



**HAL**  
open science

# Croissance de nanofils métalliques en présence d'une pointe et étude des propriétés physiques associées

Stéphanie Baud

► **To cite this version:**

Stéphanie Baud. Croissance de nanofils métalliques en présence d'une pointe et étude des propriétés physiques associées. Physique [physics]. Université de Franche-Comté, 2005. Français. NNT : . tel-00010835

**HAL Id: tel-00010835**

**<https://theses.hal.science/tel-00010835>**

Submitted on 30 Oct 2005

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

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

Croissance de nanofils métalliques en présence d'une  
pointe et étude des propriétés physiques associées

Stéphanie Baud

22 Octobre 2004



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction et position générale de mon travail de thèse</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>Travaux sur la croissance assistée</b>	<b>17</b>
<b>1</b>	<b>Mesure de coefficients de diffusion à l'aide d'une pointe STM fixe</b>	<b>19</b>
1.1	Introduction . . . . .	19
1.2	Géométrie du système pointe/adsorbat/substrat . . . . .	20
1.3	Les interactions au sein du système . . . . .	22
1.3.1	Le potentiel adsorbat-substrat . . . . .	22
1.3.2	Le potentiel adsorbat-corps de la pointe . . . . .	23
1.3.3	Le potentiel adsorbat-apex de la pointe . . . . .	23
1.4	Optimisation des potentiels . . . . .	24
1.5	Le programme de croissance Monte Carlo . . . . .	29
1.5.1	Algorithme de Monte Carlo . . . . .	30
1.5.2	Dénombrement des processus . . . . .	31
1.6	Calcul du courant tunnel . . . . .	32
1.6.1	Evolution du courant pour différents modes "statiques" . . . . .	34
1.6.2	Evolution du courant au cours du temps . . . . .	35
1.7	Détermination des barrières d'énergie . . . . .	39
1.7.1	Validation de la méthode . . . . .	39
1.7.2	Application à la surface anisotrope de Cu(110) . . . . .	40
1.8	Article : Atomic diffusion inside a STM junction : simulations by kinetic Monte Carlo coupled to tunneling current calculations . . . . .	44
<b>2</b>	<b>Croissance assistée à l'aide d'une pointe STM mobile</b>	<b>45</b>
2.1	Mesure de la vitesse de la pointe . . . . .	46
2.2	Manipulations en mode répulsif . . . . .	47

2.2.1	Modélisation du potentiel . . . . .	48
2.2.2	Effet de la nature du balayage . . . . .	49
2.2.3	Influence de la température et du nombre de balayages . . . . .	52
2.2.4	Vitesse de déplacement de la pointe . . . . .	53
2.3	Article : Improvement of nanowire distributions with a STM tip : a kinetic Monte Carlo approach . . . . .	54
2.4	Manipulations en mode attractif . . . . .	55
2.4.1	Modélisation du potentiel . . . . .	55
2.4.2	Influence de la température et du nombre de balayages . . . . .	55
2.4.3	Vitesse de déplacement de la pointe . . . . .	59
2.5	Comparaison des deux modes de balayages . . . . .	59
2.6	Tri d'espèces . . . . .	62
2.6.1	Cas d'une surface idéale . . . . .	62
2.6.2	Cas d'une surface vicinale . . . . .	64
2.7	Article : Self organized growth at step edges aided with a tip : a kinetic Monte Carlo approach . . . . .	66
<b>III Etude de structures par calculs quantiques.</b>		<b>67</b>
<b>3</b>	<b>Calculs quantiques et théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>	<b>69</b>
3.1	Approximation de Born Oppenheimer . . . . .	69
3.2	Théorie de Hartree-Fock . . . . .	71
3.3	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	71
3.4	Approximation de la Densité Locale . . . . .	74
3.5	Mise en œuvre de la DFT . . . . .	76
3.5.1	Fonctions de base . . . . .	76
3.5.2	Le potentiel $V(\vec{r})$ . . . . .	78
3.6	La méthode FLAPW . . . . .	81
3.7	FLAPW et géométrie . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Etude des surfaces de platine et confrontation des méthodes FLAPW et TB</b>	<b>88</b>
4.1	Le modèle des liaisons fortes . . . . .	89
4.1.1	Description de la base orthogonale . . . . .	89
4.1.2	Eléments de matrice de l'Hamiltonien . . . . .	90

4.1.3	Résolution de l'équation de Schrödinger . . . . .	91
4.1.4	Energie totale . . . . .	93
4.1.5	Généralisation au cas non orthogonal . . . . .	93
4.1.6	Les paramètres et leurs lois de variation . . . . .	94
4.2	Structure électronique des surfaces de bas indices . . . . .	96
4.2.1	paramètres de calcul . . . . .	97
4.2.2	Structures de bande et densités d'états des surfaces non relaxées . .	97
4.2.3	Travail de sortie . . . . .	101
4.3	Energie de surface des faces de bas indices du platine . . . . .	103
4.3.1	Définition de l'énergie de surface et détermination théorique. . . . .	103
4.3.2	Comparaison des méthodes. . . . .	104
4.3.3	Test de la convergence, résultats et discussion. . . . .	109
4.4	Relaxation des surfaces de bas indices . . . . .	115
4.5	Reconstruction de la face (110) . . . . .	116
4.5.1	Paramètres de calculs . . . . .	118
4.5.2	Etude de la structure . . . . .	119
4.5.3	Etude énergétique . . . . .	121
4.6	Les surfaces vicinales . . . . .	122
4.6.1	Définition/Présentation . . . . .	123
4.6.2	Calcul des énergies de marche isolée par la méthode EPP . . . . .	124
4.6.3	Etude des surfaces (466) et (755) . . . . .	129
4.6.4	Résultats . . . . .	130
4.7	Article : Comparative study of <i>ab initio</i> and tight-binding electronic-structure calculations applied to platinum surfaces. . . . .	136
<b>5</b>	<b>FLAPW et étude STM</b>	<b>137</b>
5.1	Rappel simple sur la théorie du STM . . . . .	137
5.1.1	Le principe de l'effet tunnel . . . . .	137
5.1.2	Calcul du courant tunnel . . . . .	138
5.1.3	Modélisation d'une pointe : modèle de Tersoff et Hamann . . . . .	141
5.1.4	Les images en microscopie à effet tunnel . . . . .	143
5.2	Images STM des marches de Platine . . . . .	144
5.2.1	Quelques images expérimentales . . . . .	144
5.2.2	Images STM obtenues par calcul <i>ab initio</i> . . . . .	146
5.3	Croissance de l'iridium sur la surface d'iridium (111) . . . . .	151

5.3.1	Défauts d'empilement . . . . .	152
5.3.2	Présentation des résultats expérimentaux . . . . .	154
5.3.3	modélisation théorique . . . . .	156
5.3.4	Comparaison des résultats . . . . .	162
5.3.5	Corrélation avec la structure de bande. . . . .	163
5.4	Article : Tunneling voltage dependent heights of faulted and unfaulted Ir islands on Ir(111) . . . . .	164
<b>6</b>	<b>FLAPW et magnétisme des fils de Cobalt</b>	<b>165</b>
6.1	Introduction . . . . .	165
6.2	Paramètres de calculs . . . . .	166
6.2.1	Modélisation du fil non supporté . . . . .	166
6.2.2	Modélisation du fil supporté . . . . .	167
6.3	Evolution du moment magnétique avec la dimension du système . . . . .	169
6.3.1	Du fil non supporté à la monocouche . . . . .	172
6.3.2	Etude des structures de bande . . . . .	173
6.3.3	Distribution des moments magnétiques des systèmes supportés . . .	176
6.4	Effet de la relaxation sur le moment magnétique de spin . . . . .	178
6.4.1	Modification des distances inter-atomiques . . . . .	178
6.4.2	Modification des moments magnétiques de spin . . . . .	179
6.4.3	Evolution des densités d'états locales . . . . .	180
6.5	Evaluation des moments orbitaux et des anisotropies d'énergie magnétique	181
6.5.1	Rappel sur le couplage spin-orbite . . . . .	181
6.5.2	Energie d'anisotropie magnétocristalline . . . . .	182
6.5.3	Etude de la chaîne non supportée . . . . .	184
6.5.4	Etude de la chaîne supportée . . . . .	186
6.6	Conclusion . . . . .	190
<b>IV</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>193</b>

# Première partie

## Introduction et position générale de mon travail de thèse



---

Depuis quelques décennies, les chercheurs en sciences des matériaux et en physique appliquée explorent le comportement de la matière à l'échelle nanométrique [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Ils ont ainsi pu répondre aux besoins exigeants des technologies de l'information et ont permis la miniaturisation des machines. L'exemple le plus connu est probablement celui des circuits intégrés : alors que la dimension d'un transistor était de quelques micromètres en 1970, elle est passée à 130 nanomètres au début de ce siècle. Depuis le début des années 1990, on constate également que les trois piliers des sciences expérimentales, la physique, la biologie et la chimie, convergent vers cette nouvelle discipline dont la principale caractéristique est l'échelle à laquelle elle opère : le nanomètre (voir figure (1)). Les nanotechnologies ne constituent pas encore un domaine très cohérent, dont les champs d'applications seraient bien définis. En fait, il existe plusieurs définitions de l'expression "nanotechnologie". Pour les "puristes", les nanotechnologies ne s'occupent que de façonner des "machines" moléculaires, tandis que pour d'autres, elles englobent l'ensemble des techniques utilisées pour construire des objets dont la taille est inférieure à 100 nanomètres. Cette dernière perspective inclut tous les objets dont au moins une des dimensions est nanométrique et ne distingue pas les films des fils ou des plots. Dans le cadre de ma thèse, je me suis intéressée à l'obtention et aux propriétés des fils de dimension atomique. Ces fils élaborés à partir d'espèces adsorbées sur des surfaces sont des structures unidimensionnelles qui présentent une largeur généralement inférieure au nanomètre.

Si un parallèle peut être fait entre le monde micrométrique d'aujourd'hui et le monde nanométrique de demain, il n'en demeure pas moins que les nanotechnologies ne sont pas une simple version miniature des microtechnologies. En effet, si à l'échelle du micromètre les lois de la physique classique restent applicables, ce n'est plus le cas en dessous d'une dimension inférieure à 100 nm. A cette échelle, de nouvelles propriétés physiques voient le jour grâce notamment à une large prédominance des effets quantiques. En ce sens, la célèbre conférence donnée par Richard P. Feynman et intitulée "*there is plenty of room at the bottom*" [9] prend tout son sens. Cette intervention très visionnaire le 29 décembre 1959 faite par ce physicien lors du congrès annuel de l'APS (American Physical Society) au California Institute of Technology donna sans doute le coup d'envoi à ce champ de recherche que sont les nanotechnologies. A en voir le nombre très important de travaux qui sont publiés sur ce sujet chaque année, on pourrait penser qu'il en a toujours été ainsi depuis ce discours. Ce n'est pourtant pas le cas et qui mieux encore pouvait le prévoir si ce n'est Feynman lui-même ? Dans le même discours, on pouvait lire notamment "*What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale*". Et un peu plus loin à propos des progrès de la miniaturisation à cette époque : "*...people tell*

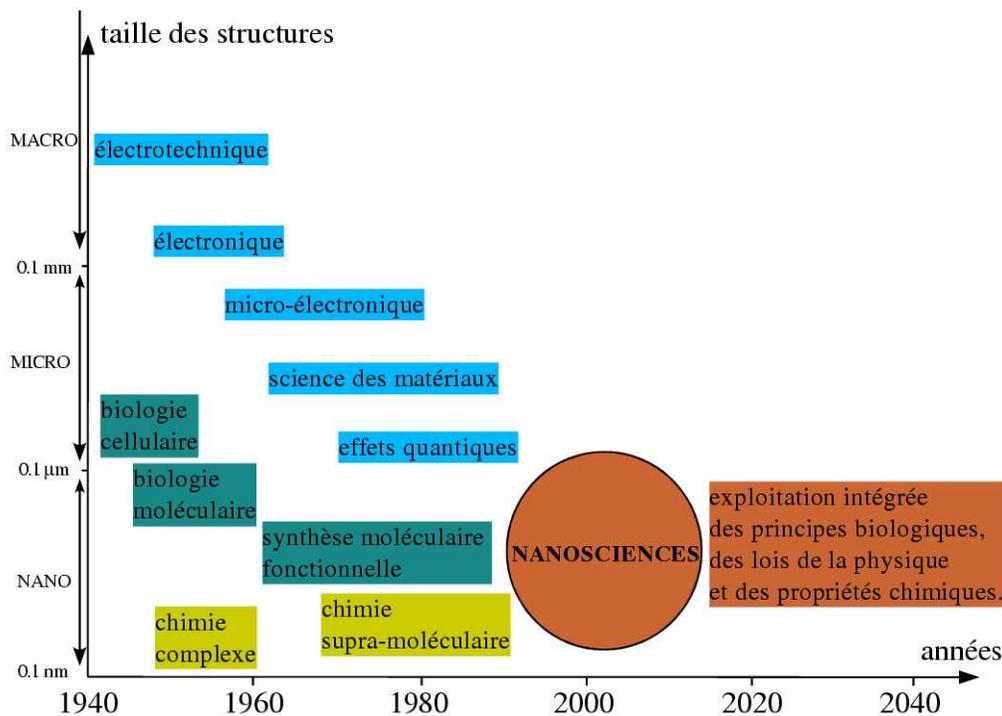


FIG. 1 – La convergence de sciences expérimentales vers l'étude de dispositifs de l'ordre du nanomètre constitue le fondement de ce nouveau domaine que sont les nanosciences.

*me about miniaturization, and how far it has progressed today... But that's nothing; that's the most primitive, halting step in the direction I intend to discuss. It is a staggeringly small world that is below. In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1960 that anybody began seriously to move in this direction. Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin? ”* En fait, il a fallu beaucoup de temps pour maîtriser les techniques de l'ultra-vidé, des basses températures, de préparation de surfaces propres ou encore d'adsorption et ce de manière à ce qu'elles deviennent presque routinières. L'avènement de nouvelles techniques comme l'utilisation des sondes locales et en particulier le STM (Scanning Tunneling Microscopy) dans les années 80 [10, 11] a constitué le tremplin pour les nanosciences en permettant non seulement d'imager les choses à cette échelle mais aussi en fournissant un formidable outil qui offre la possibilité de manipuler l'entité atomique ou moléculaire.

Le sujet de ma thèse s'insère justement dans le cadre de cette réflexion puisqu'il s'agis-

---

sait de "manipuler et de contrôler" la formation de fils atomiques en utilisant non seulement l'auto-organisation des atomes en surfaces mais également la pointe STM. Pour comprendre cette stratégie et le challenge que cela comportait, il convient d'analyser un peu plus en détail les procédés de croissance, par MBE (Molecular Beam Epitaxy) notamment, mais également de comprendre comment une pointe comme celle d'un microscope STM peut interagir avec les espèces en présence.

– **Pourquoi étudier les fils atomiques ?**

Les fils atomiques constituent par définition un modèle d'entité unidimensionnelle. Ceux-ci ainsi que les plots quantiques suscitent un intérêt très fort actuellement [12, 13, 14]. Du fait de la réduction des dimensions de ces objets, le confinement de l'électron entraîne l'apparition de propriétés spécifiques optiques, électriques [15, 16] ou encore magnétiques [17, 18]. Il existe peu d'exemples de fils atomiques isolés et en général la fabrication de ceux-ci nécessite un support. Citons tout de même la création difficile de fils d'or entre deux pointes métalliques [19]. Le fil élaboré ne comporte alors qu'une dizaine d'atomes au plus et possède des propriétés purement quantiques. Lorsque la longueur d'onde de l'électron est du même ordre de grandeur que les dimensions du système lui-même, le transport devient ballistique [20]. La conductance est alors une fonction discontinue, composée de différents paliers caractéristiques du quantum de conductance. Un autre exemple est le stockage d'information beaucoup plus efficace dans les matériaux magnétiques de basses dimensions. Certains matériaux non magnétiques en volume comme le rhodium deviennent magnétiques lorsque l'on réduit leurs dimensions en passant en surface ou encore sous la forme de cluster [21, 22]. De plus, la fabrication de réseaux de nanofils ou nanoplots présentant des périodicités spécifiques offre la possibilité de créer des "gaps" ou bandes interdites dans les bandes de conduction. Suivant la valeur de la périodicité introduite, on peut ainsi espérer isoler des fréquences optiques (cristaux photoniques), acoustiques ou vibrationnelles. D'autres intérêts à l'élaboration de nanofils sont la possibilité d'étudier la condensation de Bose-Einstein sur des systèmes à dimensionalité réduite [23] ou encore la réalisation d'interféromètres atomiques très compacts [24, 25]. Dans le premier cas, l'expérience consiste à guider des atomes froids dans des modes laser creux (minimum de lumière au centre) désaccordés vers le bleu de manière à ce que les atomes soient attirés vers un minimum de lumière.

– **Lorsque le STM contrôle les mouvements de diffusion : entre auto-organisation et manipulation**

Il existe plusieurs voies pour élaborer des systèmes nanostructurés : dépôt d'espèces atomiques [26, 27], méthodes chimiques [8, 28], mécaniques [29] ou encore agrégation

---

en gaz [1, 2, 30]. Chacune de ces méthodes a ses avantages, mais souvent, le contrôle (en terme de qualité, de flexibilité ou de caractérisation) et l'efficacité (en terme de quantité de matière fabriquée à la seconde) sont des notions antagonistes. Par exemple, les techniques de manipulation par STM permettent de créer des objets de formes voulues [31] mais en un seul exemplaire et en des temps de manipulation très longs. Les techniques de dépôt sous vide se servent souvent de la surface comme d'un moule. On exploite alors les défauts [14], les lacunes, les reconstructions [32] ou encore les zones à fortes contraintes [33] qui apparaissent périodiquement sur la surface et qui se stabilisent par le biais d'interactions élastiques [34]. De cette manière, on peut espérer créer un grand nombre de structures sur ces sites pièges. Ces croissances se font généralement hors-équilibre et sont malheureusement dépendantes des processus microscopiques intervenant à tout instant sur le support. Le flux de dépôt ou encore les mouvements de diffusion des espèces sur la surface du support sont par nature aléatoires. Par conséquent, le contrôle de l'auto-organisation est très difficile. Les nanostructures obtenues présentent souvent des imperfections et surtout une grande distribution en taille. Jusqu'à présent, c'est la technique de relaxation des contraintes qui a montré la meilleure distribution en taille dans l'espace. Cependant elle reste limitée à des systèmes très spécifiques comme l'adsorption d'îlots d'argent sur une monocouche d'argent préalablement déposée sur une surface de platine (111) [33]. Cette première couche étant contrainte, l'adsorption d'Ag en seconde couche l'aide à relaxer ses contraintes. Pour contrôler le dépôt des espèces sur la surface et pour ne pas être assujetti à l'agrégation aléatoire des particules sur la surface, il existe maintenant la technique de dépôt direct de petits clusters de faibles énergies préalablement calibrés en gaz [30, 35]. Pour contrôler la diffusion qui est le moteur de la croissance, l'expérimentateur possède une petite marge de manoeuvre puisqu'il peut la plupart du temps changer la température, la pression (donc le taux de recouvrement en adsorbat de la surface) dans son enceinte et la surface elle-même. On peut par exemple choisir une orientation de surface où la diffusion s'effectuera de manière anisotrope [36, 37]. La croissance de fils atomiques d'argent, de cobalt ou encore de nickel a ainsi été obtenue par l'équipe de Lausanne il y a quelques années [14, 38] et observées par diffraction d'atomes d'Hélium ou encore par STM. Il faut noter que pour trouver les paramètres expérimentaux qui permettent de créer les meilleures structures (en terme de quantité et de qualité) il faudrait réaliser un si grand nombre d'expériences que ni le coût, ni le temps passé à faire et refaire les expériences ne seraient envisageables. C'est là que les simulations numériques (ou expériences numériques) du type KMC (Kinetic Monte Carlo) que nous exploitons dans ce travail de thèse trouvent leur force de prédiction. Elles permettent de faire va-

---

rier à souhait ces paramètres pour en isoler les plus sensibles et définir les intervalles qui donneront les meilleurs compromis entre contrôle et efficacité. Cette expertise a été acquise précédemment à mon travail de thèse au sein du laboratoire. En particulier, F. Picaud avait montré qu'il était possible de fabriquer des fils et des réseaux atomiques d'argent sur les surfaces vicinales de platine [39]. La présence des marches distribuées de manière périodique permet alors d'obtenir des structures quasiment parfaites à l'échelle du nanomètre avec des imperfections liées essentiellement à la statistique du dépôt. Mon travail a donc été à ce stade essentiellement prospectif. Nous avons essayé de combiner les avantages des techniques d'auto-organisation (quantité ou efficacité) et de manipulation par une pointe (qualité ou contrôle) pour améliorer encore la qualité des fils. La pointe joue ici le rôle d'outil pour réarranger localement les nanostructures obtenues par auto-organisation.

– **Lorsque le STM enregistre les mouvements de diffusion : détermination des corrugations apparentes**

Les mécanismes de surface tels que la catalyse, la friction, la corrosion, ou encore la croissance cristalline reposent sur le phénomène de diffusion d'atomes ou de molécules sur les surfaces. La diffusion est essentiellement une compétition entre l'énergie thermique de la particule considérée et son énergie potentielle d'interaction avec les autres constituants du système. C'est une quantité très locale, donc très difficile à mesurer. Afin de comprendre en détail les processus de diffusion fondamentaux, il est donc nécessaire de procéder à une analyse des mouvements et des corrélations spatio-temporelles au niveau atomique ou moléculaire. Expérimentalement, de nombreuses techniques ont été développées pour étudier cette grandeur clé, parmi lesquelles la microscopie à effet tunnel. En effet, si cet outil très performant permet d'obtenir avec la résolution atomique des images de surfaces d'éléments semi-conducteurs [11], métalliques [40, 41] ou encore parfois isolants [42], il permet aussi d'obtenir des informations plus "dynamiques". Par exemple, il est possible de manipuler des objets nanoscopiques [43, 44] ou encore de modifier localement les caractéristiques vibrationnelles ou rotationnelles de molécules simples [45, 46]. Ce qui est remarquable dans ce type d'expériences est non seulement la taille respective de l'outil et de l'objet mais également les temps caractéristiques qui leur sont associés. En effet, la pointe a, du point de vue de l'atome ou de la molécule, la taille d'une montagne qui travaille à une échelle temporelle fondamentalement plus grande que la nanoseconde, la picoseconde, voire la femtoseconde. Plusieurs articles montrent que le bruit enregistré lors de l'acquisition d'images STM peut être la signature de mouvements de diffusion sous la pointe. Nous avons donc entrepris l'étude de ce phénomène pour comprendre et analyser

---

ce qu'une pointe enregistre instantanément. Nous montrerons en particulier que la pointe selon sa hauteur peut aisément interagir avec le système et fausser ainsi la mesure. Ceci corrobore bon nombre de remarques faites dans des articles expérimentaux concernant l'incertitude sur la mesure de corrugations.

– **Lorsque le STM enregistre des images atomiques : analyse fine des structures électroniques et calculs FLAPW**

Jusqu'à présent nous avons parlé de la pointe STM comme un outil fixe ou mobile capable d'interagir directement avec les espèces adsorbées et nous nous sommes intéressés à des quantités à caractères statistiques (principalement la diffusion d'atomes). Il s'agit là d'un travail prospectif mais d'ores et déjà il apparaît que les renseignements que nous obtiendrons dépendront fondamentalement de la structure atomique de l'adsorbat, du substrat et de la pointe. Il convient donc de déterminer les quantités importantes très précisément. Ce problème se complexifie encore dès lors qu'on veut accéder aux images enregistrées et donc aux courants électroniques parcourant la sonde. Les méthodes *ab-initio* peuvent en principe répondre à cette problématique. De nombreux travaux théoriques témoignent de l'essor de ces techniques dans les nanosciences. Elles permettent par exemple de déterminer toutes sortes d'énergies comme les énergies de cohésion, les corrugations, les énergies de surfaces, de marches, de coins, les travaux de sortie,... Malheureusement, même si la puissance des ordinateurs augmente sans cesse, un calcul fin et précis reste limité par la taille restreinte du système considéré. Les méthodes semi-empiriques restent alors l'unique possibilité à condition de rester suffisamment précises. Le laboratoire ne possédait pas la culture et l'expertise des calculs *ab initio*. Je suis donc partie plusieurs mois à l'IFF (Julich, Allemagne) pour m'initier à ces techniques dans le groupe de S. Blügel. Le code FLEUR développé par ce groupe et mis à ma disposition est répertorié dans la catégorie des modèles FLAPW (Full Linearized Augmented Plane Wave) qui ne fait aucune approximation sur la forme des potentiels mis en jeu. De plus, contrairement aux méthodes pseudo-potential, tous les électrons sont pris en compte (méthode tous électrons). Cette méthode relativement lourde est aussi l'une des plus précises. Nous verrons en particulier comment elle permet sans ambiguïté de tenir compte de la relaxation des atomes, de différencier des sites d'adsorption quasiment équivalents en énergie (site hcp ou fcc pour la face de type (111)) et enfin de tenir compte des propriétés magnétiques de fils de cobalt adsorbés au bord des marches de platine. L'idée de mon travail était initialement de confronter ces calculs *ab initio* à des méthodes semi empiriques de type liaisons fortes beaucoup plus souples. Ce travail très long a été initié pour l'étude du platine seul avec les groupes théoriques du LPS (Orsay, France)

---

et du SPCSI (CEA, Saclay, France). Nous avons en particulier déterminé conjointement des énergies de surface et de marche. Comme nous le verrons, ce travail très lourd nous permet d'envisager positivement l'avenir car les deux méthodes convergent parfaitement pour la plupart des grandeurs importantes.

