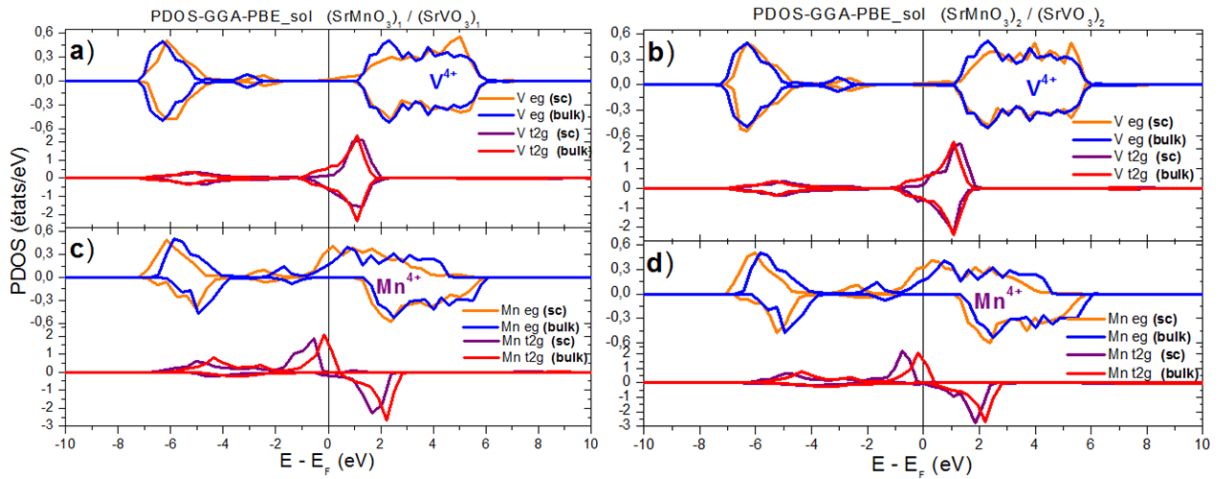


FIGURE III.14 – Comparaison des états Mn t_{2g}/e_g et V t_{2g}/e_g des couches MnO_2/VO_2 entre la supercellule $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$ avec $n=1, 2$ et le SrMnO_3 , SrVO_3 en bulk.

III.6.3 Distribution de la densité de charge

Afin de visualiser la tendance de la redistribution de charge et la nature des liaisons chimiques, nous calculons la différence de densité de charge.

$$\Delta\rho = \rho_{tot} - \sum_i \rho_i \quad (\text{III.4})$$

Où ρ_{tot} est la densité de charge totale des composés SrMnO_3 , SrVO_3 ainsi de l'hétérostructure $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$, ρ_i la densité de charge partielle, qui correspond aux éléments constitutif.

Les figures III.15, III.16 montrent la différence de la densité de charge dans le plan $(0 \bar{1} 0)$, le long de la direction $[0 0 1]$ des composés SrMnO_3 , SrVO_3 , et des

hétérostructures $(\text{SMO})_1/(\text{SVO})_1$, $(\text{SMO})_2/(\text{SVO})_2$, respectivement. Les courbes positive et négative représentent l'accumulation (augmentation) et l'épuisement (diminution) de la charge électronique, projeté entre $\pm 0.019 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

L'accumulation de la charge électronique localisée autour des ions d'oxygène, indique la présence d'un partage d'électrons entre les cations métalliques de site B et les atomes d'oxygène, lors de la formation d'une liaison plus ou moins covalente, en cohérence avec la différence d'électronégativité entre les atomes O(3.44),V (1.63) et le Mn (1.55), à la fois pour les composés pur et les hétérostructures.