Le manuscrit s'articule naturellement de la façon suivante : la première partie concerne mes travaux sur la croissance auto-organisée et assistée à l'aide d'une pointe STM. La seconde partie est relative aux calculs quantiques proprement dits. Nous envisageons d'une part l'étude des surfaces de platine relaxées et nous abordons d'autre part l'interprétation d'images STM de différentes surfaces. Finalement, le magnétisme des fils de cobalt est abordé dans le dernier chapitre. Il faut noter que nous avons également joint à ce manuscrit les articles faisant référence à ces travaux. Ces derniers témoignent également de notre volonté constante de rester le plus près possible des réalités expérimentales.



## Deuxième partie

### Travaux sur la croissance assistée



# Chapitre 1

## Mesure de coefficients de diffusion à l'aide d'une pointe STM fixe

### 1.1 Introduction

Comme nous le disions dans l'introduction générale de ce travail de thèse, la diffusion des adatoms en surface est le moteur de nombreux phénomènes comme la croissance. Compte tenu des temps caractéristiques ( $10^{-12}$ s) et du caractère local des coefficients de diffusion, très peu d'études expérimentales permettent à ce jour de mesurer ces paramètres. Différentes expériences par microscopie locale (STM ou AFM) montrent que l'on peut en principe accéder à ces grandeurs en surmontant bon nombre de difficultés expérimentales.

La mesure de coefficients de diffusion est une technique résolue en temps (à l'aide du STM par exemple). Elle peut être envisagée selon deux méthodes. On peut suivre le mouvement d'un adatome donné sur une surface par l'étude de clichés pris à intervalles de temps réguliers sur la même zone de l'échantillon. On peut également imaginer suivre un adatome particulier au cours du temps avec le STM. Ces deux approches nécessitent le maintien du système à une température relativement basse ( $T < 50$ K) afin de limiter la vitesse de diffusion de sorte que le STM puisse accéder à ces mouvements atomiques ralentis. Le coefficient de diffusion qui est une fonction directe de la température par le biais des corrélations des vitesses est alors changé et ne peut être identifié que par extrapolation. Une certaine imprécision en découle. Il existe une alternative à ces deux méthodes de détermination directe, qui nécessite moins de précaution quant à la température de manipulation. La mesure des fluctuations du courant tunnel pour une pointe fixe placée à hauteur constante au dessus d'un site de surface donné permet de mettre en évidence différents types de bruit dont les signatures sont spécifiques :

- bruit thermique
- *shot noise*
- bruit en  $1/f$
- et enfin, un bruit de courant caractéristique des déplacements des adatoms

à proximité de la pointe.

Expérimentalement, Binnig *et al.*[47] ont tiré des informations concernant les barrières de diffusion au voisinage de la pointe à partir des fluctuations de courant tunnel. D'un point de vue théorique, les fluctuations du courant tunnel dues aux diffusions atomiques à l'intérieur de la jonction tunnel ont motivé plusieurs physiciens. Parmi ceux-ci, Sumetskii *et al.*[48, 49] ont obtenu les équations analytiques décrivant les bruits du signal STM dus aux mouvements des adatoms. En particulier, ces auteurs ont montré que le bruit à basse fréquence des atomes diffusant sur la surface est plus grand que le bruit thermique ou encore le *shot noise*. Wander *et al.*[50] à Cambridge ont essayé d'extraire des barrières de diffusion à partir d'une étude Monte Carlo du bruit issu du courant tunnel pour un système hypothétique très simple. Ils ont en particulier montré que la passage d'un adatome sous la pointe induisait des fluctuations de courant telles que l'on pouvait, en comptant simplement le nombre d'évènements responsables de ces fluctuations en fonction de la température, remonter aux barrières de diffusion.

L'objet de mon travail était de mener le même genre d'étude que Wander *et al.* en considérant non plus un système simple, mais un système physique réel : nous nous sommes intéressés à l'adsorption du xénon sur le cuivre en présence d'une pointe également constituée de cuivre. Nous avons voulu également tester la sensibilité des mesures STM à la hauteur de la pointe en envisageant différents modes d'analyse cas (en imagerie et en attractif notamment).

## 1.2 Géométrie du système pointe/adsorbat/substrat

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption du xénon sur la face (110) du cuivre pour différentes raisons. D'une part, la physisorption des gaz rares est souvent étudiée comme système modèle dès lors qu'on débute des études nouvelles. D'autre part, cette étude permet de faire le lien entre deux domaines d'études : celui du champ proche (STM) et celui de la croissance (Kinetic Monte Carlo : KMC). Ce système avait déjà été étudié dans ces deux champs de recherche par des membres du laboratoire et par conséquent le choix devenait évident. Enfin, et c'est la raison majeure, l'équipe de P. Zeppenfeld pouvait réaliser ces expériences à court terme.

La surface de cuivre (110) qui a fait l'objet de notre étude est reproduite sur la figure (1.1). Elle présente une structure anisotrope de maille élémentaire rectangulaire de paramètres  $a=2.55 \text{ \AA}$  dans la direction  $[1\bar{1}0]$  ( $x$  sur la figure (1.1)) et  $b=a\sqrt{2}$  dans la direction  $[001]$  ( $y$  sur la figure (1.1)). La distance entre deux plans successifs (110) est  $d=a/2$  et l'axe  $z$  est choisi perpendiculaire au plan (110). La surface envisagée présente également une marche dirigée selon  $y$ . L'origine du repère est alors prise au niveau de la terrasse supérieure. Ainsi, la position d'un atome du substrat est repérée par :

$$\vec{r} = u_1\vec{x} + u_2\vec{y} + u_3\vec{z} \quad (1.1)$$

où  $u_1, u_2$  sont des valeurs entières ou demi entières de  $a$  (ou  $a\sqrt{2}$ ) et varient de  $-\infty$  à  $+\infty$  tandis que  $u_3$  varie de  $0$  à  $-\infty$  par valeur entière de  $d$ .

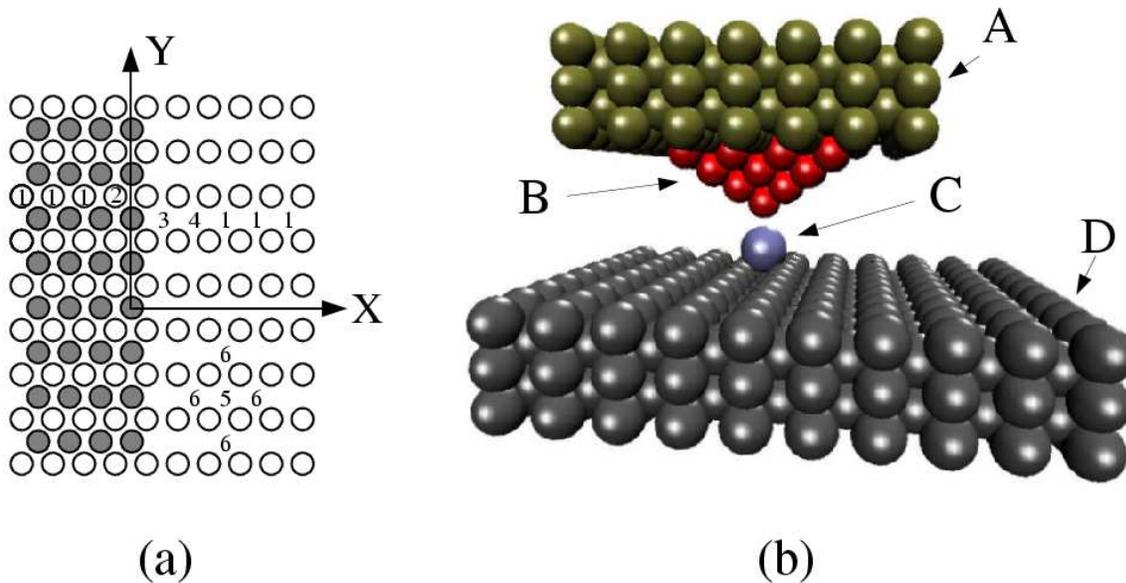


FIG. 1.1 – Présentation du système étudié. (a) Géométrie rectangulaire de la surface (110) présentant une marche monoatomique. Les cercles vides (pleins) correspondent à des atomes du plan inférieur (supérieur). Sur cette figure, Les sites 1 à 4 sont des sites d'adsorption possibles sur la surface. Les sites 5 et 6 caractérisent la pointe. (b) Représentation de la jonction avec ses différents éléments : A = corps de la pointe, B = apex de la pointe, C = adatome et D = substrat.

Le système pointe/adsorbat/substrat est également représenté sur la figure (1.1). La pointe est, pour des raisons de simplicité, constituée du même métal que le substrat avec la même orientation (110). Elle est scindée en deux parties. L'apex de la pointe (B) est

constitué de plans d'atomes de cuivre tandis que le corps de la pointe (A) est vu comme un continuum.

## 1.3 Les interactions au sein du système

Comme nous le découvrirons dans la suite de cette thèse, il serait possible et bien plus précis d'utiliser des méthodes de calcul *ab initio* pour reproduire finement les interactions dans ce système complexe. Néanmoins, nous verrons qu'une approche semi-empirique est souvent très satisfaisante et beaucoup plus souple. L'énergie potentielle totale de la jonction est fonction de la position  $\vec{r}$  de l'adatome. Dans notre modèle, elle est la somme de trois contributions :

$$V_{tot}(\vec{r}) = V_{CD}(\vec{r}) + V_{CA}(\vec{r}) + V_{CB}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

Dans l'équation ci-dessus, les contributions internes de chaque système (AA, BB et DD) sont négligées puisqu'elles n'apporteraient que des contributions constantes à  $V_{tot}$ . Nous supposons également que le substrat n'interagit pas avec la pointe ( $V_{BD}=V_{AD}=0$ ). En revanche si plusieurs adatoms sont présents sur la surface, nous tenons compte de leurs interactions  $V_{CC}$ .

### 1.3.1 Le potentiel adsorbat-substrat

L'interaction adsorbat-substrat est modélisée par un potentiel de type Born-Mayer qui a fait ses preuves et que nous écrivons de la façon suivante :

$$V_{CD}(\vec{r}) = \sum_i \left( -\frac{C_6}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^6} - \frac{C_8}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^8} + a_0 \exp(-\sigma|\vec{r} - \vec{r}_i|) \right) \quad (1.3)$$

L'ensemble des positifs  $\{\vec{r}_i\}$  représente les coordonnées des atomes appartenant au substrat. La sommation est effectuée sur un échantillon de 10 plans comportant chacun 1600 atomes. Les coefficients  $C_6$  et  $C_8$  sont calculés à partir des paramètres de Van der Waals dipolaires et quadripolaires  $C_3$  et  $C_5$  qui sont donnés dans la littérature. Ainsi :

$$\begin{cases} C_6 = \frac{6dAC_3}{\pi} \\ C_8 = \frac{15dAC_5}{\pi} \end{cases} \quad (1.4)$$

$d$  est la distance entre deux plans successifs du substrat et  $A$  est la surface de la maille élémentaire. Les termes répulsifs  $a_0$  et  $\sigma$  sont ajustés sur les valeurs expérimentales des énergies de désorption. Les valeurs des différents paramètres utilisés sont répertoriées dans le tableau (1.1).

Paramètre	Valeur
$C_3$	3.318 eV.Å <sup>3</sup>
$C_5$	4.845 eV.Å <sup>5</sup>
$C_6$	74.531 eV.Å <sup>6</sup>
$C_8$	278.08 eV.Å <sup>8</sup>
$a_0$	7900 eV
$\sigma$	3.5 Å <sup>-1</sup>

TAB. 1.1 – Paramètres du potentiel de Born-Mayer utilisés pour le potentiel adsorbat/substrat.

### 1.3.2 Le potentiel adsorbat-corps de la pointe

Le terme  $V_{CA}$  décrit l'interaction entre le corps de la pointe et l'atome de xénon. Il ne fait apparaître que des contributions attractives à longue portée de type Van der Waals.

$$V_{CA}(\vec{r}) = \sum_p -d \left\{ \frac{3C_3}{|z - z_p|^4} + \frac{5C_5}{|z - z_p|^8} \right\} \quad (1.5)$$

$z_p$  est la coordonnée en  $z$  du  $p^{\text{ième}}$  plan. Le corps de la pointe est constitué de 10 plans de cuivre. Compte tenu des distances entre le corps de la pointe et l'adsorbat qui sont mises en jeu, il n'est pas utile dans ce cas d'introduire des contributions répulsives dans l'équation (1.5) puisque ces dernières sont négligeables à longue distance.

### 1.3.3 Le potentiel adsorbat-apex de la pointe

L'énergie d'interaction entre les atomes de l'apex de la pointe et l'atome de xénon est la quantité qu'il faut décrire le plus correctement possible compte tenu des distances mises en jeu mais aussi parce qu'elle fait intervenir la forme de la pointe (donc la polarisabilité des atomes) :

$$V_{CB}(\vec{r}) = V_d(\vec{r}) + \sum_{j=1}^n a_0 \exp(-\sigma|\vec{r} - \vec{r}_j|) \quad (1.6)$$

La sommation correspond à une contribution répulsive analogue à celle utilisée pour  $V_{CD}$ .  $V_d$  est l'énergie de dispersion entre les deux systèmes provenant du couplage entre les multipôles instantanés de ceux-ci. Celle-ci tient compte des interactions à N corps importantes dans le cas d'une pointe. Dans le formalisme des modes couplés, elle s'écrit :

$$V_d(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left\{ \det \left[ \vec{I} - \vec{B}(\vec{r}, i\xi) \right] \right\} \quad \text{avec } i\xi = \omega \quad (1.7)$$

Le caractère à N corps apparaît en fait dans le calcul du déterminant, et donc dans la connaissance de  $\overleftrightarrow{B}$ . Cette matrice est le résultat de la contraction tensorielle :

$$\overleftrightarrow{B}(\omega) = \overleftrightarrow{\alpha}_{Xe}(\omega) \overleftrightarrow{S}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \omega) \quad (1.8)$$

où  $\overleftrightarrow{\alpha}_{Xe}$  désigne le tenseur de polarisabilité de l'adatome à la fréquence  $\omega$  et  $\overleftrightarrow{S}_n$  est le tenseur décrivant le champ auquel est soumis l'adatome en présence des  $n$  atomes constituant l'apex de la pointe. Ce dernier est évalué à l'aide de la séquence de Dyson [51] qui permet, par ajouts successifs d'atomes autour du premier atome (de la pointe) caractérisé par le tenseur  $\overleftrightarrow{S}_0$ , de calculer le tenseur  $\overleftrightarrow{S}_n$  des  $n$  atomes de la pointe. Pour notre étude, nous considérons que l'apex de la pointe STM présente un arrangement tetragonal et qu'il possède 30 atomes (4 plans successifs).

Une fois le potentiel établi, une procédure d'optimisation permet de calculer les positions d'équilibre de l'adsorbat en présence ou non de la pointe et également en fonction de sa position sur la surface (en terrasse=site 1, vers la marche=site 2, 3 ou 4 ...).

## 1.4 Optimisation des potentiels

En déplaçant l'atome de xénon le long de la surface et en minimisant son énergie potentielle par rapport à sa position en  $z$  pour chaque position latérale  $(x,y)$  donnée, il est possible d'obtenir des cartes de potentiel du système révélant ses principales caractéristiques. Sans introduire la pointe, nous retrouvons les caractéristiques déjà obtenues dans de précédentes études[52, 37] comme le montre la figure (1.4). L'énergie potentielle  $V_1$  d'un atome de xénon sur une surface parfaite de Cu(110) est égale à -179 meV et est obtenue pour un site dit "hollow" correspondant à un site creux situé entre quatre atomes de la surface comme désigné par le chiffre 1 sur la figure (1.1). Le long de la direction  $[\bar{1}10]$  la diffusion de l'adsorbat est plus facile comparée à celle dans les canaux perpendiculaires dirigés suivant la direction  $[001]$ . En effet, dans le premier canal la corrugation  $\Delta V^x=16$  meV tandis que dans le second canal la corrugation  $\Delta V^y$  est plus que triplée ( $\Delta V^y=50$  meV). Ces deux corrugations sont caractéristiques de l'anisotropie des surfaces de type (110) (déjà évoquée précédemment). L'influence de la marche est à courte portée dans la direction qui lui est perpendiculaire. La carte de potentiel met bien en évidence l'effet de Ehrlich-Schwoebel (ES) directement lié aux différences de coordination de l'atome lorsqu'il se situe à proximité de la marche comparé à sa position en terrasse. Le site d'adsorption le plus stable désigné par le numéro 3 sur la figure (1.1) est situé en bas de la marche et correspond à une énergie potentielle  $V_3$  égale à -201 meV. Les sites 2 et 4 sont

des sites intermédiaires qui permettent de décrire complètement les modifications induites par la présence de la marche sur la surface. Ces sites sont caractérisés par des énergies potentielles légèrement différentes de  $V_1$ , à savoir  $V_2=-167$  meV et  $V_4=-187$  meV. La figure (1.4) met également en évidence que pour passer du site 2 au site 3, c'est à dire du haut de marche au bas de marche, l'adotome rencontre une barrière répulsive égale à  $+41$  meV. Le potentiel passe alors par une valeur maximale de  $-126$  meV.

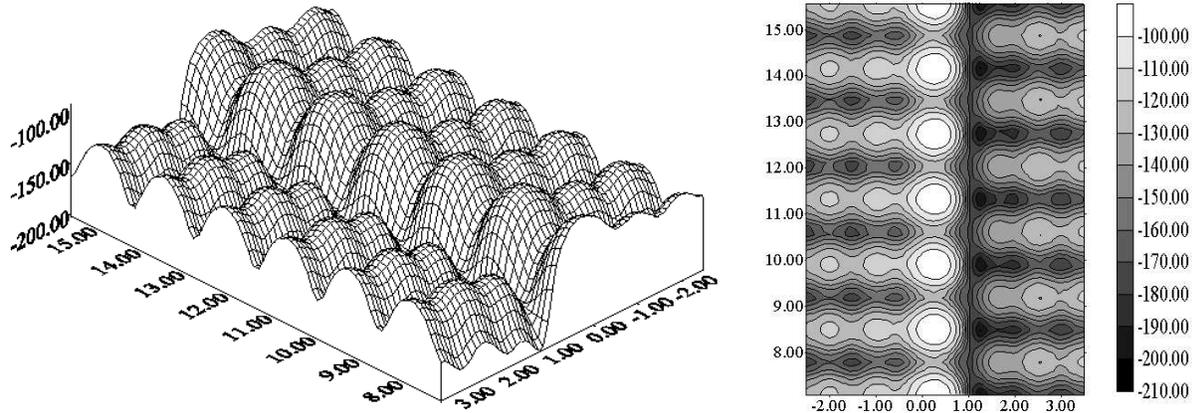


FIG. 1.2 – Cartes de potentiel 3D (à gauche) et 2D (à droite) du xénon sur la surface de cuivre (110).

La seconde étape consiste à prendre en compte la pointe STM. Il faut dans un premier temps choisir une hauteur  $z_{tip}$  à laquelle cette dernière sera placée. En effet, compte tenu de la forme des potentiels évoqués précédemment on comprend bien qu'en fonction de sa position par rapport à la surface et à l'adotome, son influence pourra être très différente. Notamment, il semble évident que si la pointe STM est approchée à la verticale d'un site "hollow" il existe une distance optimale pointe-surface pour laquelle l'atome de xénon présentera un minimum d'énergie potentielle optimisant à la fois les interactions adsorbat/substrat et adsorbat/pointe. Dans le cas du système xénon sur cuivre (110) considéré ici, la hauteur de la pointe permettant d'optimiser cette énergie est estimée égale à  $6.3 \text{ \AA}$ . Elle crée alors un puits de potentiel de profondeur  $V_5=-225$  meV (figure (1.3)) pour le site dit de pointe, localisé juste sous l'atome terminal de l'apex et désigné par le chiffre 5 de la figure (1.1). Nous constatons également l'apparition de 2 sites symétriques de part et d'autre de ce site 5, notés 6 et correspondant à une énergie potentielle de  $-215$  meV. La figure (1.3) représente le potentiel ressenti par l'adotome de xénon lorsqu'il se déplace dans un canal de diffusion  $[1\bar{1}0]$ , en présence à la fois de la pointe et de la marche. Ce graphe met bien en évidence le caractère local de ces deux défauts suivant la direction

$x$ . Ce qui toutefois ne nous empêche pas de qualifier la marche de défaut étendu puisque l'effet de cette dernière est valable suivant la direction  $[001]$  sur toute la longueur de la marche.

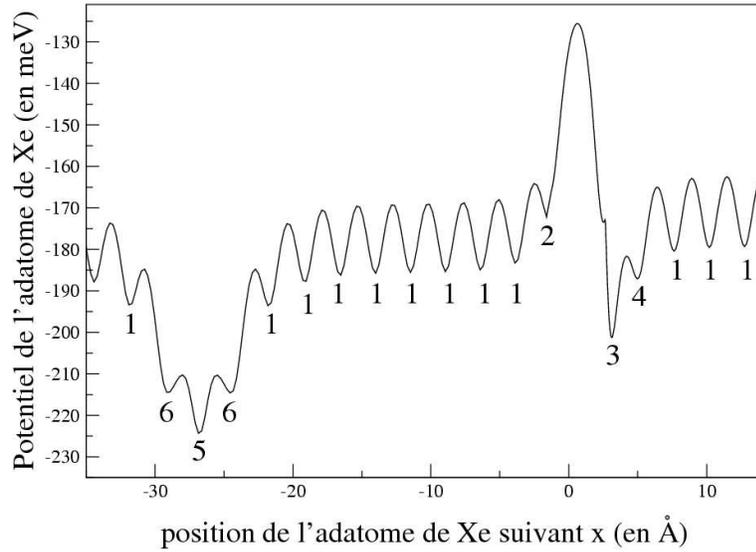


FIG. 1.3 – Potentiel ressenti par l'adatom de xénon en présence d'une pointe STM lorsqu'il diffuse dans une rangée dirigée suivant la direction  $x$ . Ce chemin de diffusion permet de mettre en évidence l'influence caractéristique de chacun des deux défauts.

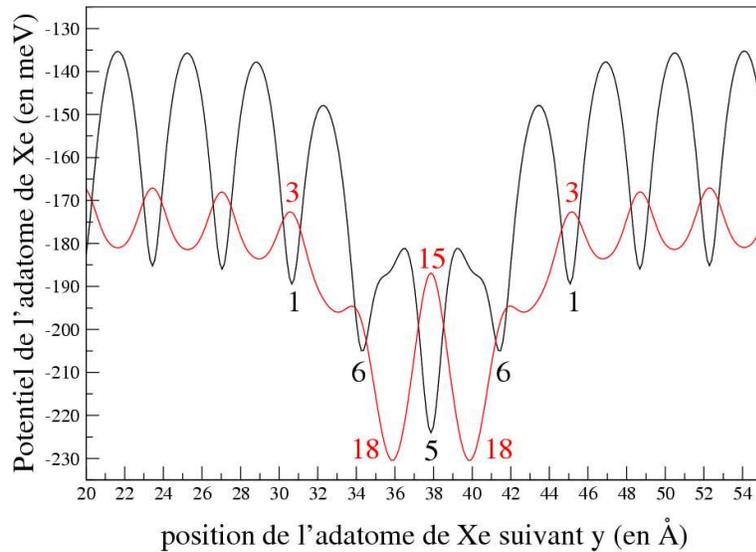


FIG. 1.4 – Potentiel ressenti par l'adatom de xénon suivant la direction  $y$ , dans une rangée de terrasse (tracé noir) ou dans la rangée de bas de marche (tracé rouge).