Dans le cas du composé SrMnO_3 nous observons un caractère covalent des octaèdres MnO_6 . Tandis que dans le cas du SrVO_3 , la forme presque sphérique de nuage électronique de l'ion V, qui peuvent être attribuée à l'orbitale $3d^1$ presque vide, indique la nature ionique de la liaison V–O. Ces résultats ont été visualisés dans les plots de la densité d'états partielle où on remarque une forte hybridation $2p3d^3$ entre les ions d'oxygène et de manganite (Fig. III.8), et une autre relativement faible dans le cas du vanadate (Fig. III.6). De plus, la distribution faible autour des atomes de strontium indique clairement le caractère ionique de la liaison Sr–O. En ce qui concerne les hétérostructures, seulement les électrons des couches interfaciales MnO/VO sont perturbés par la formation de l'interface.

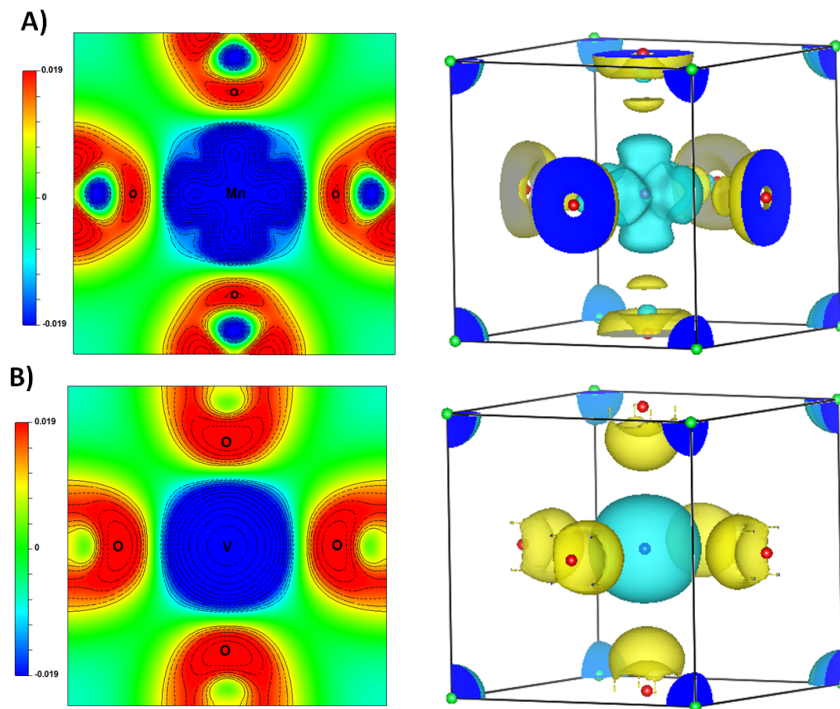


FIGURE III.15 – Contours de la différence de densité de charges projetés sur le plan $(0 \bar{1} 0)$ des composés SrMnO_3 (A) et SrVO_3 (B).

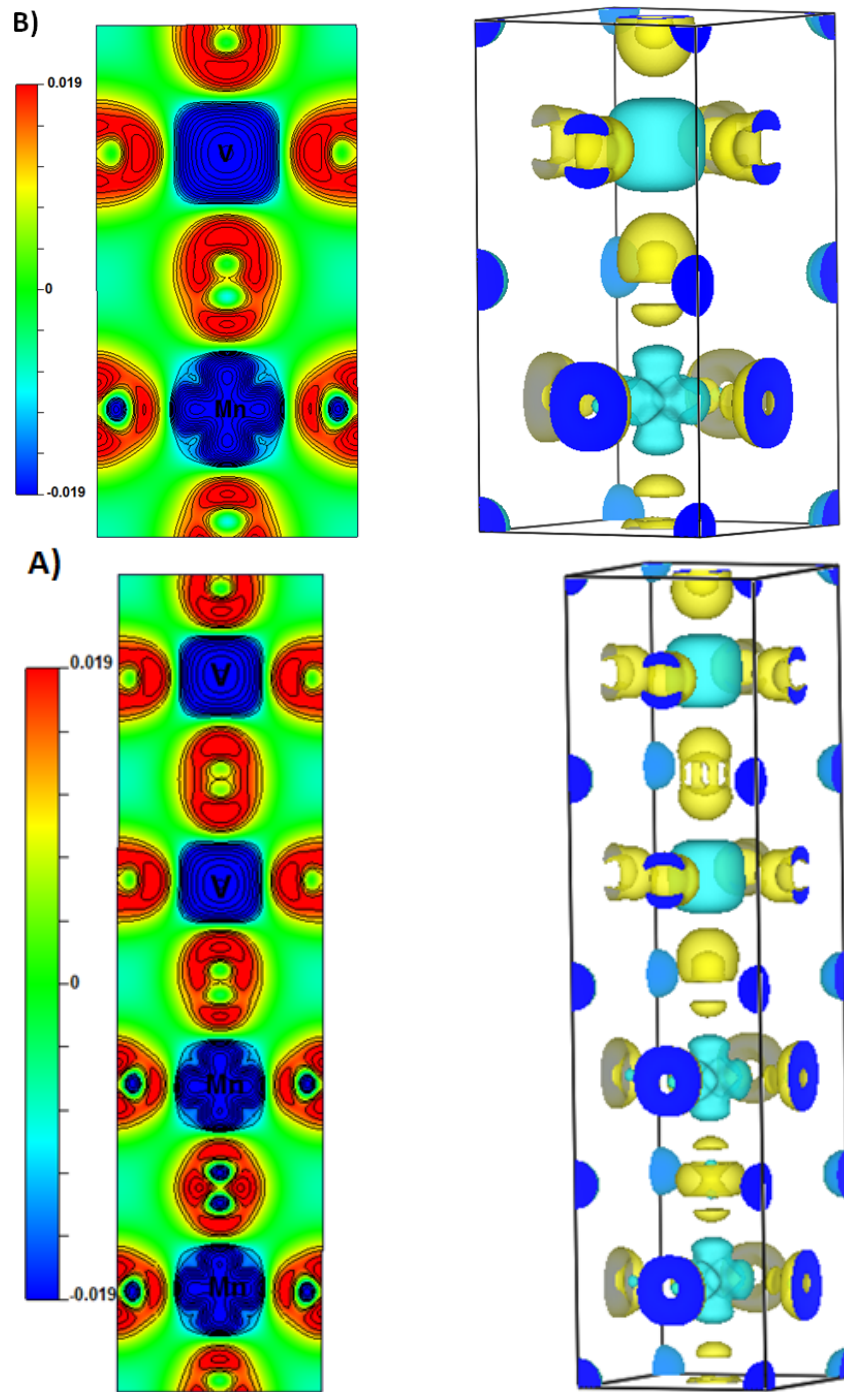


FIGURE III.16 – Contours de la différence de densité de charges projetés sur le plan $(0 \bar{1} 0)$ des hétérostructures $(\text{SMO})_1/(\text{SVO})_1$ (A) et $(\text{SMO})_2/(\text{SVO})_2$ (B).

III.6.4 Comptage électroniques et magnétiques

Pour une caractérisation quantitative du transfert électronique assuré par la différence d'électronégativité, l'analyse de la charge électronique s'effectue en utilisant la méthode de la Densité de Déformation Voronoi (DDV) [82].

Cette dernière calcule la quantité de densité électronique qui s'écoule vers ou à partir d'un certain atome par une intégration spatiale de la densité de déformation atomique de Voronoi où l'espace moléculaire est subdivisé en régions pour chaque atome, qui sont définis comme la partie la plus proche d'un atome que de tout autre noyau.

$$Q_A^{VDD} = - \int_{(celluleVoroideA)} \rho_{def}(r) dr \quad (III.5)$$

$$\rho_{def}(r) = \rho(r) - \sum_B \rho_B(r) \quad (III.6)$$

Q_A^{VDD} : La charge atomique de Voronoi,

$\rho(r)$: La densité électronique de la molécule,

$\sum_B \rho_B(r)$: La superposition des densités atomiques $\rho_B(r)$ sans interaction chimique.