La figure (1.4) est analogue à la figure (1.3) mais cette fois selon la direction  $y$  parallèle

à la marche avec la hauteur de pointe optimisée à 6.3 Å. Nous avons considéré ici deux types de balayage : tout d'abord en terrasse ou loin de la marche de telle sorte que l'adatome ne voit pas cette dernière (tracé noir), puis le long de la marche en terrasse inférieure (tracé rouge). Le premier fait marquant est la différence de corrugation qui est observée : 14 meV en bordure de marche et 50 meV en terrasse, soit un rapport de 3.5 entre les deux. Cette remarque va dans le sens d'observations expérimentales donnant une diffusion plus facile le long des marches[53, 54]. De plus, nous pouvons noter que les sites d'adsorption de marche sont translatés d'un paramètre  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$  par rapport aux sites 1 de terrasse. Ce phénomène de translation des sites stables trouve peut être une explication dans le fait que lorsque l'adatome se situe en bord de marche inférieure, il voit non seulement les atomes de cuivre du substrat au dessus duquel il est positionné, mais il ressent également la présence des atomes de cuivre constituant l'arête de la marche ; cette augmentation de la coordination de l'adatome entraîne une diminution de la barrière de potentiel. La pointe quant à elle présente la même influence que précédemment à savoir un puits de -225 meV et deux sites adjacents favorisés avec cette fois un potentiel de -205 meV. Le long de la marche, le site 5 (renommé 15) devient répulsif et ce sont les sites 6 (renommés 18) qui sont alors favorisés avec un potentiel de l'ordre de -230 meV.

Les figures (1.5) et (1.6) illustrent la compétition qui peut exister entre la marche et la pointe. La figure (1.5) montre l'évolution de l'énergie potentielle de l'adatome de xénon lorsque celui ci diffuse dans un canal  $[1\bar{1}0]$  pour différentes positions de la pointe à proximité de la marche (atome terminal de l'apex au dessus d'un site 2 (a), 3 (b) ou du premier site 1 en bas de marche (c)). La figure (1.6) est la carte de potentiel à deux dimensions correspondant à la situation (b) de la figure (1.5). Lorsque la pointe est placée au dessus d'un site noté 3 (puits en bas de marche), nous constatons alors que l'un des premiers effets de cette proximité est l'abaissement de la barrière Schwoebel. En outre, le puits de potentiel 15 devient plus stable encore puisque sa profondeur est égale à -246 meV. Le site 12 du haut de la marche qui auparavant était répulsif devient un site fortement attractif présentant une énergie potentielle de -214 meV et également plus stable que le puits de la marche isolée. L'apparition de ces deux minima permet donc en théorie l'habillage du haut de la marche en présence de la pointe.

De même, lorsque la pointe est située au dessus du site du haut de la marche (noté 2), nous remarquons qu'il y a création de deux puits de profondeur -212 meV qui permettent aussi d'envisager l'habillage du haut de la marche. Pour finir, la pointe située en bas de marche et à proximité de la marche donne naissance à 4 puits favorables dans la direction perpendiculaire à la marche. Toutes ces remarques montrent combien la pointe

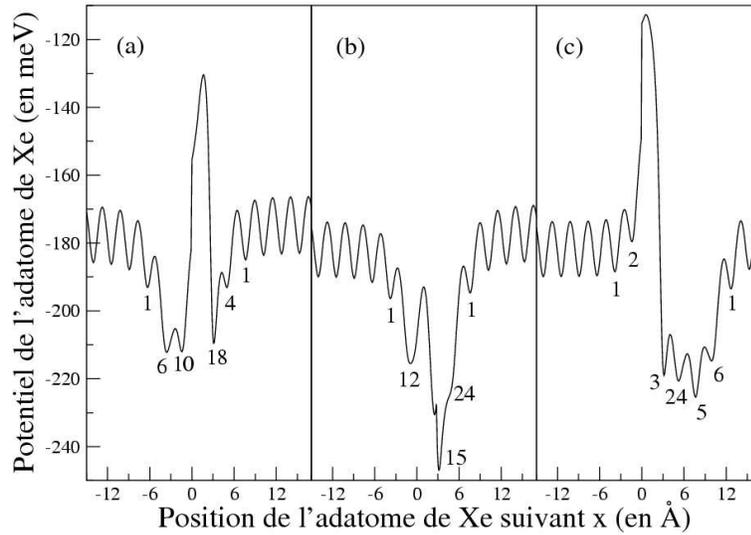


FIG. 1.5 – Potentiel de l'adatome de xénon sur le cuivre (110). Les calculs sont effectués suivant la direction  $x$  et pour diverses positions de la pointe : en haut de marche (a), en bas de marche en première (b) et troisième (c) rangée.

peut induire localement des modifications pour l'adsorption en proposant de nouveaux sites ou en inhibant des sites du substrat.

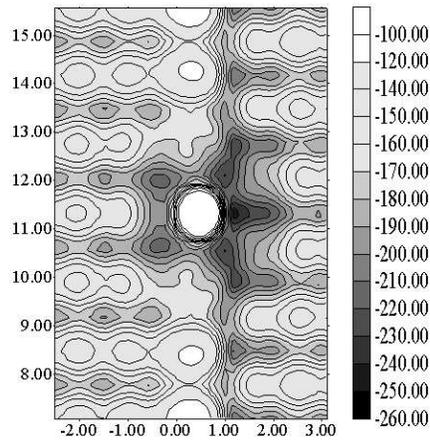


FIG. 1.6 – Carte de potentiel 2D illustrant l'effet du rapprochement des deux défauts et correspondant au graphe (b) de la figure (1.5).

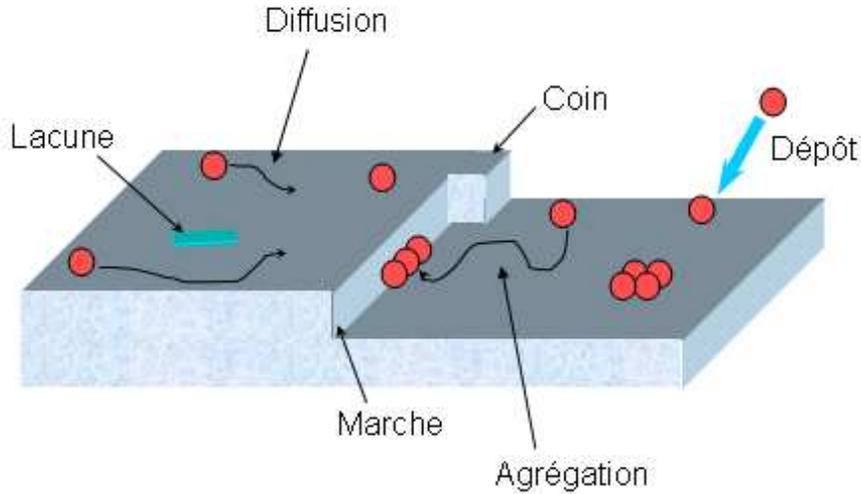


FIG. 1.7 – Représentation du phénomène de croissance et des trois processus aléatoires qui le gouvernent : le dépôt, la diffusion et l’agrégation.

## 1.5 Le programme de croissance Monte Carlo

Pour aller au delà de ces calculs d’interaction, nous avons effectué une simulation d’une expérience MBE et étudié l’influence de la pointe à l’aide d’un programme KMC fait au laboratoire.

La croissance est essentiellement gouvernée par trois processus qui sont le dépôt des adatoms, leur diffusion sur la surface et l’agrégation qui en découle (voir figure (1.7)). Le programme de Monte Carlo cinétique que nous utilisons a été conçu dans ce sens. Il permet d’envisager les phénomènes hors-équilibre qui apparaissent lors de la formation de structures bidimensionnelles. Le premier des processus à prendre en compte est le processus de dépôt. Les atomes de xénon sont déposés aléatoirement sur les sites stables de la surface avec un flux  $F$ . Une fois sur la surface ces adatoms peuvent sous l’effet de l’agitation thermique diffuser et s’agréger. La diffusion des atomes sur la surface est basée sur un modèle très simple de transition par saut (voir figure (1.8)). En effet, si on considère deux sites voisins A et B et que nous désignons par  $\Delta E$  la barrière de potentiel que l’adatome doit franchir pour passer de l’un à l’autre, la fréquence de passage à la température  $T$  est donnée par :

$$\nu_{A \rightarrow B} = \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad \text{avec } \nu_0 = \frac{2k_B T}{h} \quad (1.9)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Ce modèle est valable dans le cas des frictions fortes, donc pour des corrugations  $\Delta E$  très grandes par rapport à l'énergie thermique  $k_B T$ . Dans notre cas, cette approximation est discutable car la physisorption des atomes de xénon conduit à de faibles énergies.

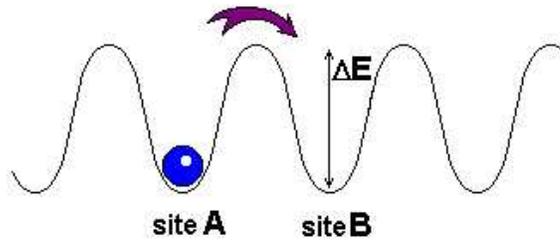


FIG. 1.8 – Modèle de diffusion par saut d'un site A à un site B.

### 1.5.1 Algorithme de Monte Carlo

Il est évident que les trois processus qui gouvernent la croissance du xénon sur le cuivre sont par nature aléatoires. Par conséquent seul un algorithme de type Monte Carlo permet de traiter le hasard inhérent à la croissance [39]. Son principe au départ, est assez simple. Nous considérons la probabilité  $P_1$  de passage d'une barrière de diffusion donnée. Puis, nous tirons aléatoirement un nombre  $r$  compris entre 0 et 1 que nous comparons à  $P_1$ . Si  $P_1$  est supérieure à  $r$ , alors il y aura diffusion d'un atome, mais si  $P_1$  est inférieure à  $r$ , alors l'adatome restera immobile. Cet algorithme, utilisé assez souvent lors de simulations numériques pose ici un problème dans le sens où, en général, les probabilités de diffusion considérées sont relativement faibles ce qui implique que nous nous trouverons souvent face au cas où  $P_1 < r$  et il n'y aura donc aucune diffusion d'atome effective. Afin d'accélérer les temps de simulation, une nouvelle idée d'algorithme [55] a vu le jour qui prend en compte des fréquences cumulées classées par événement.

Une classe d'événements  $i$  sera dénotée par la barrière  $\Delta E_i$  à franchir à laquelle nous associerons la fréquence  $\nu_i = \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B T}\right)$ . Soit, alors, le nombre  $r_i$  défini comme le produit de la fréquence  $\nu_i$  par le nombre d'atomes de xénon  $n_i$  susceptibles de diffuser selon le processus  $i$

$$r_i = n_i \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

Enfin, nous définissons  $R_j$  comme étant la probabilité cumulée des  $j$  premiers processus

possibles :

$$R_j = \sum_{i=0}^j r_i \quad (1.11)$$

où  $j$  varie de zéro à  $j_{max}$  (nombre maximum de processus);  $r_0 = n_d F$  avec  $n_d$  le nombre d'atomes à déposer.

Un nombre  $r$  est tiré au sort de manière aléatoire entre 0 et 1, puis il est multiplié par  $R_{j_{max}}$ . Le processus  $j$  qui a lieu est tel que  $R_j$  est directement supérieur à  $r$  ( $R_{j-1} < r \leq R_j$ ). Le processus de diffusion étant désigné, il reste à choisir la particule qui le réalisera; cette dernière est également choisie de manière aléatoire parmi celles susceptibles d'effectuer le mouvement sélectionné. La principale différence entre ces deux algorithmes réside dans le fait que pour le premier, un tirage au sort n'est pas nécessairement suivi du mouvement d'un adatome, tandis que pour le second, chaque fois qu'un tirage est effectué, le déplacement ou le dépôt d'un atome de xénon intervient. Ainsi, le gain de temps est considérable, sans engendrer d'erreurs physiques puisque l'échelle de temps de simulation a juste été décalée.

## 1.5.2 Dénombrement des processus

Il faut à présent identifier les processus que l'adatome est susceptible de réaliser. Comme nous sommes en présence de deux défauts (la marche et la pointe), ce nombre est assez important. Par souci de clarté, nous rappelons ici les résultats d'optimisation du potentiel qui nous ont permis d'identifier les sites préférentiels de la surface. Nous avons nommé site 1 les sites de terrasse, et 2, 3, 4 les sites spécifiques à la marche (voir figure (1.9)). La pointe placée en terrasse introduit quant à elle deux sites notés 5 et 6. Pour des positions de pointe voisines de la marche, nous devons superposer ces deux réseaux. Pour identifier ces nouveaux sites nous avons utilisé une règle simple de multiplication. Par exemple, lorsque l'atome terminal de l'apex sera placé au-dessus d'un site de marche 4 le nouveau site sera indicé  $5 \times 4 = 20$ .

Au total 1200 processus sont possibles pour lesquels il faut calculer la barrière d'énergie potentielle associée. Ces dernières sont estimées quelque soit le site considéré grâce au programme d'optimisation. Le calcul des différents  $k$  prend en compte également le potentiel d'interaction latéral Xe-Xe qui traduit le fait que lorsque plusieurs adatomes sont présents sur la surface, ils interagissent entre eux et tendent à optimiser leur liaison. L'énergie potentielle totale s'écrit alors :

$$\Delta E_{k \rightarrow k'} = \Delta V_{k \rightarrow k'} + z_k \gamma \quad (1.12)$$

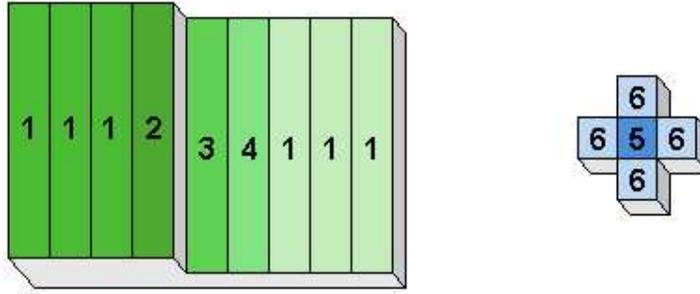


FIG. 1.9 – Identification des sites proches d'une marche ou d'une pointe. La numérotation utilisée ici est la même que celle utilisée pour identifier les sites caractéristiques des figures (1.3), (1.4) et (1.5).

où  $\gamma$  est l'énergie d'une liaison Xe/Xe (de l'ordre de -25 meV en monocouche),  $z_k$  est le nombre de voisins au maximum égal à 4 pour la structure d'équilibre  $c(2 \times 2)$ [56]. D'après ces considérations, le site dans lequel l'atome est placé sera d'autant plus stable que le nombre de voisins sera grand. En conséquence, plus un atome possédera de liaisons avec d'autres Xe, plus sa probabilité de diffusion sera faible. Nous disposons donc de toutes les probabilités de diffusion des adatoms de xénon sur la surface de cuivre quelque soit la température. Parmi tous ces processus, certains ont une probabilité nulle d'être effectués simplement à cause de contraintes géométriques (exemple : diffusion d'un site 1 vers un site 3, car nous avons négligé les processus de multisaits dans la diffusion). Néanmoins, environ 200 barrières de potentiel ont dû être calculées en fonction de toutes les situations physiques microscopiques concevables (voir tableau (1.2)).

Comme le montre le tableau (1.2), le défaut ponctuel que constitue la pointe augmente considérablement le nombre de processus de diffusion pouvant se produire sur la surface. En effet, en gras dans ce tableau sont donnés les barrières associées aux diffusion possibles sans la présence de la pointe : nous n'en recensons alors que 13 dans le cas d'un atome isolé. Le fait d'introduire la pointe multiplie le nombre de processus accessibles par un facteur 5, ce qui complexifie grandement la modélisation.

## 1.6 Calcul du courant tunnel

Pour rester proche de l'expérience STM il faut pouvoir remonter à l'observable qui est ici le courant tunnel. Celui-ci dépend fondamentalement de l'environnement de la pointe à chaque instant. Ce calcul est donc fait en deux étapes :

- i) tout d'abord, il faut à l'aide du programme KMC recenser à divers instants

k ↓	k' →	1	2	3	4	5	6	10	12	15	18	20	24
1	x	15.9	<b>19.7</b>	–	<b>16.3</b>	–	8.6	–	8.9	–	–	–	7.8
	y	<b>49.9</b>	–	–	–	–	41.5	–	–	–	–	–	–
2	x	<b>9.0</b>	–	<b>41.1</b>	–	–	3.6	–	–	–	32.4	–	–
	y	–	<b>41.0</b>	–	–	–	–	–	38.5	–	–	–	–
3	x	–	<b>75.5</b>	–	<b>20.3</b>	–	–	–	96.4	–	–	–	12.0
	y	–	–	<b>13.9</b>	–	–	–	–	–	–	10.9	–	–
4	x	<b>22.5</b>	–	<b>5.6</b>	–	–	13.3	–	–	–	4.4	–	–
	y	–	–	–	<b>50.9</b>	–	–	–	–	–	–	–	42.5
5	x	–	–	–	–	–	14.0	–	17.0	–	–	–	12.9
	y	–	–	–	–	–	42.8	–	–	–	–	–	–
6	x	29.7	34.5	–	27.9	4.8	–	7.0	–	–	–	3.1	–
	y	57.0	–	–	–	23.5	–	–	–	–	–	–	–
10	x	–	–	–	–	–	–	6.8	–	–	81.6	–	–
	y	–	–	–	–	–	–	–	39.2	–	–	–	–
12	x	27.9	–	95.8	–	0.3	–	–	–	26.8	–	–	–
	y	–	54.3	–	–	–	–	21.7	–	–	–	–	–
15	x	–	–	–	–	–	–	–	58.4	–	–	–	21.4
	y	–	–	–	–	–	–	–	–	–	26.8	–	–
18	x	–	91.5	–	22.9	–	–	79.0	–	–	–	16.4	–
	y	–	–	40.2	–	–	–	–	–	1.4	–	–	–
20	x	–	–	–	–	–	19.4	–	–	–	4.0	–	–
	y	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	43.7
24	x	33.6	–	13.6	–	8.0	–	–	–	0.0	–	–	–
	y	–	–	–	–	58.0	–	–	–	–	–	24.5	–

TAB. 1.2 – Barrières d'énergie  $\Delta V_{k \rightarrow k'}$  d'un atome de xénon diffusant d'un site  $k$  (indice vertical) à un site  $k'$  (indice horizontal) sur la surface (110) du cuivre. Les processus impossibles sont désignés par (–). En gras, les barrières de diffusion associées aux processus de diffusion liés à la marche uniquement.

les positions des adatoms présents dans le voisinage immédiat de la pointe,

ii) puis, connaissant les coordonnées de ces atomes, calculer le courant tunnel circulant dans la jonction à chaque instant à l'aide de la méthode ESQC (*Elastic Scattering Quantum Chemistry*) [57, 58] qui utilise la formule de Landauer [59].

### 1.6.1 Evolution du courant pour différents modes "statiques"

Pour compter les configurations de l'adsorbat au voisinage de la pointe, nous avons défini une zone d'influence de la pointe dans laquelle le courant est susceptible de varier de façon notable. Elle est non seulement constituée des sites qui modifient fortement le potentiel (sites 5 et 6) mais également des sites diagonaux au site 5 (voir figure(1.10)). C'est donc 9 sites qui nous ont permis de dénombrer les configurations responsables des variations de courant. Cette zone permet de ranger de zéro à cinq atomes d'adsorbat au maximum et un calcul rapide montre qu'au total 63 configurations sont envisageables.

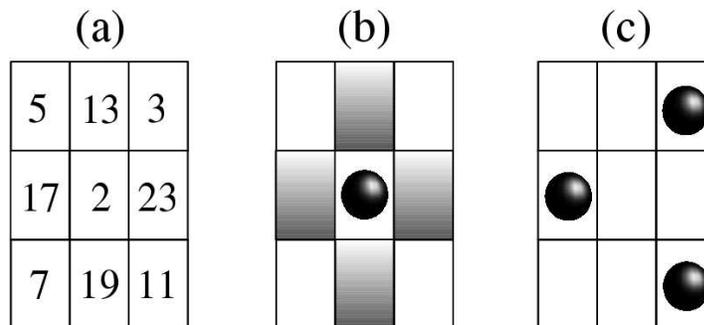


FIG. 1.10 – Zone d'influence de la pointe. (a) Repérage des différents sites de la zone utilisée pour identifier les configurations de la pointe. Le site 2 est situé exactement sous l'atome terminal de l'apex. (b) En grisé les sites interdits lorsqu'un adatome est adsorbé en 2. Ces sites ne peuvent être occupés puisque la structure du xénon est du type  $c(2 \times 2)$  sur le cuivre(110). (c) Un exemple de configuration dans la zone d'influence de la pointe.

A chacune des 63 configurations, nous pouvons associer un courant tunnel. Le calcul se complique encore car ce courant est dépendant du nombre d'adatoms au voisinage de la pointe mais également de leurs positions. Par conséquent, il faut refaire le calcul pour chaque position et hauteur de pointe. Ce travail très laborieux est pratiquement impossible. Nous avons donc effectué ce calcul pour une pointe très éloignée (mode imagerie) ou très « attractive » c'est à dire en position d'équilibre. Nous n'avons envisagé que deux positions de pointe, à savoir en terrasse et en bas de marche dans le site en bordure. Les résultats correspondants sont présentés sur la figure (1.11).

La configuration n°1 correspond au cas où aucun atome n'est présent dans la zone d'influence de la pointe. Par conséquent, le courant est très faible, de l'ordre du nanoampère, voire du dixième de nanoampère. De plus, nous avons délimité cinq zones différentes sur la figure, chacune correspondant aux nombres d'atomes présents sous la pointe. Dans

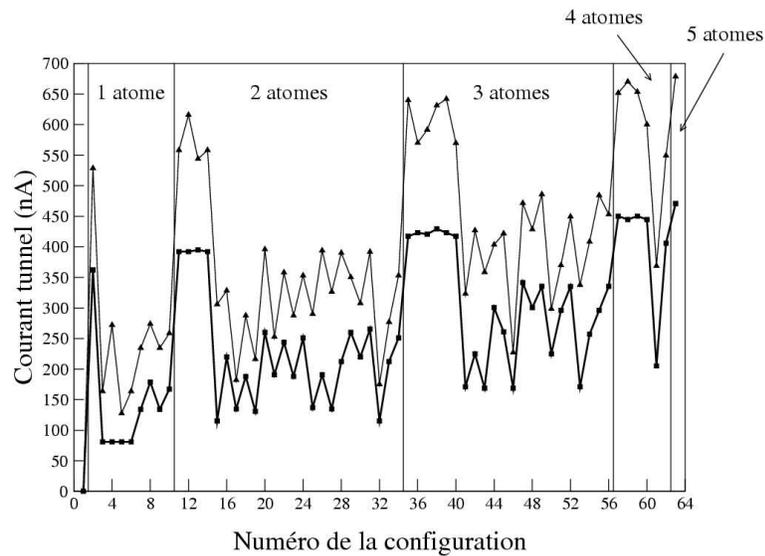


FIG. 1.11 – Courants tunnel correspondant aux différentes configurations. La pointe est placée en terrasse (carrés) ou en bord inférieur de marche (triangles).

chaque zone, on peut remarquer l'existence d'un pic qui est significatif de la présence d'un adatome sous l'atome terminal de l'apex. Les variations de courant seront donc très importantes à chaque fois que l'occupation de la position 5 (site de pointe) évoluera. De la même manière, nous notons que le courant est nettement plus important lorsque la pointe se situe en bord de marche. En effet, Dans ce cas, sa coordination se trouve augmentée ce qui facilite le passage de l'électron dans la jonction substrat/adsorbat/pointe. Une analyse plus fine montre que certaines configurations donnent le même courant lorsque la pointe est placée en terrasse car elles correspondent à des configurations symétriques. Lorsque la pointe est proche de la marche, on observe naturellement une levée de dégénérescence due au fait que la marche dissymétrise maintenant ces sites.

## 1.6.2 Evolution du courant au cours du temps

### Mesure du temps

Les mesures STM consistent à enregistrer l'évolution du courant au cours du temps. De plus, elles sont réalisées avec un certain temps d'acquisition. Pour essayer de modéliser une expérience, nous avons effectué diverses simulations à l'aide du programme KMC, en recensant à chaque instant les configurations sous la pointe pour observer l'évolution statistique du courant. La pointe n'est introduite qu'après le dépôt complet des atomes de xénon sur la surface de cuivre. Après chacune des diffusions qui peut avoir lieu, la

configuration de la jonction est enregistrée et un compteur est incrémenté. Régulièrement, à chaque intervalle de temps  $\Delta t$  tous les compteurs sont remis à zéro et les procédures précédentes réitérées. Pour un intervalle de temps (statistique)  $\Delta t$ , le courant moyen  $I$  est calculé de la sorte :

$$I = \frac{\sum_{j=1}^{63} n_j i_j}{\sum_{j=1}^{63} n_j} \quad (1.13)$$

$i_j$  est le courant tunnel instantané associé à la configuration  $j$  et  $n_j$  est le nombre de configurations  $j$  comptées pendant  $\Delta t$ .