Commençons par une comparaison simple entre les hétérostructures et les matériaux correspondants au bulk, nous constatons que la charge électronique C(V) décroît avec l'augmentation de C(Mn) dans la supercellule SMO/SVO par rapport au bulk, avec un transfert de charge moyen de V à Mn d'ordre de 0.1277 C et 0.1136 C pour un nombre de couche égale à 1 et 2 respectivement. Ceci est une signature d'un dopage intrinsèque des couches MnO₂ (VO₂) en électrons (en trous).

L'écart de bandes des états majoritaires V t_{2g} observé dans les hétérostructures par rapport au bulk (Fig. III.14), ainsi qu'un moment magnétique non nul de -0.242 μ_B/V (-0.345 μ_B) pour un nombre de couches n =1 (n =2) (Tab. III.6), indiquent clairement la mobilité des électrons V t_{2g} ayant un spin up aux états Mn t_{2g}/e_g .

	SrMnO ₃	SrMnO ₃ n =1	SrMnO ₃ n =2
C (O1–O1)	-1.1422	-1.1343	-1.1752/-1.1181
C (O2–O2)	-1.1315	-1.1262	-1.1894
C (O3–O3)	-1.1179	-1.1406	-1.1991

TABLE III.8 – Comparaison de la charge C des atomes d'oxygènes O du composé SrMnO₃, entre la supercellule (SrMnO₃)_n/(SrVO₃)_n avec n=1, 2 et le SrMnO₃ en bulk.

L'augmentation de l'épaisseur dans la supercellule SMO/SVO suivant la direction [0 0 1], influe le processus du transfert de charge, $\Delta C(\text{Mn-V})$ diminue lorsqu'on passe d'une couche 1/1 à 2/2. Cependant, les résultats du tableau III.7, montrent que le volume de l'octaèdre MnO₂ croît avec l'épaisseur de la supercellule. En raison de la forte covalence entre les états d de métal et $2p$ de l'oxygène, l'occupation des états p change également, le tableau III.8, montre que la charge C(O) augmente considérablement dans la supercellule (SrMnO₃)₂/(SrVO₃)₂ par rapport à celle du bulk et de la supercellule (SrMnO₃)₁/(SrVO₃)₁. Cela confirme que non seulement les états $3d$ de site B, mais aussi les états $2p$ d'oxygène participent au transfert de charge.

A ce stade, deux conséquences ont été signalées : (i) la déformation des octaèdres MnO₂ et VO₂, qui se traduit par une augmentation (diminution) de la longueur des liaisons Mn–O/V–O du plan ab (voir le Tab. III.7), (ii) pour un nombre de couches n égal à 2 nous observons une distorsion dans l'angle de la liaison O–Mn–O (178.33°) et O–V–O (178.86°).

Conclusion générale

Les nouvelles avancées dans les techniques de croissance orientées par épitaxie ont ouvert de nouvelles perspectives dans les différentes fonctionnalités des matériaux, notamment les nouvelles propriétés physiques apparues dans les hétérostructures qui diffèrent de celles des composés massifs. Notamment, les états magnétiques et électroniques qui émergent au niveau de l'interface. Les oxydes pérovskites (ABO_3) et partant du fait de leur multiférocité proposent une diversité très intéressante des propriétés ferroïques. En les associant par épitaxie on peut encore élargir leurs propriétés ferroïques et par conséquent leurs champs d'applications. La plupart des propriétés physiques sont contrôlées par l'orbitale d du cation B (métal de transition) de plus l'existence d'un état multiférocité monphasé ou artificiel peut remédier à la rareté de ces composés, qui sont particulièrement intéressants pour l'électronique de spin.