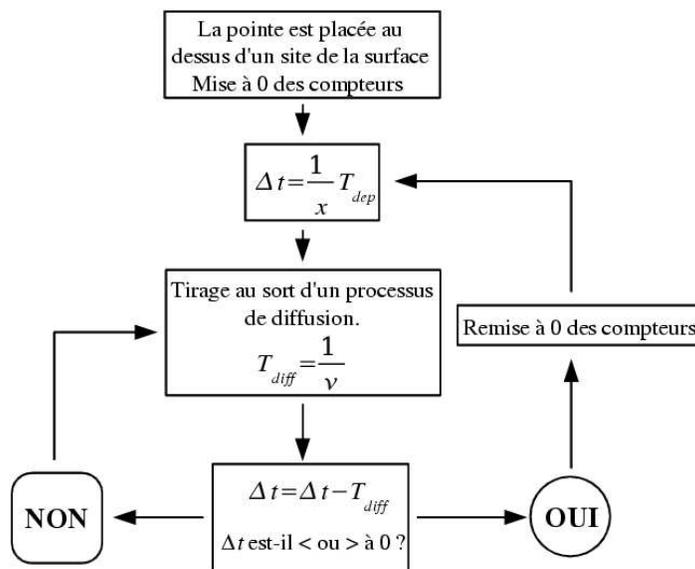


FIG. 1.12 – Organigramme résumant le processus de comptage des évènements se produisant dans la zone d’influence de la pointe STM.

L’organigramme de la figure (1.12) résume le procédé qui est utilisé. En fait, il faut garder en mémoire qu’à aucun moment la notion de temps n’apparaît de façon explicite dans le code que nous utilisons. Ceci n’est pas nécessaire habituellement lors des simulations d’expérience de croissance. La seule affirmation que nous pouvons apporter est qu’en vertu du principe ergodique, le tirage de multiples configurations correspond à un temps infini. Néanmoins, comme nous venons de l’expliquer, la mesure du courant tunnel nécessite de pouvoir mesurer le temps  $\Delta t$  d’une manière quelconque. A partir des probabilités  $\nu_i$  associées à chaque évènement nous pouvons calculer le temps moyen  $\langle \tau \rangle = T_{diff}$  au cours duquel la diffusion  $i$  est susceptible de se produire. Soit :  $\langle \tau_i \rangle = \frac{1}{\nu_i}$ . Après chaque diffusion, il nous est donc possible d’incrémenter le compteur de temps  $\Delta t$  et lorsque ce dernier dépasse la valeur du temps d’acquisition du STM que nous avons choisie, nous re-

mettons les compteurs ( $\Delta t$  et nombre de configurations) à zéro et redémarrons un nouveau cycle de comptage des configurations. Nous voyons bien que le temps qui est introduit ici est différent du temps réel et que son sens physique est par conséquent altéré.

Une autre approche a été proposé par B. Lehner *et al* [60, 61] pour résoudre des spectres issus de la désorption. Le temps est alors introduit de manière plus rigoureuse. Tout comme nous, à partir des barrières d'énergie caractérisant les diffusions, ces auteurs définissent la fréquence ou probabilité de réalisation de l'évènement  $i$  à partir de la loi classique de Boltzmann (équation (1.9)). A cette fréquence  $\nu_i$  est également associé le temps moyen de réalisation  $\langle\tau_i\rangle$ . Puis la grande différence entre les deux algorithmes tient alors au fait que plutôt que de calculer les probabilités cumulées de chaque processus et de choisir aléatoirement le processus qui se réalisera, Lehner *et al* associent à chaque évènement possible une fonction de distribution normalisée  $P_\tau(t) = \frac{1}{\langle\tau\rangle}\exp(-t/\langle\tau\rangle)$ . Pour chaque évènement  $i$  un temps  $t_i$  est alors choisi aléatoirement en utilisant la fonction exponentielle précédente à l'aide d'un générateur de nombres aléatoires performant [62]. Les temps associés aux processus possibles sont alors regroupés dans un tableau et effectués de manière consécutive. Les mouvements atomiques ou bien les changements de température nécessitent une réévaluation partielle de la table des temps. le tableau (1.3) résume les principales opérations effectuées selon chacun des deux algorithmes.

Algorithme utilisé	Algorithme de Lehner <i>et al</i>
Calcul des barrières d'énergie $\Delta E_i$	
Calcul des fréquences $\nu_i$ de chaque processus $i$	
1-calcul des probabilités cumulées : $R_i = \sum_{j=1}^i n_j \nu_j$ $n_j$ est le nombre d'atomes pouvant effectuer le processus $j$	1-calcul des temps moyens $\langle\tau_i\rangle$
2-choix du processus $i$ à effectuer	2-assignation des fonctions de distribution $P_{\tau_i}(t)$
3-choix de l'atome effectuant le processus $i$	3-choix aléatoire des temps $t_i$
4-remise à jour des $n_i$	4-on effectue le processus $i$ dont le temps est le plus petit
5-retour à l'étape 1	5-remise à jour locale de la table des temps
	6-retour à l'étape 1

TAB. 1.3 – Comparaison des deux algorithmes.

Alors que l'algorithme que nous utilisons donne de l'importance aux plus grands

nombre d'atomes susceptibles de réaliser les processus  $i$ , l'algorithme élaboré par Lehner *et al* donne de l'importance aux processus les plus rapides et permet de suivre un ordre chronologique. Cet ordre chronologique est primordial lors de simulations se rapportant par exemple à des expériences de TPD (temperature programmed desorption). Ces auteurs ont montré que ce modèle donnait de très bons résultats lors des études d'adsorption et désorption du xénon sur des surfaces de platine (111) et (997) [61, 63].

### Evolution du courant tunnel

La figure (1.13) présente l'évolution typique du courant tunnel moyen pour une température de 40 K, un taux de recouvrement égal à 0.1 ML et une pointe située en terrasse. Cette évolution est caractéristique d'un bruit analogue aux constatations faites par Binnig [47].

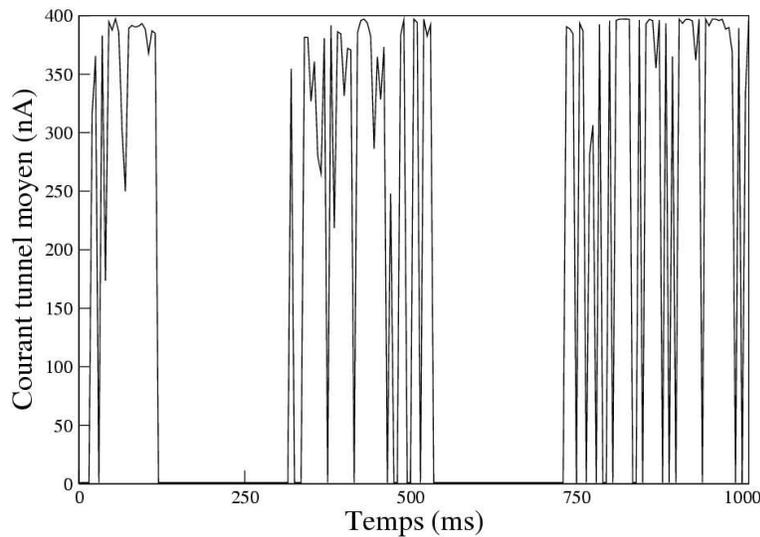


FIG. 1.13 – Evolution du courant tunnel moyen au cours du temps. La pointe STM est placée au dessus d'un site de type 3.  $T= 40$  K et  $\theta=0.1$  ML. Le temps d'intégration  $\Delta t$  est égal à 5ms.

Ce graphe montre qu'il existe des fréquences particulières pour lesquelles l'intensité du courant varie beaucoup. Une analyse complète de ce bruit permettrait en suivant la méthode de Binnig et al. [47] de pouvoir identifier les espèces sous la pointe et les barrières de diffusion associées. Concrètement, ces auteurs ont montré que la largeur des pics du bruit était caractéristique de la durée de vie de l'adotome sous la sonde, elle même reliée aux barrières de diffusion. Néanmoins nous n'avons pas effectué cette analyse car les temps de simulation inhérents à cette dernière sont très longs. Pour le moment nous ne disposons que de données sur des intervalles de courte durée. De plus cette méthode a été critiquée et améliorée par Wander et al. [50]. Cette amélioration provient du fait que la première

méthode ne fonctionne pas pour de forts taux de recouvrement : on montre en effet que le bruit de courant varie comme le carré de ce taux alors que le bruit en événement est linéaire par rapport à celui-ci.

## 1.7 Détermination des barrières d'énergie

### 1.7.1 Validation de la méthode

La méthode proposée par Wander *et al.* [50] pour accéder aux valeurs des barrières de diffusion repose sur le comptage des événements pour lesquels le courant est modifié sous la pointe. Avec cette technique, il suffit de compter le nombre d'évènements au cours desquels la configuration de la pointe est modifiée. Selon ces auteurs, le nombre d'évènements  $N_e$  suit une statistique de Maxwell-Boltzmann et peut être écrit de la sorte :

$$N_e \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.14)$$

où  $\Delta E$  représente une barrière moyenne caractéristique d'un (ou plusieurs) événement(s) à identifier. Cette procédure nous permet également de nous affranchir des problèmes de temps évoqués dans le paragraphe précédent.

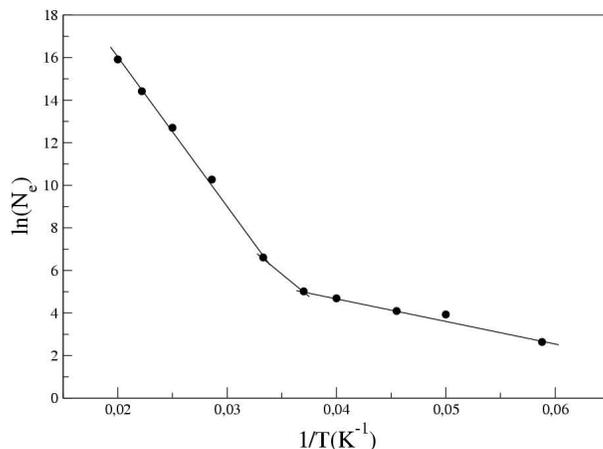


FIG. 1.14 – Variation de  $\ln(N_e)$  en fonction de  $1/T$  pour un taux de recouvrement  $\theta=0.1$  ML sur la surface isotrope modèle. La pointe est en mode imagerie.

Dans un premier temps, afin de vérifier que la méthode exposée ci-dessus fonctionne, nous l'avons appliquée au cas simple d'une surface carrée (donc isotrope) parfaite de type (100). La corrugation de terrasse a été prise égale à 10 meV, et les interactions entre adsorbats plus proches voisins étaient égales à 25 meV. La pointe quant à elle a été placée

à une hauteur telle qu'elle ne perturbe pas le système (mode imagerie). Les simulations ont alors été effectuées sur un intervalle de température variant de 20 K à 50 K et un taux de couverture égal 0.1 ML. La représentation du logarithme de  $N_e$  en fonction de l'inverse de la température  $1/T$  (figure (1.14)) est alors reproduite par trois droites de pentes :

$$9.2 \pm 0.8 \text{ meV pour } T \in [20 \text{ K} ; 27 \text{ K}]$$

$$37.0 \pm 1.1 \text{ meV pour } T \in [27 \text{ K} ; 29 \text{ K}]$$

$$59.7 \pm 1.5 \text{ meV pour } T \in [30 \text{ K} ; 50 \text{ K}]$$

A basse température (jusqu'à 27 K), la barrière est égale à 9.2 meV. Elle est donc de l'ordre de 10 meV, et correspond à la diffusion d'un atome isolé sur la surface isotrope. Entre 27 et 29 K, la valeur de  $\Delta E$  est égale à 37 meV ; dans cet intervalle de température, le mouvement le plus probable d'un adatome est cette fois ce que nous pourrions appeler le "détachement du dimère" où en plus de la barrière de 10 meV à franchir, l'adatome casse une liaison avec un autre adatome. Pour des températures supérieures à 30 K, la barrière est égale à 59.7 meV soit environ 60 meV. Nous en déduisons que pour diffuser l'adatome doit non seulement franchir la corrugation de la surface isotrope, mais il doit également rompre deux liaisons avec deux adsorbats voisins.

### 1.7.2 Application à la surface anisotrope de Cu(110)

Comme nous venons de le constater, la méthode proposée par Wander *et al.* donne des résultats fiables dans un des cas les plus simples de diffusion et d'agrégation réversibles qui peut être envisagé. Nous considérons maintenant le cas plus complexe de la surface anisotrope, avec de surcroît la présence de la marche et/ou de la pointe en position attractive.

Les figures (1.15) et (1.16) représentent les variations de la fonction  $\ln(N_e)$  en fonction de  $1/T$  pour différentes distances pointe-surface, un taux de recouvrement égal à 0.05 ML et des températures comprises entre 20 et 50 K. Dans un premier temps, la hauteur de la pointe par rapport à la surface de cuivre est  $z = 10 \text{ \AA}$  (figure (1.15)). Ceci correspond au mode *imagerie*, et la pointe ne perturbe alors que très peu les diffusions qui ont lieu sur la surface. A basse température (jusqu'à 45 K), la barrière d'énergie est évaluée à  $17 \pm 2.8 \text{ meV}$  et correspond à la diffusion d'un atome isolé dans les rangées  $[1\bar{1}0]$  selon  $x$ . La diffusion selon  $y$  est empêchée dans cette gamme de températures. Au dessus d'une température de 45 K la barrière d'énergie mesurée est égale à  $63 \pm 4.9 \text{ meV}$ . Il n'est pas possible de lui associer un unique processus de diffusion, mais plutôt un mélange statistique de divers processus. La barrière telle que déterminée ici semble être le mélange de deux

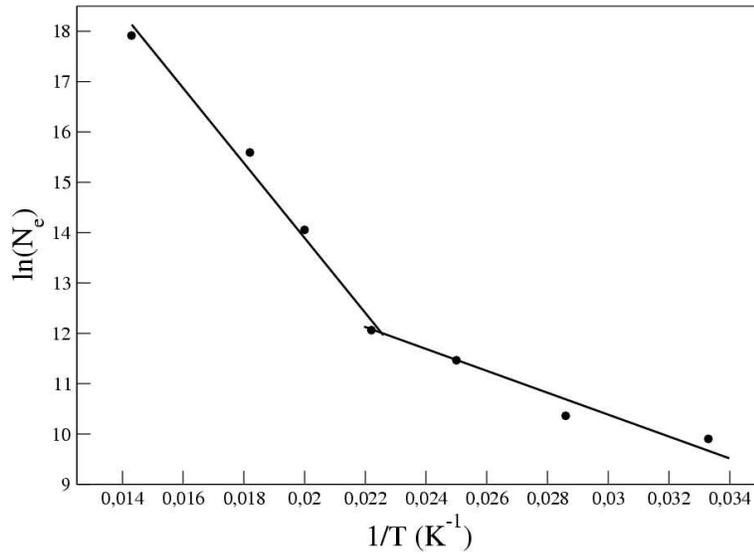


FIG. 1.15 – Variation de  $\ln(N_e)$  en fonction de  $1/T$  pour un taux de recouvrement  $\theta=0.05$  ML sur la surface anisotrope de Cu(110). La pointe est en mode imagerie.

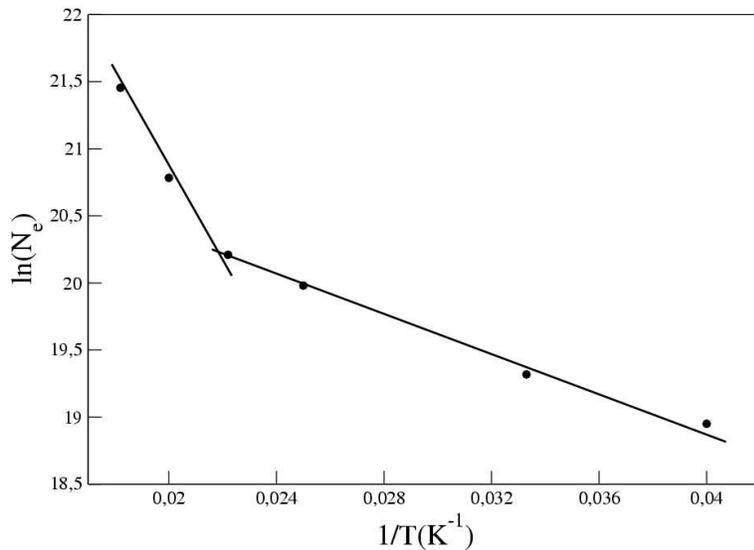


FIG. 1.16 – Variation de  $\ln(N_e)$  en fonction de  $1/T$  pour un taux de recouvrement  $\theta=0.05$  ML sur la surface anisotrope de Cu(110). La pointe est en mode attractif.

contributions : la diffusion d'un monomère en  $y$  de l'ordre de 50 meV, et le détachement selon  $x$  d'îlot, avec rupture de deux liaisons, de l'ordre de 67 meV ( $17+2\times 25$ ).

Dans un second temps, la pointe a été placée à une distance  $z = 6.3$  Å (figure (1.16)) de la surface. Nous avons vu d'après les études d'énergies potentielles présentées précédemment qu'à cette hauteur elle perturbe alors fortement le potentiel ressenti par l'adatome et peut

attirer voire piéger un adatome de xénon dans sa zone d'influence. Nous déterminons à nouveau deux barrières effectives de diffusion égales à  $6.2 \pm 0.4$  meV et  $26.4 \pm 2.7$  meV. La valeur la plus faible (jusqu'à une température de 45 K) est significative de la diffusion d'un adatome isolé passant du site de facette noté 6 au site de pointe noté 5 suivant la direction  $x$ . D'après le tableau (1.2) la barrière d'énergie potentielle impliquée dans un tel processus est égale à 4.8 meV. Nous expliquons ce léger désaccord entre les deux valeurs par la prise en compte lors du comptage, d'évènements plus improbables mais pourtant possibles présentant des barrières d'énergies plus grandes tels que le passage d'un adatome du site 6 au site 1 (29.7 meV). Pour des températures supérieures à 45 K, trois processus de diffusion sont prédominants et semblent être à l'origine de la valeur déterminée (26.4 meV) :

- le passage du site 5 au site 6 selon la direction  $x$  (14.0 meV).
- le passage du site 6 au site 1 selon la direction  $x$  (29.7 meV).
- le passage du site 6 au site 5 selon la direction  $y$  (23.8 meV).

La présence de défauts étendus tels que les marches monoatomiques modifient la diffusion locale de manière significative comme nous pouvons déjà le deviner en observant les modifications induites sur l'énergie potentielle. Il peut être envisagé d'étudier ces diffusions atomiques à proximité des marches en utilisant des sondes à résolution atomique. Dans le cas présent, nous avons considéré une pointe localisée au dessus d'un site de bas de marche (site 3) à une hauteur  $z=6.3\text{\AA}$  de la terrasse inférieure. La proximité de ces deux défauts accroît la complexité de l'analyse des résultats obtenus (figure (1.17)).

Pour cette configuration du système, ce sont trois barrières d'énergie effectives correspondant à trois intervalles de température différents qui sont mises en évidence. Pour des températures inférieures à 25 K, aucun processus de diffusion n'est observé. L'explication de ceci tient au fait que durant la période d'équilibration du système, c'est à dire avant que nous ne commençons à compter les évènements, les adatoms décorent la marche et sont très probablement piégés dans ces puits très stable. De plus, l'habillage de la marche est renforcé par la présence de la pointe qui comme le montre la figure (1.5), stabilise encore plus le site de bas de marche déjà très attractif. En conséquence, l'énergie thermique des adatoms n'est pas suffisante pour permettre à ces derniers de s'extraire de ce puits de potentiel relativement profond. Entre 25 et 40 K, la barrière d'énergie effective déterminée est égale à  $26.5 \pm 5.9$  meV. D'après le tableau (1.2), de nombreux processus de diffusion dont les barrières d'énergie appartiennent à l'intervalle d'énergie [10meV ; 40meV] peuvent contribuer à cette valeur moyenne. La majorité des processus évoqués correspond à des diffusion ayant lieu selon la direction  $x$ , et nous suspectons que

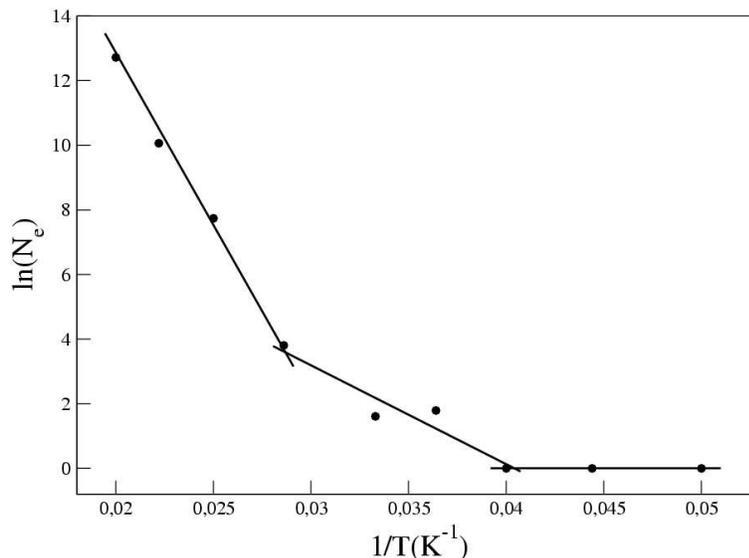


FIG. 1.17 – Variation de  $\ln(N_e)$  en fonction de  $1/T$  pour un taux de recouvrement  $\theta=0.05$  ML sur la surface anisotrope de Cu(110). La pointe est placée à proximité de la marche en mode attractif.

les processus cruciaux intervenant lors de la mesure du courant tunnel sont :  $\Delta V_{12 \rightarrow 15}^x$ ,  $\Delta V_{15 \rightarrow 24}^x$  et  $\Delta V_{15 \rightarrow 24}^y$ . Enfin, pour des températures supérieures à 40 K, les processus dont les barrières d'activation sont comprises dans l'intervalle [40meV ; 92meV] peuvent justifier la valeur de  $87.8 \pm 3.6$  meV. Pour cet intervalle de température, nous constatons que la diffusion selon  $y$  est plus aisée que précédemment. De même le passage de la marche depuis la terrasse supérieure en terrasse inférieure est cette fois possible. La pointe STM semble donc permettre localement le passage de la terrasse supérieure à la terrasse inférieure qui d'ordinaire n'est pas envisageable, du moins pour ce domaine de température.

En conclusion, lorsque les adatoms diffusent au voisinage d'une pointe, le courant subit des variations importantes. L'analyse de ces fluctuations en fonction de la température permet, comme nous venons de le montrer, d'identifier les processus responsables de tels changements pour un système simple. Pour une terrasse de cuivre (110), lorsque la pointe est placée en mode imagerie, la diffusion des monomères est prépondérante à basse température ( $T < 45$  K) tandis que le détachement de l'îlot est fondamental à plus haute température. Lorsque la pointe est placée en mode attractif, les barrières obtenues ne caractérisent plus du tout la diffusion de l'adatome sur la surface mais plutôt les mouvements du xénon dans le potentiel de la pointe. En présence de la marche et de la pointe, l'analyse est plus complexe, mais laisse deviner des phénomènes dont les applications pourraient être utilisées lors de la manipulation d'atomes. Enfin, il convient de signaler que tout comme l'interprétation d'images STM, l'analyse des fluctuations de courant tunnel

est très délicate et qu'une comparaison théorie/expérience est souvent nécessaire.

## **1.8 Article : Atomic diffusion inside a STM junction : simulations by kinetic Monte Carlo coupled to tunneling current calculations**

# Chapitre 2

## Croissance assistée à l'aide d'une pointe STM mobile

La fabrication de nano-objets comme les nanofils ou les nanoplots est délicate car elle nécessite une maîtrise complète des techniques de croissance et d'observation inhérentes à cette échelle. Cela devient plus compliqué encore si elle requiert la répétition d'un grand nombre d'objets identiques en taille et en forme. Compte tenu de la taille très réduite des objets que l'on veut obtenir, les techniques classiques de lithographie sont très peu adaptées. Aujourd'hui, les deux méthodes qui semblent être les plus répandues sont la croissance auto-organisée d'une part et les manipulations atomiques réalisées à l'aide d'une pointe STM en mode attractif ou répulsif d'autre part. La formation de fils d'argent, de cobalt ou de nickel est un bon exemple de phénomène de croissance auto-organisée permettant d'obtenir un réseau de fils répétés de façon régulière. La présence de ces fils a été clairement mise en évidence lors d'observation STM et par diffraction d'atomes d'hélium [14, 64]. Ces études expérimentales combinées à des études théoriques basées sur des calculs en Monte Carlo cinétique ont permis de définir les conditions d'obtention idéales de ces structures [65]. Toutefois, les objets ainsi obtenus souffrent d'irrégularités dans la distribution de leur forme et de leur largeur en particulier dues à la statistique du dépôt des particules qui reste aléatoire. En ce qui concerne la manipulation atomique, de nombreuses manipulations ont montré combien la sonde STM peut être un outil puissant pour l'élaboration de nano-objets nouveaux [66]. Au départ considéré comme un pinceau atomique capable de réaliser à façon de nouvelles figures atomiques parfaites, le STM en mode manipulation est très vite devenu un outil efficace pour mettre en avant de nouvelles propriétés physiques. Le principal désavantage de cette technique de manipulation est la durée requise pour réaliser ces objets. En effet, la formation d'un seul objet nécessite de

la patience et de nombreuses heures de manipulation.