Nous avons démontré par un calcul *ab initio* que la continuité des états p d'oxygène, ainsi que la différence d'électronégativité peuvent effectivement contrôler le magnétisme et la conductivité dans les hétérostructures isopolaires telle que SMO/SVO.

En raison de la différence de l'énergie $\Delta\varepsilon_p$ due à la différence d'électronégativité entre les deux composés, un alignement des états p d'oxygène continue dans la direction de croissance des hétérostructures $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{SrVO}_3)_n$ provoque un chevauchement en énergie entre les états $\text{V } t_{2g}$ et $\text{Mn } t_{2g}/e_g$, conduisant ainsi à un transfert de charge modéré à partir de l'orbitale $\text{V } t_{2g}$ vers $\text{Mn } t_{2g}/e_g$. Les bandes partiellement remplies impliquent une conductance métallique qui pourrait être observée si la qualité du film mince est suffisamment élevée pour que le désordre soit supprimé et la localisation d'Anderson ne se produise pas [83].

L'application d'une contrainte magnétique sur le manganite de strontium, entraîne une transition de l'état isolant antiferromagnétique vers un état semi-métallique ferromagnétique. Contrairement aux résultats expérimentaux et théoriques précédents, réalisés sur le SrMnO_3 AFM, nos résultats théoriques montrent que l'ordre FM favorise beaucoup plus la structure hexagonale de type 6H à une température de 0 K. Les propriétés semi-métalliques résultants des cations Mn^{4+} , à l'état massif ou en hétérostructures, peuvent intéresser les dispositifs spintroniques, si la configuration ferromagnétique hypothétique est stabilisée.

Le vanadate de strontium SrVO_3 métallique paramagnétique situé au bord d'un régime de Mott-Hubbard, avec des propriétés de commutation ON–OFF sensibles à la contrainte, à la température et même au champ électrique peut être un candidat idéal adapté aux applications technologiques de la transition Mott-Hubbard [84].

Bibliographie

- [1] R.S. Roth. Classification of perovskite and other ABO_3 -type compounds. *J. Res. Nat. Bur. Stand*, 58(2) :75–88, 1957.
- [2] Z. Zhong and P. Hansmann. Band alignment and charge transfer in complex oxide interfaces. *Physical Review X*, 7(1) :011023, 2017.
- [3] MB. Nielsen, D. Ceresoli, P. Parisiades, VB. Prakapenka, T. Yu, Y. Wang, and M. Bremholm. Phase stability of the $SrMnO_3$ hexagonal perovskite system at high pressure and temperature. *Physical Review B*, 90(21) :214101, 2014.
- [4] AA. Belik, Y. Matsushita, Y. Katsuya, M. Tanaka, T. Kolodiazhnyi, M. Isobe, and E. Takayama-Muromachi. Crystal structure and magnetic properties of $6H-SrMnO_3$. *Physical Review B*, 84(9) :094438, 2011.
- [5] JH. Lee and KM. Rabe. Epitaxial-strain-induced multiferroicity in $SrMnO_3$ from first principles. *Physical review letters*, 104(20) :207204, 2010.
- [6] V. Pardo and WE. Pickett. Electron confinement, orbital ordering, and orbital moments in $d^0 - d^1$ oxide heterostructures. *Physical Review B*, 81(24) :245117, 2010.
- [7] H. Chen, H. Park, AJ. Millis, and CA. Marianetti. Charge transfer across transition-metal oxide interfaces : Emergent conductance and electronic structure. *Physical Review B*, 90(24) :245138, 2014.
- [8] Hiroyuki Yamada, M. Kawasaki, T. Lottermoser, T. Arima, and Y. Tokura. $LaMnO_3/SrMnO_3$ interfaces with coupled charge-spin-orbital modulation. *Applied physics letters*, 89(5) :052506, 2006.
- [9] B. Cui, C. Song, F. Li, GY. Wang, HJ. Mao, JJ. Peng, F. Zeng, and F. Pan. Tuning the entanglement between orbital reconstruction and charge transfer at a film surface. *Scientific reports*, 4 :4206, 2014.
- [10] Cécile Carrétéro. *Hétérostructures d'oxydes de structure pérovskite : propriétés structurales et électroniques de l'interface $LaAlO_3/SrTiO_3$* . PhD thesis, Paris 6, 2010.
- [11] BRK. Nanda and S. Satpathy. Polar catastrophe, electron leakage, and magnetic ordering at the $LaMnO_3/SrMnO_3$ interface. *Physical Review B*, 81(22) :224408, 2010.
- [12] Naoki Ogawa, T. Satoh, Ya. Ogimoto, and K. Miyano. Nonlinear optical detection of a ferromagnetic state at the single interface of an antiferromagnetic $LaMnO_3/SrMnO_3$ double layer. *Physical Review B*, 78(21) :212409, 2008.
- [13] Richard JD. Tilley. *Perovskites : structure–property relationships*. John Wiley & Sons, 2016.
- [14] MW. Lufaso and PM. Woodward. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program spuds. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 57(6) :725–738, 2001.