L'idée du travail présenté ici est d'utiliser conjointement les deux méthodes afin d'associer les avantages de chacune d'elles (quantité et qualité). Comme pour l'étude précédente, la croissance est modélisée par le programme de Monte Carlo cinétique mis au point au laboratoire. Comme nous l'avons vu antérieurement, il faut tenir compte de l'influence de la pointe sur les barrières de potentiel ressenties par les adatoms qui diffusent sur le substrat. Par conséquent, différents cas pourront être envisagés en fonction des caractéristiques de la pointe :

(i) Comme nous l'avons vu précédemment, nous pourrions utiliser la pointe à diverses hauteurs. Plus particulièrement, deux modes seront intéressants, à savoir les modes répulsifs (faibles distances) et attractifs (distances optimisées). Ils correspondent effectivement à une perturbation forte des potentiels locaux ressentis par l'adatom qui pourra être délocalisée grâce au balayage au cours du temps. Il faut signaler ici que, contrairement aux expériences STM courantes, la pointe évolue à hauteur constante et non à courant constant. Ceci introduit une difficulté supplémentaire pour les expérimentateurs.

(ii) La pointe n'étant plus fixe comme dans l'étude précédente mais mobile, nous pouvons analyser la nature du balayage. Par exemple, la pointe pourra balayer partiellement ou bien totalement la surface. La direction du balayage (parallèle ou perpendiculaire aux marches par exemple) sera peut être aussi importante.

(iii) Bien que la vitesse de la pointe soit de plusieurs ordres de grandeurs plus petite que les mouvements de diffusion, il semble a priori opportun de vérifier son rôle lorsque celle-ci perturbe fortement le système.

(iv) Dans la majeure partie des expériences qui sont conduites en STM, de nombreux balayages sont effectués pour aboutir à une image parfaite. Dans notre cas, le nombre de passages de la pointe sera analysé pour dégager la qualité optimale des objets fabriqués.

(v) Enfin, les paramètres usuels de la croissance (flux, températures, taux de recouvrement en adsorbat) entreront en compétition avec les caractéristiques intrinsèques à la pointe.

## 2.1 Mesure de la vitesse de la pointe

Comme nous avons déjà pu le voir dans le chapitre précédent, la mesure du temps réel n'est pas faite de manière explicite dans le code Monte Carlo cinétique que nous utilisons pour simuler le phénomène de croissance. Or, pour déplacer la pointe STM au dessus

de la surface à une vitesse donnée, il est impératif de disposer d'une échelle de temps qui nous permette de mesurer la vitesse de balayage. Nous avons vu précédemment que le temps de dépôt  $T_{dep}$  de la monocouche complète était la référence pour la mesure du temps. La vitesse de la pointe est également définie par rapport à ce temps. Pratiquement, après que tous les atomes aient été déposés sur la surface et que nous ayons laissé diffuser ceux-ci pendant un temps égal à  $T_{dep}$ , nous "introduisons" la pointe au dessus d'un site quelconque de la surface. Cette dernière restera une fraction de  $T_{dep}$  au dessus de ce site puis sera déplacée au dessus du site voisin pour y rester la même fraction de  $T_{dep}$  et ainsi de suite.

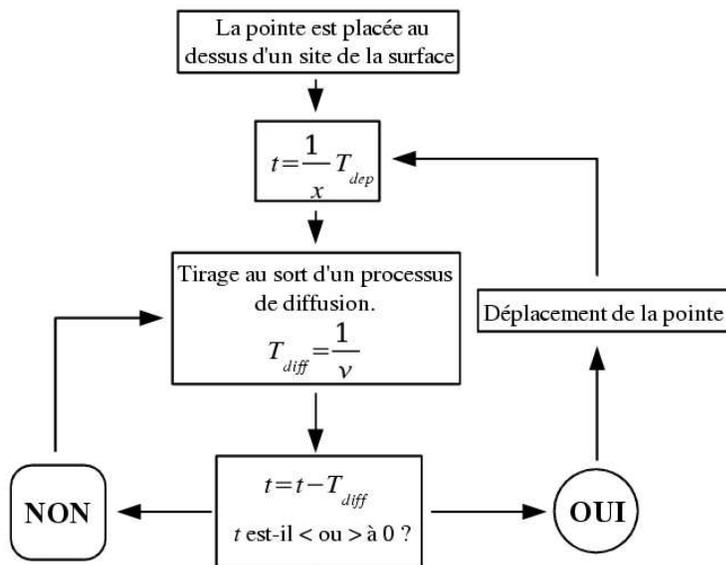


FIG. 2.1 – Organigramme résumant le processus de déplacement de la pointe STM au dessus de la surface considérée.

Le processus itératif qui est utilisé pour déplacer la pointe est illustré par l'organigramme de la figure (2.1).

## 2.2 Manipulations en mode répulsif

Dans un premier temps, nous nous intéressons au cas où la pointe est placée très près de la surface et agit de manière répulsive sur les adsorbats situés dans son environnement proche.



à la présence de la marche, notamment à travers les barrières  $\Delta V_{2 \rightarrow 3}$ ,  $\Delta V_{3 \rightarrow 4}$  et  $\Delta V_{4 \rightarrow 1}$  dont les valeurs sont définies en fonctions de la barrière de diffusion  $\Delta V_{1 \rightarrow 1} = E_d$  comme le montre le tableau (2.1). Outre ces barrières propres à la diffusion au travers de la marche, ce tableau recense également toutes les barrières pouvant être rencontrées sur la surface en présence de la pointe répulsive (définies toujours en fonction de  $\Delta V_{1 \rightarrow 1}$ ). Dans la modélisation du potentiel lié à la pointe, nous avons choisi de ne pas faire apparaître les seconds sites latéraux favorisés puisque nous voulons rester dans une approche qualitative la plus simple possible. Comme le montrent la figure (2.2) et le tableau (2.1), la pointe est caractérisée par un mur répulsif qui s'étend latéralement sur trois sites. Ce mur répulsif va donc expulser tout atome de la zone d'influence de la pointe et également empêcher tout atome d'y pénétrer. Le tableau (2.1) montre également que nous avons pris le parti de faire prédominer l'effet de la pointe sur celui de la marche puisque par exemple, la barrière répulsive  $\Delta V_{3 \rightarrow 2}$  qui devient  $\Delta V_{15 \rightarrow 12}$  par la règle de multiplication des sites en présence de la pointe permet à un atome de bas de marche d'être expulsé de son site, soit en retournant en terrasse inférieure soit en franchissant la marche et en se retrouvant en terrasse supérieure. Ce choix découle encore du fait que nous voulons construire un modèle simple. Après avoir discuté avec des expérimentateurs sur la faisabilité d'une telle expérience à hauteur constante, il apparaît que la pointe ne doit pas approcher trop de la marche par risque de collision en absence d'asservissement. Nous ferons donc en sorte de ne jamais confronter de manière directe les défauts étendus et localisés. Pour ce faire, la pointe ne pourra se déplacer que sur 5 rangées parallèles à la marche. Si nous désignons par 1 la rangée de bas de marche et par 8 la dernière de la terrasse en haut de marche, alors la pointe n'est déplacée que sur les rangées 3 à 7 incluse. De plus, nous pouvons dire que physiquement, le fait d'amener la pointe en haut de marche est de permettre le passage du site 10 au site 12 (site 2 au site 3 sans la pointe) est moins perturbant que de permettre le passage du site 15 au site 12 (site 3 au site 2 sans la pointe).

### 2.2.2 Effet de la nature du balayage

Dans un premier temps, nous allons analyser l'influence de la nature du balayage effectué par la pointe. Par nature, nous entendons ici de manière parallèle ou perpendiculaire à la marche, complet (de la rangée 3 à la rangée 7) ou dans une seule rangée. La figure (2.3) présente les résultats obtenus à une température de 10 K, avec une vitesse de la pointe prise égale à 1/100 de  $T_{dep}$  par site (compte tenu du fait que  $F=1$  ML/s, la vitesse de la pointe est égale à 0.01 s/site). Bien entendu le but de ces "manipulations" étant

k↓	k'→	1	2	3	4	5	6	10	12	15	18	20	24
1		1	1.25	-	1	-	∞	-	∞	-	-	-	∞
2		0.6	1	2.5	-	-	∞	-	∞	-	∞	-	-
3		-	4.6	0.285	1.25	-	-	-	∞	-	∞	-	∞
4		1.5	-	0.3	1	-	∞	-	-	-	∞	-	∞
5		-	-	-	-	-	0	-	0	-	-	-	0
6		0	0	-	0	∞	-	∞	-	-	-	∞	-
10		-	-	-	-	-	0	-	0	-	0	-	-
12		0	2	0	-	∞	-	∞	-	∞	-	-	-
15		-	-	-	-	-	-	-	0	-	0	-	0
18		-	0	0	0	-	-	∞	-	∞	-	∞	-
20		-	-	-	-	-	0	-	-	-	0	-	0
24		0	-	0	0	∞	-	-	-	∞	-	∞	-

TAB. 2.1 – Barrières d'énergie  $\Delta V_{k \rightarrow k'}$  exprimées comme une fonction de  $E_d$  d'un adsorbat modèle diffusant d'un site  $k$  (indice vertical) à un site  $k'$  (indice horizontal). Les processus impossibles sont désignés par (-). La pointe est utilisée en mode répulsif.

d'aboutir à l'élaboration d'un nanofil parfait en bord de marche, le taux de couverture  $\theta$  a été pris égal à  $1/8$  ML. 4 types de mouvement de la pointe ont été effectués :

- 50 balayages dans la rangée 3
- 50 balayages dans la rangée 4
- 50 balayages complets perpendiculairement à la marche
- 50 balayages complets parallèlement à la marche

La figure (2.3) donne la densité de population ( $\frac{\text{nombre de sites occupés}}{\text{nombre total de sites}}$ ) de chaque rangée parallèle à la marche. A une température de 10 K, nous constatons, que déjà sans passage de la pointe, la diffusion est assez activée pour permettre aux adatoms de venir se fixer dans les sites les plus stables de bas de marche de sorte que la densité de la première ligne soit de l'ordre de 0.67. Sans passage de la pointe, la densité de seconde ligne n'est que de l'ordre de 0.14 tandis que la densité reste inférieure à 0.1 pour les rangées suivantes. Tous les balayages envisagés ont pour principale conséquence la diminution de la densité des rangées 3 à 8 au profit des deux premières rangées, voire uniquement de la première. En effet, tous vident la rangée 4. Les passages en ligne 3 vident complètement les lignes 2, 3 et 4 ce qui est compréhensible compte tenu de la forme du potentiel engendré par la présence de la sonde. Il en est de même pour les passages en ligne 4 qui vident complètement les

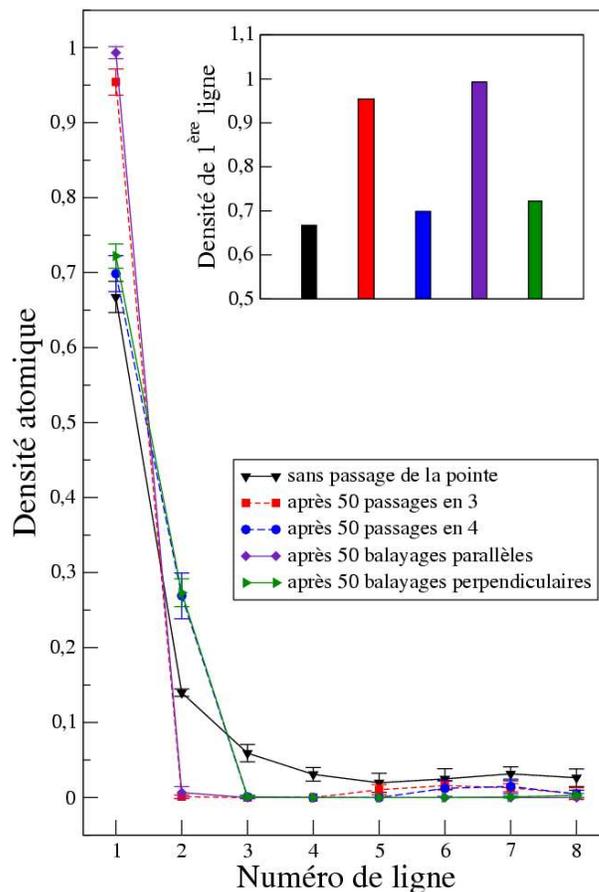


FIG. 2.3 – Comparaison des densités de lignes pour divers types de balayage à 10 K. En encart, la densité de la première rangée pour chacun des cas envisagés.

lignes 3 à 5. Quant aux balayages parallèle et perpendiculaire ils permettent de vider complètement les rangées 3 à 8. Si maintenant nous nous intéressons à la densité de la première ligne, nous remarquons que cette dernière est augmentée de manière significative uniquement dans le cas des balayages en ligne 3 et parallèles complets. En effet, pour ces deux cas, l'occupation de la première ligne dépasse la valeur de 0.95 augmentant ainsi de 41% environ sa population obtenue sans l'aide de la pointe. Dans les deux autres cas, la densité de la première ligne n'est pas augmentée de plus de 8%, mais par contre, nous assistons à un accroissement significatif de l'occupation de la seconde ligne qui est alors presque doublée. Dans le mode d'utilisation répulsif considéré ici, le mouvement le plus efficace de la pointe est donc le balayage parallèle complet et répété de la surface. Il faut noter ici que la température est choisie de telle sorte que la diffusion soit suffisante pour alimenter le piège que constituent les marches et pas trop importante pour que les atomes ne s'en échappent pas. La pointe joue donc bien ici son rôle de réarrangement local des

objets obtenus par croissance auto-organisée.

### 2.2.3 Influence de la température et du nombre de balayages

Nous venons de déterminer quel mode de balayage était efficace pour la création de fils parfaits. Nous pouvons également optimiser la méthode en recherchant les paramètres optimaux (vitesse et nombre de balayages) et ce par rapport à la température. La figure (2.4) présente l'évolution de la densité de la première ligne, située en bord de marche, avec le nombre de balayages effectués et ce pour différentes températures, à savoir 5 K, 10 K et 15 K. Avant l'introduction de la pointe au dessus de la surface, nous remarquons que l'effet de la température est déjà très important puisque l'occupation de la première ligne passe de 0.28 à  $T=5$  K à des valeur de 0.67 et 0.69 pour des températures égales à 10 K et 15 K respectivement. Comme nous avons pu en faire la remarque précédemment, à partir de 10 K, la diffusion est activée et les adatoms peuvent alors diffuser jusqu'aux sites les plus stables de la marche.

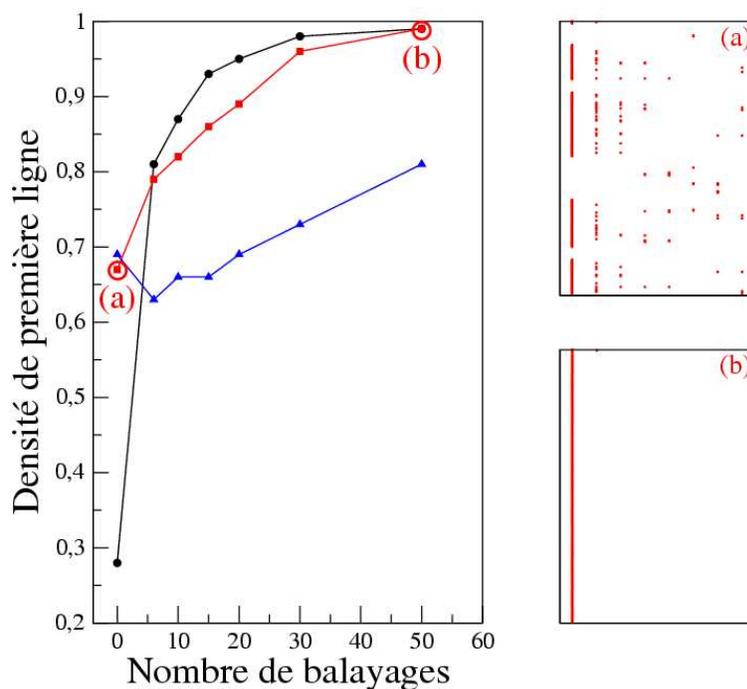


FIG. 2.4 – Densité de première ligne en fonction du nombre de balayages complets de la surface et parallèles aux marches pour différentes températures : 5 K (tracé noir et ronds), 10 K (tracé rouge et carrés) et 15 K (tracé bleu et triangles). Les clichés (a) et (b) montrent l'état de la surface à la température de 10 K après le dépôt et après 50 balayages.

Lorsque le nombre de passages de la pointe au dessus de la surface augmente pro-

gressivement, nous voyons apparaître deux régimes différents. Le premier qui correspond aux températures de 5 K et 10 K est la coopération de l'effet de pointe avec le mouvement diffusif des adatoms. Le second qui correspond à la température de 15 K illustre au contraire la compétition qui peut apparaître entre l'effet voulu de la pointe et le fait que la diffusion soit trop "activée" et compense l'ordre induit par la pointe. A cette température, les atomes peuvent s'échapper des puits créés par les marches.

Les clichés de la surface présentés à droite de la figure (2.4) permettent de visualiser les positions des adatoms sur le substrat à la température de 10K après le dépôt (a) puis après 50 passages parallèles complets de la pointe (b). Le premier met en évidence la densité plus forte des première et deuxième lignes après le dépôt. Quant au second, il montre qu'avec le modèle de potentiel utilisé, 50 passages parallèles d'une pointe répulsive sur une surface vicinale permettent d'obtenir un nanofil quasi-parfait en bord de marche.

### 2.2.4 Vitesse de déplacement de la pointe

Le dernier paramètre qui peut être étudié est la vitesse de déplacement de la pointe au dessus de la surface. Cette dernière jusqu'à présent était égale à un centième du temps de dépôt d'une monocouche complète (ou encore 0.01 s) par site. En nous plaçant à la température de 10 K, nous avons évalué les effets d'une vitesse de balayage plus lente ou plus rapide. Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau (2.2). Comme nous avons vu auparavant que pour une telle température seules les deux premières rangées restaient partiellement occupées après les passages de la pointe, nous ne nous sommes intéresser qu'à l'évolution du remplissage de ces dernières.

vitesse	densité de 1 <sup>ère</sup> ligne	densité de 2 <sup>nde</sup> ligne
$\frac{1}{5} T_{dep}$ par site	0.890	0.110
$\frac{1}{10} T_{dep}$ par site	0.905	0.095
$\frac{1}{100} T_{dep}$ par site	0.886	0.114
$\frac{1}{1000} T_{dep}$ par site	0.884	0.116
$\frac{1}{10000} T_{dep}$ par site	0.884	0.116

TAB. 2.2 – Evolution des densités de première et deuxième ligne avec la vitesse de balayage de la pointe en mode répulsif à la température de 10 K. 20 balayages complets de la surface sont effectués.

Dans le cas d'une pointe répulsive, la vitesse de balayage ne semble pas avoir un impact remarquable sur les populations des deux premières rangées puisque nous ne constatons

aucune variation probante de la population de ces dernières. Nous notons toutefois une infime diminution (augmentation) de la densité de première (deuxième) ligne quand le mouvement de la pointe est accéléré. Toutefois ces variations ne dépassent pas 2%, et par conséquent il semble peu pertinent ici de tirer des conclusions concernant l'influence de la vitesse de la pointe. D'un point de vue strictement théorique, les deux quantités intéressantes à comparer seraient le temps caractéristique des diffusions se produisant sur la surface et le temps au cours duquel la sonde reste au dessus d'un site. En réalité, ils sont très différents.

## **2.3 Article : Improvement of nanowire distributions with a STM tip : a kinetic Monte Carlo approach**

## 2.4 Manipulations en mode attractif

Dans cette section, nous allons cette fois considérer une pointe utilisée en mode attractif, c'est à dire placée à une hauteur telle que le site situé sous l'atome terminal de la pointe devienne fortement attractif (puits de potentiel) vis à vis de la pointe et du substrat. Compte tenu des résultats des simulations effectuées en présence d'une pointe répulsive, nous ne testerons plus les différents types de passage de la pointe. En effet, comme nous allons le voir de suite, le modèle de potentiel pour une pointe attractive est beaucoup moins restrictif que celui utilisé dans le cas d'une pointe répulsive. Il semble alors, inutile de tester à nouveau des modes qui, nous l'avons montré, s'avèrent peu efficaces.

### 2.4.1 Modélisation du potentiel

Voulant toujours rester dans un cadre très général, nous avons gardé les mêmes valeurs de barrières de potentiel  $\Delta V_{i \rightarrow j}$  que celles présentées dans la section précédente pour définir l'effet de la marche. Il nous faut donc uniquement caractériser à nouveau l'effet de la pointe sur les barrières de diffusion. La figure (2.5) et le tableau (2.3) illustrent et recensent toutes les valeurs de barrières d'énergie qu'un adatome est susceptible de rencontrer en diffusant sur la surface vicinale.

Les schémas (a) et (b) de la figure (2.5) illustrent l'effet de la pointe en mode attractif lorsque l'atome terminal est au dessus d'un site de terrasse ou d'un site de bas de marche respectivement. En terrasse, pour la modélisation, nous avons gardé le puits fortement attractif ainsi que les deux sites favorables de facette. Les barrières  $\Delta V_{5 \rightarrow 6}$  et  $\Delta V_{6 \rightarrow 5}$  sont également définies en fonctions de  $\Delta V_{1 \rightarrow 1} = E_d$ .

Contrairement au mode répulsif, dans le cas du mode attractif nous n'avons pas le problème de confrontation des deux défauts puisque les conditions imposées aux potentiels sont moins restrictives. Néanmoins, par souci de comparaison, uniquement les balayages parallèles effectués de la rangée 7 à la rangée 3 sont présentés.

### 2.4.2 Influence de la température et du nombre de balayages

La figure (2.6) est l'analogie de la figure (2.4) : elle présente l'évolution de la densité de la première ligne avec le nombre de passages parrallèles de la pointe pour les trois températures : 5 K, 10 K et 15 K.

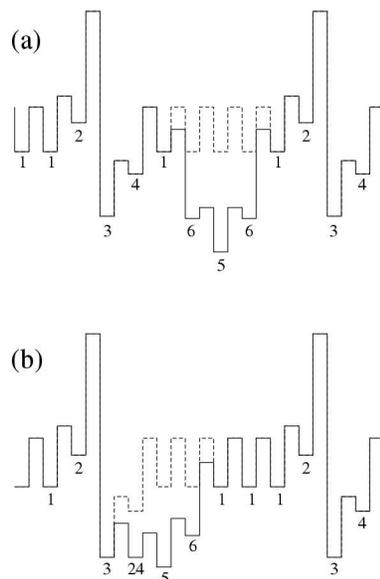


FIG. 2.5 – Modélisation du potentiel ressenti par l'adsorbat modèle sur une surface vicinale en présence d'une pointe attractive. Les deux formes de potentiels présentées ici sont inspirées des potentiels du Xe adsorbé sur la surface de cuivre (110) (voir les figures (1.3) et (1.5)).

$k \downarrow$	$k' \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	10	12	15	18	20	24
1		1	1.25	–	1	–	0.5	–	0.5	–	–	–	0.5
2		0.6	1	2.5	–	–	0.2	–	0.5	–	2	–	–
3		–	4.6	0.285	1.25	–	–	–	6	–	0.25	–	0.7
4		1.5	–	0.3	1	–	0.8	–	–	–	0.25	–	0.5
5		–	–	–	–	–	1	–	1	–	–	–	0.7
6		2	2	–	1.7	0.25	–	0.4	–	–	–	0.2	–
10		–	–	–	–	–	0.4	–	1	–	5	–	–
12		1.6	2	6	–	0	–	0.25	–	1.6	–	–	–
15		–	–	–	–	–	–	–	3.5	–	0.85	–	1.6
18		–	5	0.57	1.25	–	–	5	–	0.1	–	1	–
20		–	–	–	–	–	1.25	–	–	–	0.2	–	1
24		2	–	0.7	2	0.2	–	–	–	0	–	0.25	–

TAB. 2.3 – Barrières d'énergie  $\Delta V_{k \rightarrow k'}$  exprimées comme une fonction de  $E_d$  d'un adsorbat modèle diffusant d'un site  $k$  (indice vertical) à un site  $k'$  (indice horizontal). Les processus impossibles sont désignés par (–). La pointe est utilisée en mode attractif.

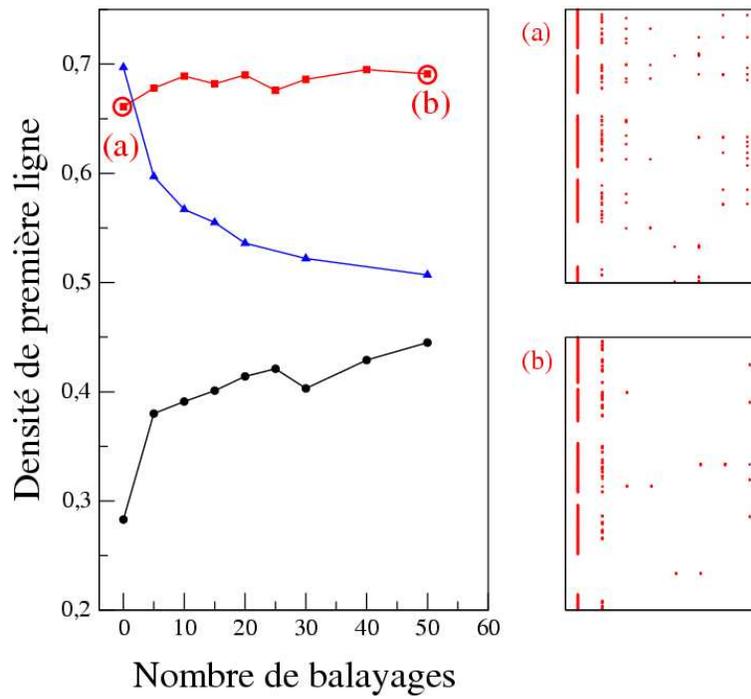


FIG. 2.6 – Densité de première ligne en fonction du nombre de balayages complets parallèles de la surface pour différentes températures : 5 K (tracé noir et ronds), 10 K (tracé rouge et carrés) et 15 K (tracé bleu et triangles). Les clichés (a) et (b) montrent l'état de la surface à la température de 10 K après le dépôt et après 50 balayages.

A  $T=5$  K, la densité de première ligne est une fonction croissante du nombre de balayages effectués par la pointe. Cependant, après 50 passages de la pointe la population de cette rangée n'est augmentée que de 57% et reste inférieure à 0.5. A  $T=10$  K, l'occupation de la première ligne est complètement indépendante du nombre de passages de la pointe puisque sa valeur fluctue autour de 0.68. Cette température n'est donc pas propice à la création d'un nanofil parfait en bord de marche. Néanmoins, le cliché (b) montre qu'après 50 passages de la sonde la terrasse (rangées 3 à 8) est quasiment propre et les adsorbats sont principalement situés en première et deuxième ligne. Le mode attractif est donc efficace en ce sens qu'il permet de dépeupler les terrasses mais le balayage considéré ici ne permet pas de créer de fil atomique parfait en première ligne. A la température de 15 K, il est probant que les passages successifs de la pointe n'améliorent en rien la densité de la première ligne. Au contraire, cette dernière décroît de manière significative lorsque le nombre de passages augmente : une diminution de 27% est observée entre la population de cette ligne après le dépôt total des adatoms et 50 balayages parallèles. Il est alors intéressant de savoir où diffusent les atomes qui quittent cette rangée.

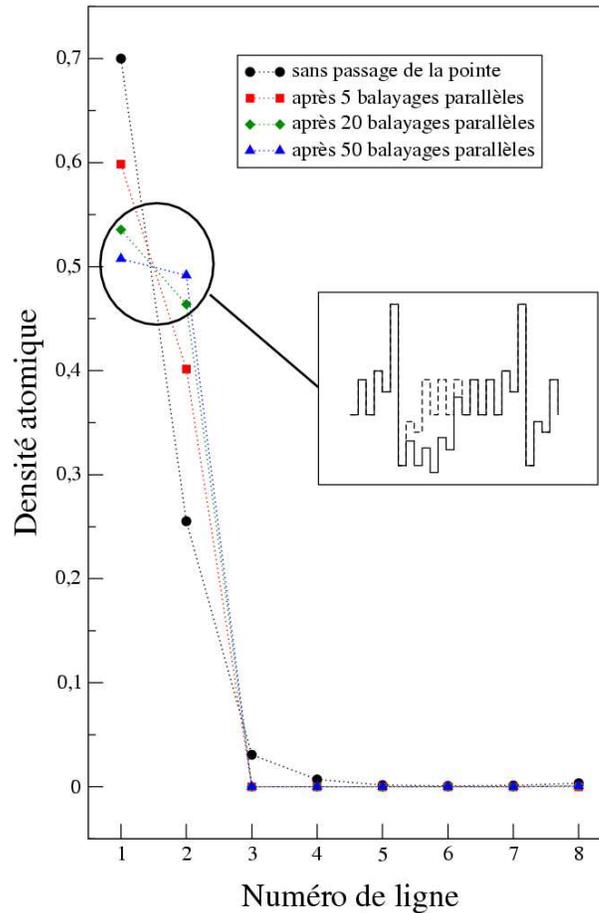


FIG. 2.7 – Comparaison des densités de lignes pour différents nombres de balayages complets à  $T=15$  K.

La figure (2.7) donne la densité d'occupation de chaque rangée de la surface vicinale considérée à la température de 15 K après le dépôt, puis après 5, 20 et 50 balayages parallèles de la sonde STM. Pour ces trois nombres de passages, nous observons que la terrasse (rangées 3 à 8) est entièrement dépeuplée. Le point intéressant qu'il faut retenir ici est que tandis que la densité de la première rangée diminue avec le nombre de balayages effectués, la tendance inverse est observée en ce qui concerne la seconde rangée. Nous observons bien ici la vidange de la première au profit de la seconde avec le point symétrique pour une densité de 0.5. Pourtant ces deux rangées ne sont pas équivalentes. Afin d'expliquer ce phénomène, il faut se référer à la forme du potentiel ressenti par l'ad-atome non pas pour ces lignes individuelles mais lorsque la pointe se trouve au dessus de sites appartenant à la rangée 3 (voir l'encart de la figure (2.7)). Ce dernier fait alors apparaître 4 sites privilégiés quasi-équivalents; le site de pointe puis trois autres dus à la pointe qui vient renforcer l'effet déjà attractif en temps normal du deuxième site de

marche. Lorsque la pointe se situe en troisième rangée, deux puits équivalents sont créés en bas de marche et la température est alors assez élevée pour permettre aux adatoms de passer de la première à la seconde ligne et inversement. Statistiquement lorsque le nombre de passages de la pointe augmente, les adatoms sont équitablement répartis dans chacune de deux rangées : après 50 balayages 50.7% des adsorbats sont en première ligne et les 49.3% restants sont en seconde ligne.

### 2.4.3 Vitesse de déplacement de la pointe

Le tableau (2.4) donne les densités de première et seconde rangée obtenues pour une température de 10K après 100 balayages de la sonde effectués à des vitesses différentes. Contrairement à ce que nous avons pu observer dans le cas répulsif, ici la vitesse de la pointe semble jouer un rôle important notamment sur la valeur de la densité de la seconde ligne.

vitesse	densité de 1 <sup>ère</sup> ligne	densité de 2 <sup>nde</sup> ligne
$\frac{1}{5} T_{dep}$	0.683	0.313
$\frac{1}{10} T_{dep}$	0.691	0.266
$\frac{1}{100} T_{dep}$	0.687	0.214
$\frac{1}{1000} T_{dep}$	0.683	0.204
$\frac{1}{10000} T_{dep}$	0.683	0.195

TAB. 2.4 – Evolution des densités de première et deuxième ligne avec la vitesse de balayage de la pointe en mode attractif à la température de 10 K. 100 balayages complets de la surface sont effectués.

La population de la seconde ligne augmente lorsque les passages se font plus lents et que la pointe reste plus longtemps au dessus de chaque site. Ceci est compréhensible dans le sens où plus la pointe reste longtemps au dessus d'un site plus elle influence les mouvements de diffusion qui peuvent avoir lieu dans son voisinage.

## 2.5 Comparaison des deux modes de balayages

Nous venons de voir que chacun des types de manipulations considérés (répulsif ou attractif) affecte la croissance de manière différente. Nous analysons dans cette section ces différences.

La figure (2.8) illustre sans équivoque l'efficacité supérieure du mode répulsif comparé au mode attractif pour aboutir à une distribution des fils monoatomiques parfaits. Elle

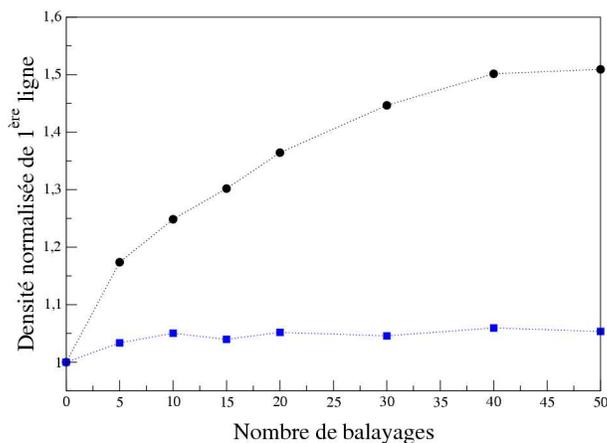


FIG. 2.8 – Densité normalisée (par rapport à la densité de première ligne après le dépôt) de la première ligne en fonction du nombre de balayages complets effectués. Le tracé noir (ronds) correspond à l'utilisation d'une pointe répulsive tandis que le tracé bleu (carrés) correspond à l'utilisation d'une pointe attractive. Les simulations sont effectuées à la température de 10 K.

présente, pour divers nombres de passages de la pointe, la densité de première ligne normalisée (par la valeur obtenue après le dépôt des adatoms) correspondant à chaque mode d'utilisation (attractif ou répulsif). En mode répulsif, la qualité du nanofil créé en bord de marche est augmentée d'un facteur de 50% tandis que les balayages attractifs améliorent cette qualité au mieux de 5%. Comme nous l'avons évoqué auparavant les conditions imposées en mode répulsif sont beaucoup plus restrictives que celles imposées en mode attractif, et dès que la pointe répulsive est introduite au dessus d'une zone elle expulse systématiquement tous les adatoms qui pouvaient y être présents préalablement. Cette éjection systématique est directement liée à l'absence de barrière associée aux diffusions de type  $5 \rightarrow 6$  ou encore  $6 \rightarrow 1$  qui correspondent à la sortie de la zone d'influence de la sonde et permet une réorganisation complète de la surface ainsi balayée. En revanche une pointe attractive aura plus de difficulté à "piéger" un adatome possédant déjà une à trois liaisons avec d'autres adsorbats. La température jouera dans ce cas un rôle plus important voire même compétitif. En effet, plus la température sera élevée plus l'adatom aura de choix dans ses possibilités de diffusion, et donc plus il pourra se déplacer et venir former des liaisons avec d'autres atomes. Liaisons qu'il faudra alors rompre en consommant plus d'énergie pour de nouveau diffuser. En mode attractif, il est également impossible à la pointe de réorganiser complètement sa zone d'influence.

La figure (2.9), résume l'ensemble des observations faites précédemment. Les graphes (a) et (b) présentent pour une température égale à 10 K la densité de chaque ligne de

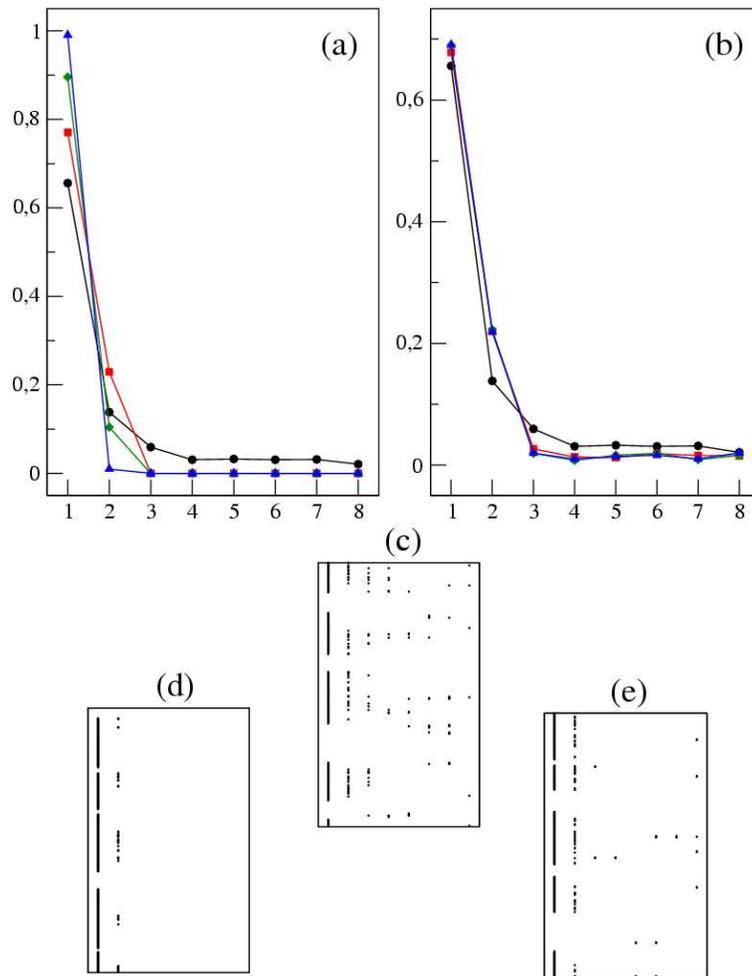


FIG. 2.9 – Comparaison des densités de lignes pour différents nombres de balayages complets à  $T=10$  K dans le cas de l'utilisation d'une pointe répulsive (a) et attractive (b). Les tracés noirs (ronds) correspondent à l'état de la surface après le dépôt, les tracés rouges (carrés) après 5 passages de la pointe, les tracés verts (losanges) après 20 passages de la pointe et enfin les tracés bleus (traingles) après 50 passages de la pointe. Les clichés (c), (d) et (e) représentent l'état de la surface après le dépôt, 20 balayages répulsifs et 20 balayages attractifs respectivement.

la surface vicinale après le dépôt correspondant à 5, 20 et 50 passages de la pointe en mode répulsif et attractif respectivement. Chacun des modes permet de dépeupler plus ou moins la terrasse comme le montrent les clichés (d) et (e), mais seul le mode répulsif permet de faire augmenter la densité de la première ligne jusqu'à l'obtention d'un nanofil quasi-parfait.

La principale conclusion qui peut être tirée à l'issue des résultats présentés jusqu'ici est que pour le modèle que nous avons choisi, le mode répulsif semble être le plus adapté pour atteindre l'objectif que nous nous étions fixé au départ. Outre le mode d'utilisation

de la pointe, nous avons vu qu'il est important de contrôler aussi divers paramètres tels le nombre de balayages, la nature du balayage, la température et dans une moindre mesure la vitesse de déplacement de la pointe. A noter enfin que le travail effectué ici ne reflète que des effets dus au potentiel. En aucun cas nous n'avons considéré l'effet de la tension entre la pointe et l'échantillon. Ceci pourrait constituer l'étape suivante de ce travail.

## 2.6 Tri d'espèces

Une autre voie d'exploration qui peut être ouverte à l'issue du travail précédent est l'étude de l'influence d'une pointe sur la diffusion de deux espèces différentes A et B déposées sur un même substrat. L'idée sous-jacente est de déterminer si des énergies latérales différentes entre adsorbats peuvent être à l'origine de la création d'un ordre particulier ou de l'adsorption préférentielle d'une seule espèce le long de la marche. Il s'agit là d'une première tentative que nous avons menée à titre d'exploration. Nous réutilisons pour cela les modèles de potentiels présentés précédemment. Nous avons choisi de garder les mêmes corrugations de surface pour chacun des deux adsorbats :  $E_d^A = E_d^B$ . En revanche, des affinités différentes caractérisent celles-ci au niveau de la marche :  $\Delta V_{3 \rightarrow 4}^A = 0.625$  et  $\Delta V_{3 \rightarrow 4}^B = 1.25 E_d$ . Ce choix, compte tenu des résultats sur l'adsorption d'un fil, devrait favoriser l'adsorption préférentielle de B par rapport à A en bordure de marche et donc la formation de deux fils monoatomiques distincts. De même les interactions latérales sont d'amplitude variable suivant les espèces impliquées dans la liaison :  $E_a^{AA} = E_a^{BB} = 1.5 \times E_d$  et  $E_a^{AB} = 0.5 \times E_d$ . Ce choix délibéré correspond, si nous nous référons au modèle d'Ising utilisé en statistique à la formation d'un alliage binaire ordonné avec d'un côté des atomes de type A et de l'autre des atomes de type B. Nous analysons dans un premier temps cette situation à l'aide de notre programme KMC sur une surface parfaite avant d'aborder une surface vicinale.

### 2.6.1 Cas d'une surface idéale

Dans cette partie, la surface de grandes dimensions ( $100 \times 100$ ) ne présente aucun défaut. Parmi les différents modes opératoires, nous ne considérons que l'action d'une pointe répulsive pour les deux espèces (mode noté  $R_A - R_B$ ). La pointe balaie la surface et modifie la forme des îlots. La figure (2.10) présente trois clichés de la surface obtenus à la température de 10 K et à divers instants de la simulation : (a) après le dépôt des atomes, (b) après 20 passages  $R_A - R_B$  complets (comme il n'y a plus de défaut étendu,

toutes les rangées sont alors parcourues) de la pointe et (c) après 50 passages  $R_A - R_B$  complets de la pointe.

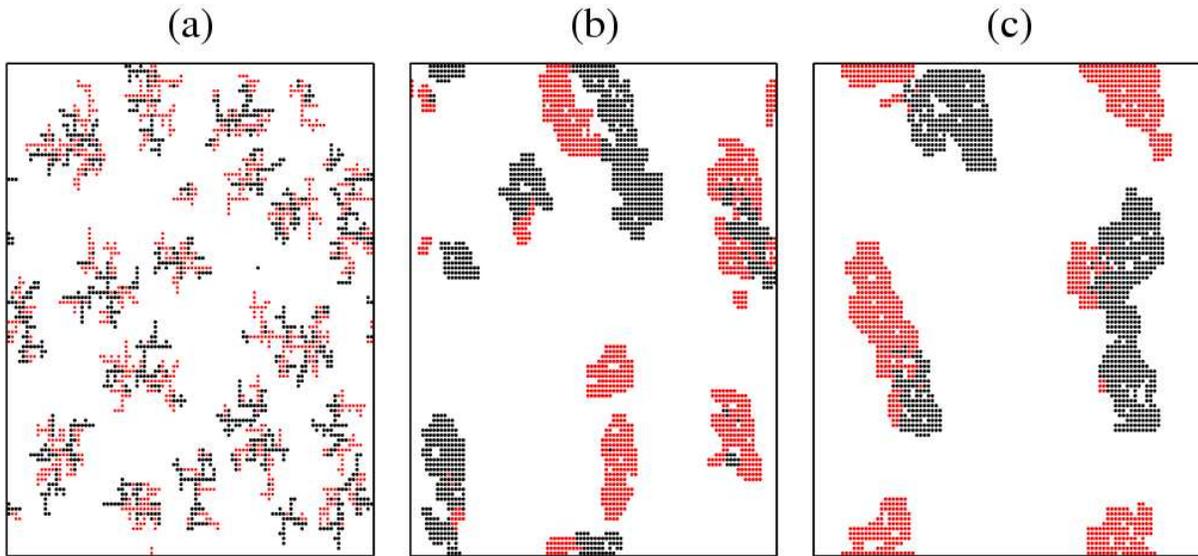


FIG. 2.10 – Clichés d'un mélange équivalent d'atomes A et B ( $\theta_A = \theta_B = 0.1$  ML) déposés sur une surface propre à la température de 10K ( $F = 0.001$  ML/s) : après le dépôt (a), après 20 balayages  $R_A - R_B$  (b) et après 50 balayages  $R_A - R_B$  (c). Les cercles noirs représentent les atomes de type A et les cercles rouges les atomes de type B.

La figure illustre bien la différence entre la croissance qui est par nature un phénomène hors équilibre et la thermodynamique, science par définition de l'équilibre. En effet, même si les potentiels imposent en principe l'obtention d'îlots très ordonnés, les îlots obtenus ici présentent une structure fractale à basse température et ne laissent apparaître aucun ordre local ou à grande échelle. La température imposée au système ne permet pas aux atomes de mêmes espèces de diffuser suffisamment pour se regrouper entre eux. Le système reste piégé dans son état hors équilibre. Une augmentation de la température permettrait de rejoindre l'équilibre (îlots de type A ou B). Ce qui est remarquable ici, c'est que la pointe joue aussi ce rôle. En effet, après 20 passages de la pointe au dessus de la surface, la structure fractale a disparu et des îlots compacts se sont formés. De plus ces derniers sont ordonnés dans la mesure où nous voyons clairement apparaître des parties d'îlots composées uniquement d'atomes d'espèces A ou d'espèces B. Après 50 passages cet effet est définitivement renforcé puisque le nombre d'îlots diminue encore et les deux espèces sont encore mieux séparées. La pointe STM permet ici d'amener le système d'un état cinétique métastable à son état d'équilibre thermodynamique.

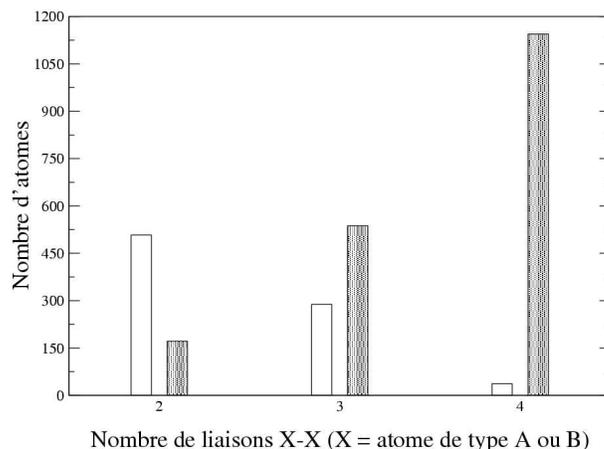


FIG. 2.11 – Nombres d’atomes attachés respectivement à 2, 3 ou 4 voisins de leur propre espèce, après le dépôt (barres vides) et 50 balayages de type  $R_A - R_B$  (barres hachurées).

Pour conclure cette analyse, nous présentons sur la figure (2.11), toujours pour une température de 10 K, le nombre d’atomes qui possèdent 2, 3 ou 4 liaisons avec des atomes qui leur sont identiques (liaison de type A-A ou B-B). Avant d’amener la pointe au dessus de la surface, nous recensons très peu d’adsorbats dont le nombre de liaisons avec un atome identique est supérieur à deux. Ces nombres confirment les observations faites précédemment concernant la structure fractale (peu d’atomes possédant plus de deux liaisons) des îlots et leur désordre (nature de la liaison). Après 50 balayages de type  $R_A - R_B$ , la tendance est largement inversée puisque, au contraire le nombre d’adsorbats ne contractant que deux liaisons avec des atomes de même espèce décroît au profit de ceux formant 4 liaisons de type A-A ou B-B.

La préparation d’alliages semble en principe pouvoir être assistée et contrôlée à l’aide d’une sonde STM. Ceci à condition bien sur de choisir les paramètres clef adéquats (température, nombre et type de balayages effectués par la pointe ...).

### 2.6.2 Cas d’une surface vicinale

Parmi les différents modes opératoires possibles, nous ne considérons que l’action d’une pointe répulsive pour les deux espèces A et B en présence (mode noté  $R_A - R_B$ ) ou bien attractive vis à vis de l’espèce A et répulsive par rapport à B (mode désigné par  $A_A - R_B$ ). Nous choisissons de considérer des balayages complets (de la rangée 7 à la rangée 3) et parallèles de la surface. La figure (2.12) montre l’évolution du taux  $\theta_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$  d’atomes de type A situés dans chacune des 8 rangées avant et après 50 passages de la pointe en mode  $R_A - R_B$  et  $A_A - R_B$ . Les simulations sont effectuées à une température de 5 K

pour laquelle nous sommes sûrs qu'aucune diffusion n'est activée et ne vient contrebalancer l'effet de la pointe.