-
- [15] PM. Woodward. Octahedral tilting in perovskites. ii. structure stabilizing forces. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 53(1) :44–66, 1997.
- [16] Pu Yu. Emergent phenomena at complex oxide interfaces. 2011.
- [17] K. KI and DI. Khomskii. The jahn-teller effect and magnetism : transition metal compounds. *Sov. Phys. Usp*, 25 :231, 1982.
- [18] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter (Oxford master series in condensed matter physics)*. Oxford University Press, 2001.
- [19] Richard JD Tilley. *Understanding solids : the science of materials*, chapter 12. John Wiley & Sons, 2004.
- [20] Vladislav Borisov. *Multiferroic interfaces of mixed valency systems studied from first principles*. PhD thesis, Universitäts-und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, 2015.
- [21] Richard JD Tilley. *Understanding solids : the science of materials*, chapter 11. John Wiley & Sons, 2004.
- [22] ME. Lines and AM. Glass. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. 2001.
- [23] SW. Cheong and M. Mostovoy. Multiferroics : a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, 6(1) :13–20, 2007.
- [24] NA. Spaldin and M. Fiebig. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733) :391–392, 2005.
- [25] C. Lu, W. Hu, and T. Tian, Y.and Wu. Multiferroic oxide thin films and heterostructures. *Applied physics reviews*, 2(2) :021304, 2015.
- [26] NA. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics?, 2000.
- [27] Florian Gebhard. *The Mott Metal-Insulator Transition : Models and Methods*, volume 137. Springer, 2003.
- [28] NF. MOTT. Metal-insulator transitions. 1990.
- [29] Qinglei Meng. Metal insulator transition. 2010.
- [30] Nils Blümer. *Mott Hubbard Metal Insulator Transition and Optical Conductivity in High Dimensions*. Citeseer, 2003.
- [31] HY. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nature materials*, 11(2) :103–113, 2012.
- [32] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and JM. Triscone. Interface physics in complex oxide heterostructures. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2(1) :141–165, 2011.
- [33] T. Negas and RS. Roth. The system SrMnO_{3-x} . *Journal of Solid State Chemistry*, 1(3-4) :409–418, 1970.
- [34] H. Shihahara. Electron microscope study of the structure of SrMnO_{3-x} with planar defect. *Journal of materials research*, 6(03) :565–573, 1991.
- [35] T. Takeda and S. Ohara. Magnetic structure of the cubic perovskite type SrMnO_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 37(1) :275–275, 1974.
- [36] R. Søndena, P. Ravindran, S. Stølen, T. Grande, and M. Hanfland. Electronic structure and magnetic properties of cubic and hexagonal SrMnO_3 . *Physical Review B*, 74(14) :144102, 2006.
- [37] XY. Chen, Wl. Zhu, SY. Lin, and YJ. Zhao. Theoretical study of magnetic phase transitions of cubic SrMnO_3 under physical and chemical pressures. *Computational Materials Science*, 83 :394–397, 2014.

- [38] K. Kikuchi, H. Chiba, M. Kikuchi, and Y. Syono. Syntheses and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 146(1) :1–5, 1999.
- [39] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, DE. Brown, R. Kruk, P. Prior, B. Pyles, and JD. Jorgensen. Relationship between structural parameters and the néel temperature in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq 0.2$). *Physical Review B*, 64(13) :134412, 2001.
- [40] R. Bujakiewicz-Koronska, DM. Nalecz, E. Markiewicz, and A. Kalvane. Electronic properties of 6h hexagonal SrMnO_3 . *Ferroelectrics*, 485(1) :153–160, 2015.
- [41] S. Hashimoto and H. Iwahara. Structural, thermal and electrical properties of Ce-doped SrMnO_3 . *Journal of electroceramics*, 4(1) :225–231, 1999.
- [42] KJ. Lee and E. Iguchi. Electronic properties of SrMnO_{3-x} . *Journal of Solid State Chemistry*, 114(1) :242–248, 1995.
- [43] M. Kestigian, JG. Dickinson, and R. Ward. Ion-deficient phases in titanium and vanadium compounds of the perovskite type1, 2. *Journal of the American Chemical Society*, 79(21) :5598–5601, 1957.
- [44] MJ. Rey, Ph. Dehaut, JC. Joubert, B. Lambert-Andron, M. Cyrot, and F. Cyrot-Lackmann. Preparation and structure of the compounds SrVO_3 and Sr_2VO_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 86(1) :101–108, 1990.
- [45] YC. Lan, XL. Chen, and M. He. Structure, magnetic susceptibility and resistivity properties of SrVO_3 . *Journal of alloys and compounds*, 354(1) :95–98, 2003.
- [46] M. Onoda, H. Ohta, and H. Nagasawa. Metallic properties of perovskite oxide SrVO_3 . *Solid state communications*, 79(4) :281–285, 1991.
- [47] S. Hui and A. Petric. Conductivity and stability of SrVO_3 and mixed perovskites at low oxygen partial pressures. *Solid State Ionics*, 143(3) :275–283, 2001.
- [48] T. Maekawa, K. Kurosaki, and S. Yamanaka. Physical properties of polycrystalline $\text{SrVO}_{3-\delta}$. *Journal of alloys and compounds*, 426(1) :46–50, 2006.
- [49] E. Schrödinger. Quantization as an eigenvalue problem. *Annalen der Physik*, 79(4) :361–376, 1926.
- [50] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [51] DR. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [52] W. Pauli. The connection between spin and statistics. *Physical Review*, 58(8) :716, 1940.
- [53] VZ. Fock. *Physical Review*, 61 :126, 1930.
- [54] JC. Slater. *Physical Review*, 81 :385, 1930.
- [55] E. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Transactions of the Faraday Society*, 34 :678–685, 1938.
- [56] LH. Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [57] EZ. Fermi. *Physical Review*, 48 :73, 1928.
- [58] P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical Review B*, 136 :864, 1964.