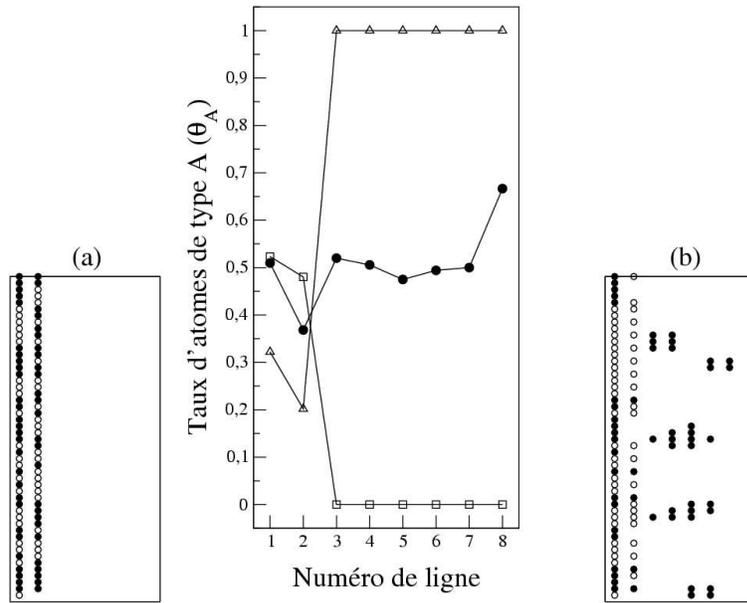


FIG. 2.12 – Taux d'atomes de type A ( $\theta_A$ ) dans chacune des 8 rangées à  $T=5$  K : après le dépôt (ronds pleins), après 50 passages  $R_A - R_B$  (carrés vides) et après 50 passages  $A_A - R_B$  (triangles vides). Les clichés (a) et (b) présentent l'état de la surface après les 50  $R_A - R_B$  et  $A_A - R_B$  respectivement. Les atomes A sont symbolisés par les ronds pleins et les atomes B par les ronds vides.

Après le dépôt, lorsque la pointe n'a pas encore été amenée au dessus de la surface, le taux d'espèce A dans chaque rangée est de l'ordre de 0.5 excepté pour les lignes 2 et 8. Néanmoins, si nous nous référons au tableau (2.5) qui donne le taux d'occupation total de chaque ligne, nous notons que ces deux lignes sont très peu peuplées par rapport aux autres (ce dépeuplement est tout simplement lié à la présence de la marche qui, même à basse température, défavorise les sites de type 2 et 4). Il est donc peu pertinent de tirer des conclusions quant à ces deux valeurs atypiques. Les deux modes testés ont des conséquences complètement différentes sur la composition du nanofil formé en bord de marche et également quant à l'occupation des sites de terrasse. Comme nous pouvions l'attendre le mode  $R_A - R_B$  permet d'obtenir deux lignes d'atomes complètement désordonnées en bas de marche et rien en terrasse. Par désordonné, nous voulons dire que comme le montre le cliché (a) chacun des deux fils est composé quasiment pour moitié d'espèces A et d'espèces B, et de plus qu'aucun ordre local ou enchainement périodique ne peut être mis en évidence dans ces fils. Le mode  $A_A - R_B$  permet de concentrer tous les atomes d'espèce B dans les deux premières rangées grâce au caractère restrictif de l'effet

répulsif exercé sur cette espèce. En ce qui concerne l'espèce A, interagissant de manière attractive avec la pointe, une quantité non négligeable de ces atomes (voir cliché (b)) reste en terrasse. Pour ce mode, nous pouvons donc faire apparaître la notion de tri dans la mesure où chaque espèce sera principalement concentrée en terrasse ou en bord de marche.

Ces premiers résultats laissent à penser que la pointe STM pourraient être un outil permettant de séparer sélectivement deux espèces différentes ayant des interactions distinctes avec la pointe. Toutefois, il semble que la largeur des terrasses considérée ici ( $W=8$ ) ne soit pas suffisante pour permettre une réorganisation complète et/ou l'obtention en bord de marche de deux structures chacune constituée d'un seul type d'atome.

numéro de la rangée	$\theta$ après le dépôt	$50 R_A - R_B$	$50 A_A - R_B$
1	0.66	1.00	1.00
2	0.05	0.99	0.41
3	0.20	0.01	0.07
4	0.23	0.00	0.10
5	0.21	0.00	0.11
6	0.23	0.00	0.18
7	0.43	0.00	0.13
8	0.01	0.00	0.00

TAB. 2.5 – Densité  $\theta$  d'atomes A et B dans chacune des 8 rangées de la surface.  $\theta = \frac{N_A + N_B}{N_{site}}$  où  $N_{site}$  est le nombre de sites accessibles d'une rangée.

## 2.7 Article : Self organized growth at step edges aided with a tip : a kinetic Monte Carlo approach

## Troisième partie

Etude de structures par calculs  
quantiques.



# Chapitre 3

## Calculs quantiques et théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Les notions abordées dans ce chapitre sont connues et principalement inspirées de 2 ou 3 articles de revue et de base [67, 68, 69], ainsi que de la compréhension de cours suivis à l'école de Cargèse en Mars 2001.

En principe, les lois gouvernant le comportement des ions et électrons dans un solide, un fluide ou encore une molécule sont bien connues ; il suffit pour cela de résoudre l'équation de Schrödinger ou encore son équivalent relativiste l'équation de Dirac. Le challenge est de trouver cette solution, non seulement dans le cas le plus simple de l'atome d'hydrogène, mais aussi dans le cas des problèmes plus complexes à plusieurs ions et électrons formant un solide. Dans ce chapitre, les approches théoriques et approximations utilisées dans les calculs quantiques standards vont être décrites.

### 3.1 Approximation de Born Oppenheimer

De manière générale, les calculs quantiques sont fondés sur la possibilité de traiter séparément les électrons et les ions d'un système réel. Ceci constitue l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer [70] qui est la conséquence de la grande différence de masse entre les deux catégories de particule. En d'autres termes, comme ils sont beaucoup plus légers que les ions, les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. La configuration électronique peut être ainsi considérée comme complètement relaxée dans son état fondamental pour chaque position occupée par les ions durant leurs déplacements. Mathématiquement, on pourra dire que l'échelle de temps des excitations électroniques (inverse de la largeur de bande de l'ordre de la femtoseconde) est

habituellement plus petite que celle des ions (inverse des fréquences phononiques de l'ordre de la picoseconde). La fonction d'onde totale du système peut en première approximation être écrite comme le produit d'une fonction décrivant les ions et d'une autre pour les électrons dépendant seulement paramétriquement des positions ioniques :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

où  $\vec{R} = \{\vec{R}_I\}$  est l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaires, et  $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$  est la même quantité pour tous les électrons du système. Bien que non spécifié explicitement la fonction d'onde à plusieurs particules  $\psi_{\vec{R}}(\vec{r})$  dépend également des degrés de liberté de spin électronique. Suivant cette approximation, la fonction d'onde ionique  $\Phi(\vec{R})$  est la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\left( -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} + E(\vec{R}) + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \Phi(\vec{R}) = \varepsilon \Phi(\vec{R}) \quad (3.2)$$

où  $M_I$  est la masse du  $I^{\text{ème}}$  noyau et  $E(\vec{R})$  est l'énergie de surface de potentiel de Born-Oppenheimer correspondant à l'énergie de l'état fondamental du système électronique quand les noyaux sont fixés dans la configuration  $\vec{R}$ . Le potentiel d'énergie de surface peut être calculé en résolvant le problème de Schrödinger pour les électrons :

$$\left( -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \psi_{\vec{R}}^\alpha(\vec{r}) = E_\alpha(\vec{R}) \psi_{\vec{R}}^\alpha(\vec{r}) \quad (3.3)$$

où  $Z_I$  est la charge du  $I^{\text{ème}}$  noyau,  $-e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron et  $\alpha$  l'indice correspondant à l'état électronique.

Les équations décrivant les problèmes électroniques et ioniques sont obtenues à partir de l'équation du système total en supposant la factorisation de la fonction d'onde suivant l'équation (3.1) et en négligeant le terme non adiabatique venant de l'opérateur cinétique du noyau et agissant sur la fonction d'onde électronique  $\psi_{\vec{R}}(\vec{r})$ . Cette approximation est réaliste dans la plupart des matériaux réels puisque les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre les masses électroniques et ioniques  $m/M$  (environ trois ordres de grandeur). La séparation entre les degrés de liberté électroniques et ioniques est une simplification très utile du problème qui permet de traiter les ions selon un formalisme classique. Cependant, le problème électronique est un problème à N-corps; la fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées car ces dernières interagissent entre elles. Le problème

est impossible à résoudre exactement, même par voie numérique. Face à cette difficulté, de plus amples développements sont requis afin d'appliquer les calculs quantiques à des matériaux réels. Pour les applications concernant ce domaine d'étude, deux approximations permettent de réduire le problème à N électrons sous une forme effective à 1 électron, et sont largement répandues et utilisées : la théorie de Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory : DFT).

## 3.2 Théorie de Hartree-Fock

L'approximation de base de la théorie de Hartree-Fock est d'approcher la fonction d'onde à N-électrons  $\psi_R^\alpha(\vec{r})$  par le produit antisymétrique de fonctions d'onde à 1-électron  $\psi_j(\vec{r})$  et de déterminer ces dernières via un processus variationnel appliqué à la valeur attendue de l'Hamiltonien. Ces fonctions monoélectroniques satisfont à l'équation :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + V_{el-ion} + e^2 \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{s_i s_j} \int \frac{\psi_j * (\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.4)$$

En comparant les équations (3.3) et (3.4), on remarque que la répulsion de paire électron/électron est remplacée par l'interaction de l'électron  $i$  avec le champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons, et un terme additionnel d'échange traduisant le fait que les électrons de spins identiques ( $s_i = s_j$ ) se repoussent en accord avec le principe de Pauli. Le terme d'échange est traité de façon exacte selon la théorie de Hartree-Fock, tandis que les corrélations dues aux interactions de Coulomb à courte distance sont négligées. Alors qu'il est aisé d'introduire ce terme de corrélation dans des calculs faits sur des molécules ou encore des agrégats via les configurations d'interaction (HF-CI), cela reste relativement compliqué en ce qui concerne des calculs effectués sur des systèmes périodiques. Ce qui explique que les calculs de Hartree-Fock soient si largement utilisés en chimie quantique moléculaire.

## 3.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans cette partie, je vais décrire brièvement les bases de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Je ne m'attacherai pas à décrire en détail des problèmes plus subtils relevant de la dégénérescence de l'état fondamental, de même je ne décrirai que le cas le plus général s'appliquant à des matériaux non magnétiques et non relativistes.

Deux théorèmes attribués à Hohenberg et Kohn [71] sont les fondements de la DFT :

Théorème 1 : Toutes les propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles de la densité fondamentale  $n(\vec{r})$ .

Pour un système dans un état fondamental non dégénéré, il est alors immédiat que l'état fondamental lui-même, c'est à dire la fonction d'onde à N-électrons de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité d'état. Ce premier théorème donne la stratégie de base à adopter afin de s'accomoder du système à plusieurs électrons qu'est le solide. En effet, ce n'est plus la fonction d'onde à N-électrons qui va devoir être calculée, mais la densité électronique  $n(\vec{r})$ . Puisque cette fonction ne dépend que de trois coordonnées spatiales indépendantes et non de 3N coordonnées, ceci est une simplification considérable de l'effort numérique à fournir.

Théorème 2 : L'énergie totale de l'état fondamental  $E_{GS}$  est minimale pour la densité d'état fondamentale  $n_{GS}$  par rapport à toutes les densités  $n$  conduisant au nombre correct d'électrons. Le principe de Rayleigh-Ritz donne :

$$\left. \begin{array}{l} E[n] \geq E_{GS} \\ E[n_{GS}] = E_{GS} \end{array} \right\} \text{Principe variationnel de Hohenberg et Kohn} \quad (3.5)$$

Ce second théorème donne un principe de minimisation qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. Si la forme de la fonctionnelle énergie est connue, la densité peut être déterminée en utilisant le second théorème.

Il est donc intéressant de savoir à quoi ressemble cette fonctionnelle énergie totale. Dans le cadre d'une théorie à plusieurs corps, la densité est donnée par  $n(\vec{r}) = \langle \psi | \psi \rangle$  où  $\psi \equiv \psi_{\vec{R}}(\vec{r})$  désigne la fonction d'onde antisymétrique des N-électrons. En considérant que cette densité peut être exprimée en termes de fonctions propres à une particule d'un système d'électrons placé dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , cette fonctionnelle énergie  $E[n]$  a été écrite par Kohn et Sham [73] de la manière suivante :

$$E[n] = T[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.6)$$

où  $T[n]$  désigne l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité  $n$  et sans interaction,  $E_{ext}[n]$  décrit l'interaction avec le potentiel extérieur  $V_{ext}$ ,  $E_H[n]$  contient l'interaction classique de Coulomb, c'est à dire la contribution de Hartree à l'énergie, et  $E_{xc}[n]$  qui est appelée l'énergie d'échange et de corrélation décrit toutes les contributions quantiques à N-corps qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree. L'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur est donnée par :

$$E_{ext} = \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.7)$$

où  $V_{ext}$  est un potentiel extérieur dont la plus grande contribution sera le potentiel de Coulomb des noyaux. Le terme de Hartree est donné par :

$$E_H[n] = e^2 \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.8)$$

La contribution d'échange et de corrélation à la fonctionnelle énergie totale n'est pas connue pour un système quelconque. Je reviendrai sur ce point ultérieurement. L'énergie cinétique  $T[n]$  est celle d'un système de  $N$  électrons sans interaction :

$$T[n] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.9)$$

Les états à un électron  $\psi_i$  de cette expression doivent être choisis de sorte qu'ils reproduisent la densité  $n$  à travers cette relation :

$$n = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \psi_i \rangle \quad (3.10)$$

Il reste maintenant la question de savoir comment la densité fondamentale est déterminée. Une approche possible est la transformation du problème de minimisation en un ensemble d'équations différentielles. Pour cela, on peut appliquer la méthode des multiplicateurs de Lagrange, qui, utilisée conjointement à la décomposition de la densité en termes de fonctions d'onde à un électron, conduit au problème de valeur propre d'une particule :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.11)$$

Cette équation, appelée équation de Kohn-Sham, est similaire à une équation de Schrödinger dans laquelle le potentiel extérieur, l'interaction de Coulomb et le potentiel d'échange et corrélation forment un potentiel effectif pour des particules sans interaction. Ce potentiel d'échange corrélation est lié à la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation introduite précédemment par la relation de dérivation suivante :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.12)$$

Ainsi, le processus de minimisation correspond à la recherche de la solution de l'équation (3.11) avec les contraintes

$$\int |\psi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad (3.13)$$

ce qui conduit à l'introduction des multiplicateurs de Lagrange  $\epsilon_i$ . Puisque les potentiels de l'équation (3.11) dépendent de la densité électronique, qui en retour dépend également

des fonctions d'onde à un électron  $\psi_i$  à travers l'équation (3.10), l'équation de Kohn-Sham doit être résolue de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itération comme le montre la figure (3.1). Il est important de revenir ici sur la signification des états à un électron  $\psi_i$  et des énergies correspondantes  $\epsilon_i$ . En effet, ces énergies ne possèdent aucune signification physique. De la même manière, les vecteurs propres de l'équation (3.11) ne reflètent aucune réalité physique. Cependant, il est assez fréquent d'interpréter les énergies  $\epsilon_i$  comme des énergies d'excitation de l'électron et aussi d'utiliser les états  $\psi_i$  comme les fonctions d'onde à un électron correspondantes. Il a été montré [72] que l'énergie de Fermi de ce système de particules indépendantes, c'est à dire l'énergie  $\epsilon_N$  du plus haut état occupé, est en fait le travail de sortie de ce système.

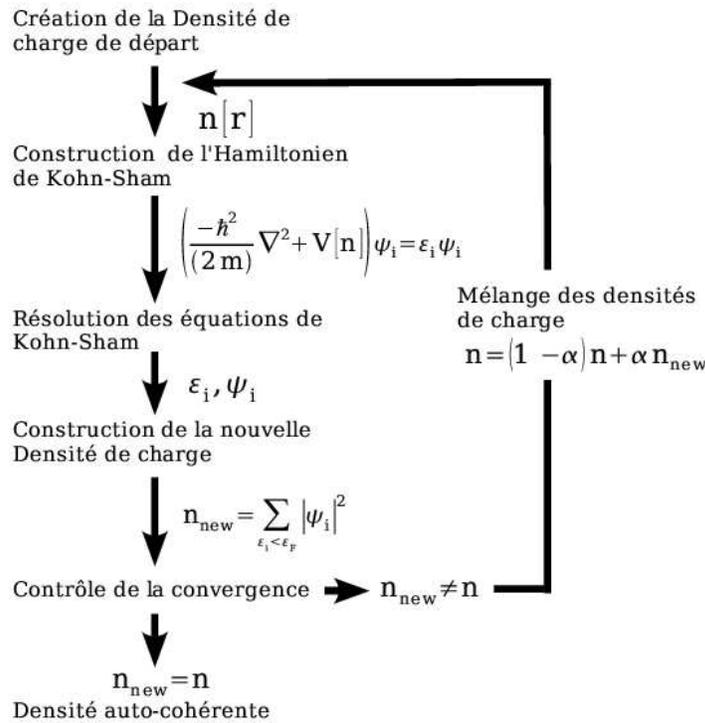


FIG. 3.1 – Processus d'itération auto-cohérente utilisé afin de résoudre les équations de Kohn-Sham

### 3.4 Approximation de la Densité Locale

Jusqu'à présent, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ne contient aucune approximation. La densité de charge  $n(\vec{r})$  obtenue en résolvant l'équation de Kohn-Sham (3.11) de façon auto-cohérente serait la densité de l'état fondamental. Cependant, cette

solution ne pourra être recherchée que si la forme de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  est connue. De nombreuses approximations de cette énergie ont été testées. La première à avoir été utilisée est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) ou sa version dépendant du spin (Local Spin Density Approximation : LSDA). Selon cette approche, l'énergie d'échange et de corrélation est choisie en chaque point  $\vec{r}$  comme étant le potentiel d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme  $n(\vec{r})$ .  $E_{xc}$  est par conséquent donnée par :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d^3r \quad (3.14)$$

où  $\epsilon_{xc}$  n'est plus une fonctionnelle de la densité mais juste une fonction. Cette approximation est donc exacte dans la limite d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme, et l'on pourrait s'attendre à ce que cette approximation fonctionne raisonnablement bien dans le cas d'une densité  $n(\vec{r})$  variant lentement. Il a été constaté cependant que cette approximation reproduit également les propriétés des métaux assez précisément. En conséquence, elle peut être utilisée afin de mener des calculs sur les métaux en vue d'obtenir de bons résultats. En pratique, l'expression (3.14) est évaluée en utilisant une paramétrisation explicite de  $\epsilon_{xc}(n)$ . Cette paramétrisation peut être issue de calculs de mécanique quantique à N-corps. On rencontre fréquemment les paramétrisations de Von Barth et Hedin[74] ou Moruzzi, Janak et Williams [75] qui sont extraites de calculs de "random phase approximation", et également les paramétrisations de Perdew et Zunger[76] ou Vosko, Wilk et Nusair [77] qui sont extraites de simulations Monte-Carlo quantiques. Malgré de nombreux succès, notamment dans le calcul d'énergies de liaison, de diagramme de phase, de fréquences de vibration ou encore de constantes élastiques, l'approximation de la densité locale souffre de quelques limitations. En effet, l'utilisation de la LDA conduit à :

- une surestimation de l'énergie de cohésion et une sous estimation de la distance interatomiques et des paramètres de maille.
- une sous estimation des gaps dans les semiconducteurs classiques.
- une mauvaise description du fondamental dans le cas de certains systèmes magnétiques : par exemple avec la LDA le Fer est trouvé fcc paramagnétique au lieu de bcc ferromagnétique.
- une mauvaise description des interactions de Van der Waals.

Dans le but d'améliorer cette approximation, l'ajout d'un terme issu d'un développement systématique en gradient a été tenté. Cette nouvelle approche, l'une des plus répandue à l'heure actuelle, est connue comme l'Approximation des Gradients Généralisés (Generalized Gradient Approximation : GGA). Les GGA apportent souvent une amélioration

par rapport à la LDA mais celle-ci n'est pas systématique et difficile à prédire. Ils tendent à augmenter le magnétisme, à diminuer les énergies de cohésion, à augmenter les paramètres de maille avec souvent une surcorrection. Au delà des ces approximations LDA et GGA, d'autres approches ont été proposées ; elles visent soit à améliorer la description de l'échange et corrélation (SIC [78] : correction de l'interaction artificielle de l'électron avec lui-même) ou à donner une meilleure description de la quasi-particule (LDA+U [79] : approche conjointe LDA pour les électrons délocalisés (sp) et Hubbard pour les états localisés (d et f), GW [80] : calcul de la self energy).

## 3.5 Mise en œuvre de la DFT

De nos jours, il n'existe pas une mise en œuvre unique de la DFT qui soit applicable de façon identique et efficace pour tous les systèmes allant des molécules aux hétérostructures de métaux de transitions magnétiques. Par conséquent, il existe un certain nombre d'approches distinctes qui ont été mises en pratique comme en témoigne la figure (3.2). Non seulement il existe plusieurs niveaux d'approximation en ce qui concerne l'énergie d'échange et de corrélation, mais l'on peut également traiter l'énergie cinétique, le potentiel et le jeu de vecteurs de base de diverses manières.

Chaque méthode est généralement désignée d'après le choix de la forme du potentiel et de la base de projection.

### 3.5.1 Fonctions de base

Les fonctions d'onde  $\psi_i(\vec{r})$  vont être exprimées comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base. C'est le choix des fonctions de base qui va être déterminant au niveau de la précision que le théoricien se propose d'atteindre et également au niveau de l'efficacité de calcul. Les méthodes applicables utilisées pour la plupart des systèmes complexes sont principalement répertoriées dans trois types de catégories : (i) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals ou LCAO) ; (ii) ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves ou LAPW) ; ou (iii) ondes planes (plane waves ou PW) en général utilisées conjointement à un pseudo-potentiel qui décrit l'interaction électron-ion (voir paragraphe suivant). Le choix de la base est crucial car à proximité d'un atome les fonctions d'onde ainsi que le potentiel sont de nature atomique, c'est à dire que ces deux grandeurs physiques sont de symétrie sphérique et varient fortement avec la distance radiale. Au contraire, entre les atomes

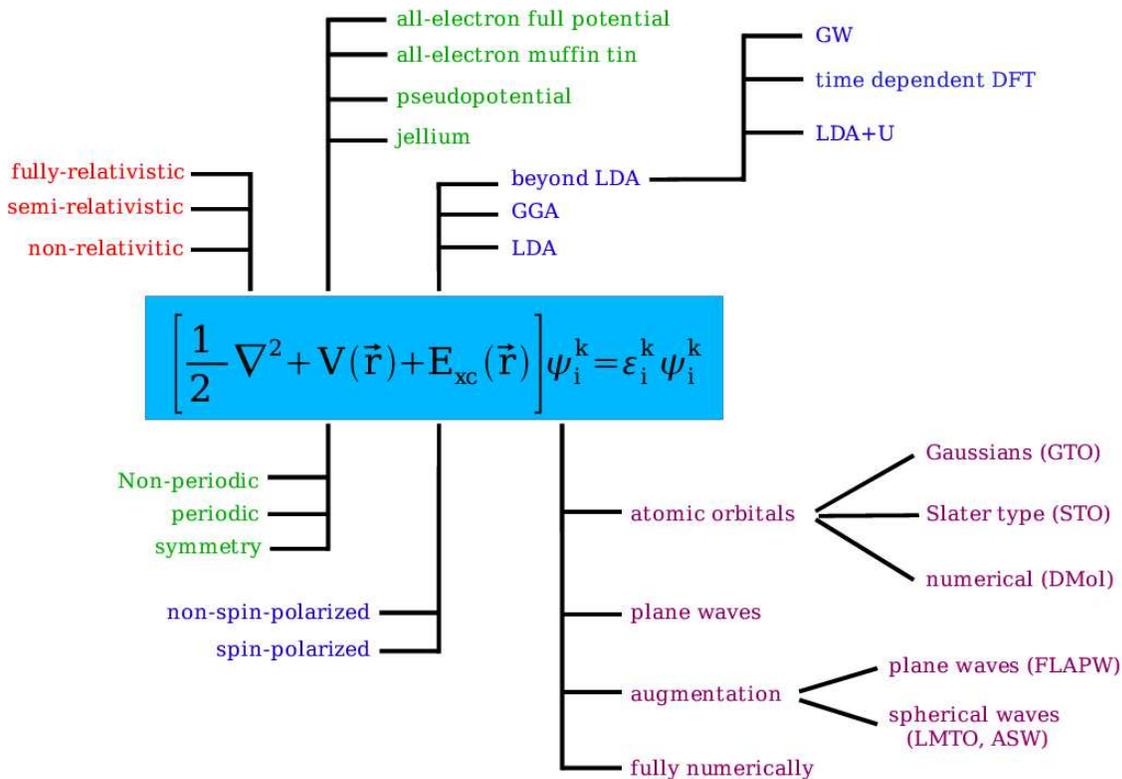


FIG. 3.2 – Mise en œuvre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

(région interstitielle) ces mêmes quantités sont relativement douces (variation lente).