- [59] L.J. Sham and W. Kohn. *Physical Review A*, 140 :1133, 1965.
- [60] T. Hiemstra, P. Venema, and WH. Van Riemsdijk. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr) oxides : The bond valence principle. *Journal of colloid and interface science*, 184(2) :680–692, 1996.
- [61] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1) :15–50, 1996.
- [62] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 52(7) :555–600, 1929.
- [63] DR. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494, 1979.
- [64] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.
- [65] PE. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24) :17953, 1994.
- [66] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3) :1758, 1999.
- [67] JP. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [68] JP. Perdew, A. Ruzsinszky, GI. Csonka, OA. Vydrov, GE. Scuseria, LA. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Restoring the density – gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13) :136406, 2008.
- [69] FD. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9) :244–247, 1944.
- [70] OL. Anderson. *Equations of state of solids for geophysics and ceramic science*. Number 31. Oxford University Press on Demand, 1995.
- [71] D. Fuks, S. Dorfman, J. Felsteiner, L. Bakaleinikov, A. Gordon, and EA. Kotomin. Ab initio calculations of atomic and electronic structure of LaMnO_3 and SrMnO_3 . *Solid State Ionics*, 173(1) :107–111, 2004.
- [72] BL. Chamberland, AW. Sleight, and JF. Weiher. Preparation and characterization of BaMnO_3 and SrMnO_3 polytypes. *Journal of Solid State Chemistry*, 1(3-4) :506–511, 1970.
- [73] PD. Battle, TC. Gibb, and CW. Jones. The structural and magnetic properties of SrMnO_3 : A reinvestigation. *Journal of Solid State Chemistry*, 74(1) :60–66, 1988.
- [74] K. Kuroda, N. Ishizawa, N. Mizutani, and M. Kato. The crystal structure of α - SrMnO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 38(3) :297–299, 1981.
- [75] Y. Syono, Si. Akimoto, and K. Kohn. Structure relations of hexagonal perovskite-like compounds ABX_3 at high pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 26(4) :993–999, 1969.
- [76] Md. Lokman Ali and Md. Zahidur Rahaman. The structural, elastic, electronic and optical properties of cubic perovskite SrVO_3 compound : An ab initio study. *International Journal of Materials Science and Applications*, 5(5) :202–999206.
- [77] H. Bouafia, B. Sahli, S. Hiadsi, B. Abidri, D. Rached, and B. Amrani. Study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of NaAlO_3 -perovskite. *Physica B : Condensed Matter*, 407(12) :2154–2159, 2012.

-
- [78] B. Sahli, H. Bouafia, B. Abidri, A. Abdellaoui, S. Hiadsi, A. Akriche, N. Benkhattou, and D. Rached. First-principles prediction of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the cubic SrUO₃-perovskite. *Journal of Alloys and Compounds*, 635 :163–172, 2015.
- [79] IA. Nekrasov, G. Keller, DE. Kondakov, AV. Kozhevnikov, Th. Pruschke, K. Held, D. Vollhardt, and VI. Anisimov. Comparative study of correlation effects in CaVO₃ and SrVO₃. *Physical Review B*, 72(15) :155106, 2005.
- [80] A. Tseng, A. and Pham, SC. Smith, and S. Li. Tuning conductivity and magnetism in isopolar oxide superlattices via compressive and tensile strain : A case study of SrVO₃/SrMnO₃ and SrCrO₃/SrMnO₃ heterostructure. *Journal of Applied Physics*, 119(7) :075301, 2016.
- [81] M. Itoh, M. Shikano, H. Kawaji, and T. Nakamura. Structural aspects on the variations of electric and magnetic properties of the layered compound system Sr_{n+1}V_nO_{3n+1-δ} (n= 1, 2, 3, ∞). *Solid state communications*, 80(8) :545–548, 1991.
- [82] C. Fonseca Guerra, EJ. Handgraaf, JW. and Baerends, and FM. Bickelhaupt. Voronoi deformation density (vdd) charges : Assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and vdd methods for charge analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(2) :189–210, 2004.
- [83] P. A Lee and TV. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57(2) :287, 1985.
- [84] Z. Zhong, M. Wallerberger, JM. Tomczak, C. Taranto, N. Parragh, A. Toschi, G. Sangiovanni, and K. Held. Electronics with correlated oxides : SrVO₃/SrTiO₃ as a mott transistor. *Physical review letters*, 114(24) :246401, 2015.