Dans les calculs LCAO, les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales. En ce qui concerne les calculs avec des conditions aux limites périodiques, des facteurs de phase sont ajoutés pour former des fonctions de Bloch correctes. Comme cela apparaît sur la figure (3.2), les fonctions radiales peuvent être de nature totalement numérique ou bien représentées en terme de combinaisons linéaires d'orbitales de type Slater ou de type Gaussienne (STO ou GTO). Dans la base minimale, seules les LCAOs correspondant aux nombres quantiques des états occupés sont utilisées. Si des orbitales, inoccupées dans l'état électronique fondamental, sont ajoutées elles sont appelées fonctions de polarisation. L'utilisation de LCAOs est efficace pour les systèmes possédant des électrons localisés ; ces bases sont le choix idéal dans le cas de calculs de Hartree-Fock.

L'approche LAPW consiste (comme il le sera rappelé dans le paragraphe suivant) à

diviser l'espace en sphères centrées autour des sites atomiques et en région interstitielle. A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont des ondes sphériques, et dans la région interstitielle des ondes planes sont utilisées. Cette méthode étant détaillée par la suite, je n'en dirai pas plus pour l'instant. On peut noter toutefois que des jeux de base similaires sont utilisés également dans les techniques dites LMTO (linear-muffin-tin-orbital) et Kohn-Korringa-Rostocker. La méthode LMTO basée sur l'utilisation de l'approximation de sphères atomiques (atomic sphere approximation : ASA) qui remplace la sphere de Wigner-Seitz de volume égal est particulièrement attractive du fait de son efficacité de calcul.

Les jeux de bases d'ondes planes offrent quant-à eux de nombreux avantages : (i) la convergence par rapport au jeu de bases peut être facilement vérifiée en augmentant l'énergie de coupure (c'est à dire la plus haute énergie cinétique de la base d'onde plane) ; (ii) les transformées de Fourier rapides (Fast Fourier Transforms : FFT) facilitent la résolution de l'équation de Poisson : et (iii) les forces exercées sur les atomes et les tensions de la cellule primitive peuvent être calculées directement à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman (équation (3.15)), sans appliquer les corrections de Pulay liées à la dépendance en site du jeu de base.

$$F_i = -\frac{\delta E}{\delta R_i} \tag{3.15}$$

L'inconvénient est que, afin d'obtenir la convergence avec un jeu de base de taille raisonnable, l'interaction électron-ion doit être modélisée à l'aide d'un pseudopotentiel (voir paragraphe suivant) suffisamment doux. L'idée de base de l'approche pseudopotentiel est de projeter l'équation de Schrödinger des électrons de valence sur le sous espace orthogonal aux orbitales de coeur, éliminant la structure nodale des orbitales de valence à proximité du noyau tout en ne les modifiant pas dans la région où se font les liaisons chimiques.

### 3.5.2 Le potentiel $V(\vec{r})$

Tout comme pour les fonctions de base utilisées pour projeter les fonctions d'onde à un électron du système, la figure (3.2) montre qu'il existe également plusieurs formes de potentiels qui peuvent être utilisés. Tout d'abord, suivant les systèmes étudiés celui-ci pourra être ou non périodique et exploiter les propriétés de symétrie. Ensuite, il existe divers niveaux de raffinement quant à la forme du potentiel lui-même : pour aller du plus simple au plus compliqué, on pourra citer le modèle de jellium, la méthode pseudopotentiel et pour finir, les méthodes dites tous électrons (full potentiel ou muffin-tin).

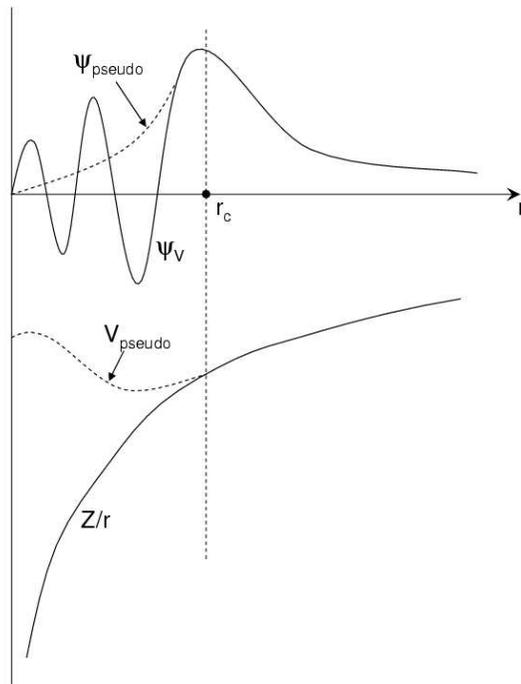


FIG. 3.3 – Illustration schématique des potentiels tous électrons (ligne continue) et pseudo-électron (pointillés) ainsi que des fonctions d'onde correspondantes. Le rayon pour lequel les potentiels tous électrons et pseudo-électron doivent correspondre est noté  $r_c$ .

La simplification la plus radicale que l'on puisse faire de la structure d'un matériau consiste à négliger complètement le détail de cette structure et à simplement considérer celle-ci comme un fond uniforme de charge positive : c'est le modèle du jellium.

Les méthodes de la DFT utilisent le fait que l'on peut séparer les états électroniques en deux : Les états de coeur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelle que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de coeur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes linéarisées), soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur étant ainsi éliminés. Dans les méthodes tous électrons, le potentiel est donc le potentiel réel et tout le travail est porté sur l'optimisation des fonctions de base pour qu'elles représentent au mieux les fonctions d'onde électroniques (voir partie précédente).

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, une base d'ondes planes est facile à manipuler numériquement par contre elle n'est pas bien adaptée à la description des fonctions d'onde électroniques. Une grande base est nécessaire que ce soit pour décrire les électrons du coeur ou les oscillations des fonctions d'onde de valence dans le coeur. Cette

constatation est à la base de l'approximation du pseudopotentiel qui remplace le potentiel du noyau (en  $1/r$ ) écranté par les électrons de coeur par un pseudopotentiel beaucoup plus "doux" (qui ne présente pas de divergence). Les fonctions d'onde de valence sont elles représentées par des pseudofonctions qui n'oscillent pas dans le coeur (figure (3.3)). Un pseudopotentiel a trois caractéristiques : (i) la précision (la pseudodensité de charge doit reproduire la vraie densité de façon la plus précise possible), (ii) la dureté (plus un pseudopotentiel est dur plus il nécessite une grande base pour développer la pseudofonction d'onde) ; et (iii) la transférabilité (un pseudopotentiel est généré pour une configuration atomique donnée, la transférabilité est liée à la précision avec laquelle il reproduit les vecteurs propres et valeurs propres d'autres configurations.)

Ces trois points sont contradictoires et il est nécessaire de rechercher un compromis précision/dureté/transférabilité.

Il est difficile de comparer les performances des approches tous électrons et pseudopotentiels, mais on peut tout de même donner quelques grandes caractéristiques (voir tableau (3.1)).

Méthodes tous électrons	Pseudopotentiel + ondes planes
<ul style="list-style-type: none"> <li>●méthode qui s'applique de la même façon à tous les éléments</li> <li>●base de petite taille donc efficace, qui a un sens physique</li> <li>●formalisme complexe</li> <li>●pas de méthode systématique pour augmenter la précision (il ne suffit pas d'ajouter des fonctions de base)</li> <li>●accès facile aux structures de bande et densité d'états</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>●grande base non physique, mais les algorithmes utilisés sont très performants</li> <li>●construction des pseudopotentiels délicate</li> <li>●peut atteindre n'importe quelle précision : il suffit d'ajouter des ondes planes dans la base</li> <li>●calcul des forces facile <math>\Rightarrow</math> optimisation de structures et possibilité de faire de la dynamique moléculaire quantique</li> </ul>

TAB. 3.1 – Caractéristiques générales des approches tous électrons et pseudopotentiels

## 3.6 La méthode FLAPW

Après ces généralités, je vais m'intéresser dans cette partie à la description de la méthode FLAPW que j'ai utilisée plus particulièrement pendant ma thèse. Celle ci est comme son nom l'indique une méthode tous électrons. Un examen détaillé de la méthode peut être trouvé dans le livre de de D. J. Singh [81] ou encore dans la thèse de P. Kurz [82].

La résolution d'équations différentielles telles que les équations de Kohn-Sham peut se faire en projetant la fonction d'onde électronique sur un jeu de base de fonctions spatiales, ce qui revient à transformer le problème de résolution d'équations différentielles en un problème de recherche de valeurs propres (diagonalisation) d'une matrice. La fonction d'onde développée sur ces fonctions de base peut s'écrire :

$$\psi_{\vec{k},\nu} = \sum_i c_{\vec{k},\nu}^i \phi_i \quad (3.16)$$

Dans cette expression,  $\vec{k}$  et  $\nu$  désignent les nombres quantiques se rapportant à la fonction d'onde, c'est à dire le vecteur d'onde de Bloch  $\vec{k}$  et l'indice de bande  $\nu$  dans le cas d'un cristal ; l'indice  $i$  permet de sommer sur toutes les fonctions de base  $\phi_i$ . Comme nous avons pu le constater, de nombreuses méthodes utilisent les ondes planes comme fonctions de base.

$$\phi_{\vec{G}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.17)$$

Le préfacteur assure la normalisation sur la cellule unitaire de volume  $V$ . Dans ces méthodes, l'indice  $i$  (cf équation (3.16)) correspond au vecteur d'onde  $\vec{G}$  de l'onde plane, choisi dans l'espace réciproque de façon à assurer la symétrie translationnelle. La dépendance en  $\vec{k}$  des ondes de Bloch est alors contenue dans l'Hamiltonien. Les ondes planes sont orthogonales et normalisées. En conséquence, l'équation de Kohn-Sham peut être écrite sous la forme matricielle suivante :

$$\left( H_{\vec{k}}^{\vec{G}\vec{G}'} - \epsilon_{\vec{k},\nu} \right) c_{\vec{k},\nu}^{\vec{G}'} = 0 \quad (3.18)$$

où  $H_{\vec{k}}^{\vec{G}\vec{G}'} = \langle \phi_{\vec{G}} | H_{\vec{k}} | \phi_{\vec{G}'} \rangle$  sont les éléments de matrice de l'Hamiltonien de l'équation de Kohn-Sham.

Cette transformation de l'équation différentielle en un problème matriciel montre clairement comment les approximations numériques entrent en jeu. N'importe quel jeu de bases de fonctions d'espace, car infiniment large, engendrerait une matrice infiniment large. Une telle matrice ne peut être diagonalisée en général, d'où la nécessité d'introduire une coupure et de restreindre le nombre de fonctions de base. Il est évident qu'à la fois le

nombre de fonctions de base utilisées et la forme des fonctions de base sont importants du point de vue de la précision de la solution.

Je vais décrire maintenant la méthode FLAPW comme implémentée dans le code FLEUR et utilisée dans le cadre de plusieurs de nos travaux. Cette méthode consiste à diviser l'espace en différentes régions. Dans le cas de systèmes périodiques dans les trois directions, la cellule primitive est divisée en deux régions : des sphères désignées sous le terme muffin-tin autour des positions des centres atomiques et une région entre ces sphères muffin-tin, appelée région interstitielle (figure (6.3)).

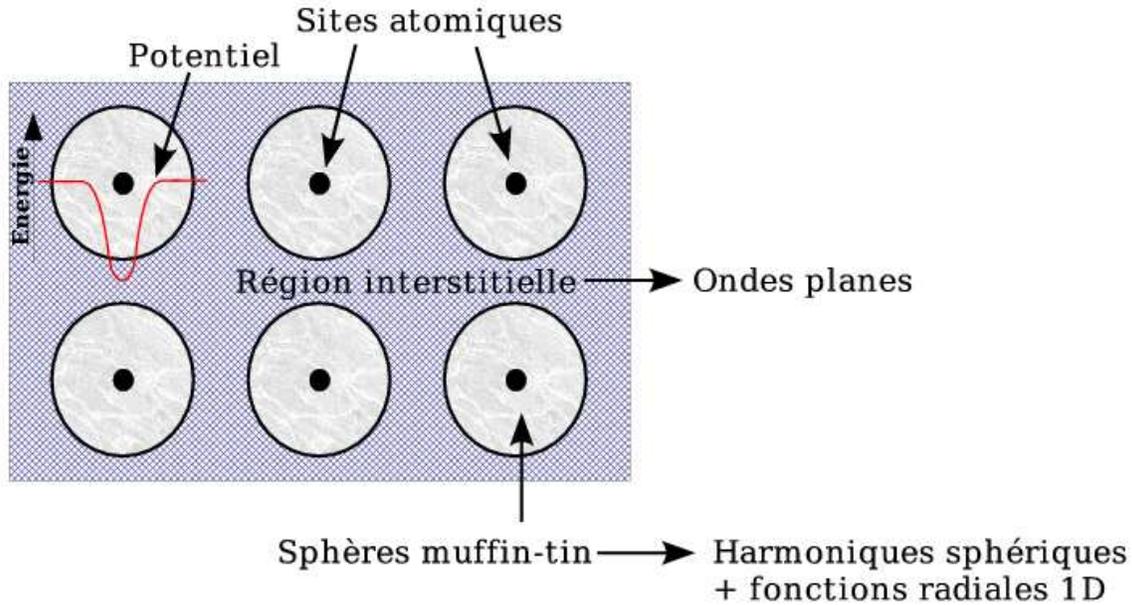


FIG. 3.4 – Organisation de la cellule primitive APW. Les sphères muffin-tin autour des centres atomiques ainsi que la région interstitielle apparaissent.

Dans les sphères muffin-tin, le potentiel est dominé par la "large" contribution du potentiel de Coulomb dû au noyau

$$V_{nucl} \propto -\frac{Ze}{r} \quad (3.19)$$

où  $r$  désigne la distance au noyau et  $Z$  le numéro atomique. Ainsi, dans cette région MT l'équation différentielle ressemble beaucoup à un potentiel atomique sphérique et on peut donc s'attendre à ce que les fonctions d'onde soient également semblables à des fonctions d'onde atomiques. Le but d'utiliser des fonctions de base qui décrivent

les fonctions propres avec une grande précision peut être atteint en utilisant le produit d'harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\hat{r})$ , où  $\hat{r}$  est le vecteur unitaire de direction, et de fonctions d'onde radiales  $u_l(r)$  qui sont solutions du problème à symétrie sphérique. Comme on peut le retrouver dans bon nombre de livres de mécanique quantique [83], la partie radiale  $u_l(r)$  de l'équation de Schrödinger d'une particule placée dans un potentiel à symétrie sphérique est la solution de l'équation différentielle à une dimension suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{eff}(r) - \epsilon_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (3.20)$$

A partir de cette équation différentielle sont déterminées les fonctions  $u_l(\epsilon_l, r)$ , en utilisant un paramètre d'énergie  $\epsilon_l$  et le potentiel sphérique moyen  $V_{eff}(r)$ . Les fonctions  $u_l(\epsilon_l, r)$  seront juste une approximation raisonnable de la partie radiale de la fonction d'onde non connue, si les énergies  $\epsilon_l$  correspondent aux énergies de bande  $\epsilon_{\vec{k}, \nu}$  du problème. Puisque ces énergies ne sont pas connues à l'avance, ceci entraîne une autre complication de taille. Ceci est l'un des problèmes centraux de la méthode APW (Augmented Plane Wave), qui a été présentée jusqu'à présent pour la construction des fonctions de bases. Puisque les énergies de bande ne sont pas connues, elles doivent être déterminées itérativement à chaque pas du processus d'auto-cohérence. Ce qui complique grandement le problème. Dans le cadre de la méthode LAPW (Linearized augmented Plane Waves), suggérée par Andersen [84], puis par Koelling et Arbman [85], ce problème est surmonté en introduisant une linéarisation de cette dépendance en énergie de  $u_l(\epsilon_l)$  autour du paramètre d'énergie  $\epsilon_l$

$$u_l(\epsilon) = u_l(\epsilon_l) + \dot{u}_l(\epsilon_l)(\epsilon - \epsilon_l), \quad \dot{u}_l(\epsilon_l) = \frac{\partial u_l}{\partial \epsilon} \quad (3.21)$$

En revanche, dans la région interstitielle le potentiel est beaucoup plus plat qu'à proximité des noyaux et par conséquent une base d'ondes planes devrait convenir dans cette région. Ainsi, les fonctions de base dans les régions interstitielles et muffin-tin seront de la forme :

$$\phi_{\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha \vec{G}}(\vec{k}) u_l^\alpha(r_\alpha) Y_{lm}(\hat{r}_\alpha) + B_{lm}^{\alpha \vec{G}}(\vec{k}) \dot{u}_l^\alpha(r_\alpha) Y_{lm}(\hat{r}_\alpha)] & , \alpha^{\text{ème}} \text{ MT} \\ e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} & , \text{Région interstitielle} \end{cases} \quad (3.22)$$

L'équation (3.22) fait apparaître des fonctions d'onde indicées à l'aide de vecteurs  $\vec{G}$  appartenant à l'espace réciproque. Dans les expressions ci-dessus, nous n'avons pas fait apparaître le terme de normalisation pour raison de simplicité et les indices  $\alpha$  des coordonnées de l'espace  $r$  et  $\hat{r}$  montrent que ces dernières se rapportent au centre des  $\alpha^{\text{ème}}$  MT. Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha \vec{G}}$  et  $B_{lm}^{\alpha \vec{G}}$  sont déterminés de sorte que chaque fonction de base et sa dérivée

(en  $r$ ) soit continue au niveau du passage MT/région interstitielle. Lorsque ces fonctions de bases sont utilisées pour développer les fonctions propres de l'équation de Kohn-Sham, on constate que les fonctions de base ne sont pas orthogonales entre elles. En conséquence, le problème de Kohn-Sham n'est pas transformé en un simple problème de matrice de valeurs propres, mais en un problème de valeurs propres généralisé. Cette nouvelle difficulté fait apparaître une matrice dite de recouvrement  $S_{\vec{k}}^{\vec{G}\vec{G}'} = \int \phi_{\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) * \phi_{\vec{G}'}(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{r}$ . Le problème généralisé que l'on doit résoudre peut être écrit sous la forme :

$$\left( H_{\vec{k}}^{\vec{G}\vec{G}'} - \epsilon_{\vec{k},\nu} S_{\vec{k}}^{\vec{G}\vec{G}'} \right) c_{\vec{k},\nu}^{\vec{G}'} = 0 \quad (3.23)$$

Dans cette équation,  $H_{\vec{k}}^{\vec{G}\vec{G}'}$  désigne la matrice de Hamilton de l'équation de Kohn-Sham.

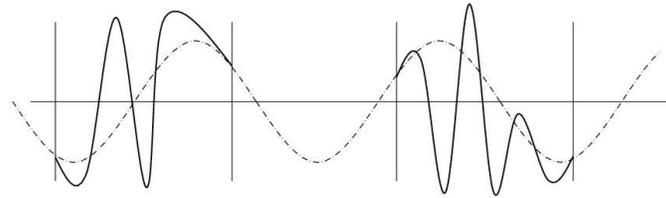


FIG. 3.5 – Fonctions de base de la méthode LAPW.

Les méthodes de structure de bande appliquent une restriction de forme au potentiel. Le vrai potentiel est approximé à l'aide d'un potentiel sphérique à l'intérieur des sphères muffin-tin et d'un potentiel constant dans la région interstitielle entre les sphères.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_{MT(|\vec{r}|)} & , \text{muffin - tin} \\ V_I = const & , \text{région interstitielle} \end{cases} \quad (3.24)$$

Cette approximation qui simplifie la programmation et accélère les vitesses de calcul, conduit à des résultats raisonnables pour les systèmes fermés. Par contre, dans le cas de systèmes tels que les surfaces, c'est à dire des systèmes de basse symétrie, cette approximation devient trop grossière et le niveau de précision atteint n'est alors pas satisfaisant.

Dans le cadre de la méthode FLAPW telle qu'utilisée dans le code FLEUR, aucune restriction n'est faite quant à la forme du potentiel ou à celle de la densité de charge. A l'intérieur des sphères muffin-tin le potentiel et la densité de charge sont décomposés sur la base d'harmoniques sphériques  $K_{\nu}^{\alpha}(\hat{r})$  adaptées à la symétrie du réseau. Dans la région interstitielle, ces mêmes quantités sont exprimées en terme d'ondes planes symétrisées,

encore appelée fonction "star"  $\Phi_S(\vec{r})$ . Le potentiel, tout comme la charge s'écrivent alors

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\nu} V_{\nu}^{\alpha}(r) K_{\nu}^{\alpha}(\hat{r}) & , \quad \alpha^{\text{ème}} \text{muffin} - \text{tin} \\ \sum_S V_S \Phi_S(\vec{r}) & , \quad \text{région interstitielle} \end{cases} \quad (3.25)$$

Cette méthode "full potential" est d'une grande précision et permet de s'affranchir des limitations rencontrées avec la méthode LAPW et évoquées précédemment. Ce gain en précision se fait au prix d'une dépense plus grande au niveau de l'effort de calcul en ce qui concerne la mise en place de l'Hamiltonien et la construction de la densité de charge.

### 3.7 FLAPW et géométrie

La méthode FLAPW telle que décrite jusqu'à maintenant peut être utilisée pour calculer des propriétés de volume. Si l'on veut s'intéresser à des propriétés de surface, il émerge principalement deux questions : (i) comment s'accomoder de la rupture de symétrie de la symétrie translationnelle 3D perpendiculaire à la surface et (ii) comment traiter la région de vide. Le code FLEUR utilisé lors de nos travaux offre deux possibilités. La première est une approche de super-cellule dans laquelle un slab est répété suivant la direction  $z$ , et une région interstitielle étendue, sensée reproduire le vide est insérée entre chaque slab. La seconde consiste à introduire deux régions de vide de part et d'autre du film. Ces régions de vide sont semi-infinies avec des conditions aux limites correctes à la fois en  $+\infty$  et  $-\infty$ . La symétrie 3D est rompue et l'on peut utiliser une vraie symétrie de translation 2D. Ceci veut dire que seuls les vecteurs de Bloch  $\vec{k}_{\parallel}$  de la zone de Brillouin 2D sont utilisés.

Comparé à la méthode LAPW, le jeu de base est modifié et étendu. Le vide forme une troisième région dont les représentations du potentiel, de la densité de charge et des fonctions d'onde sont différentes, c'est à dire qu'une autre forme des fonctions de base est choisie dans la région du vide. Dans le vide, ces fonctions d'onde peuvent être écrites comme le produit d'une fonction  $\tilde{u}(z)$  dépendante en  $z$  et d'une partie dépendante en  $\vec{r}_{\parallel}$ . Puisque le vide possède la périodicité de la cellule unitaire de surface, la partie dépendant de  $\vec{r}_{\parallel}$  consiste simplement en ondes planes 2D parallèles à la surface. La partie dépendante en  $z$ ,  $\tilde{u}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{k}_{\parallel}}(z)$  doit décrire la décroissance des fonctions d'onde dans le vide. Tout comme les fonctions muffin-tin radiales  $u(r)$  qui sont obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension, les fonctions dépendantes en  $z$ ,  $\tilde{u}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{k}_{\parallel}}(z)$  sont obtenues à partir de la solution de l'équation à une dimension :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_{vac}(z) - \epsilon_{vac} + \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}_{\parallel} + \vec{k}_{\parallel})^2 \right\} \tilde{u}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{k}_{\parallel}}(z) = 0 \quad (3.26)$$

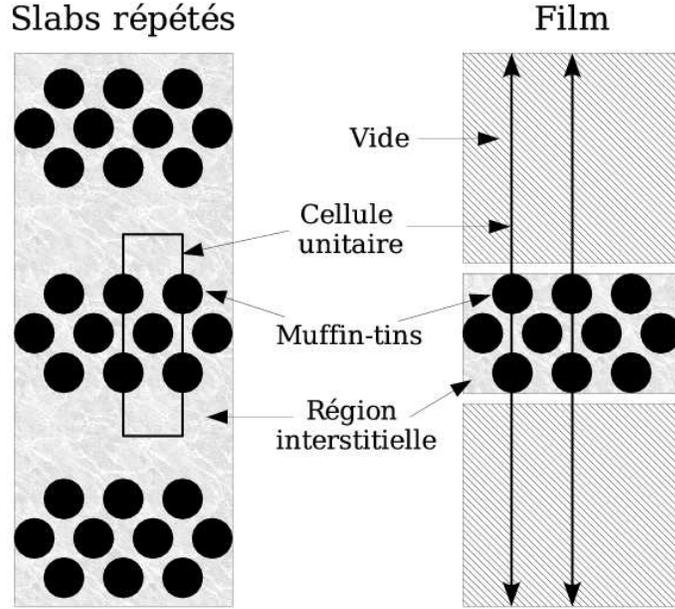


FIG. 3.6 – Représentation des deux géométries susceptibles d’être utilisées dans le code FLEUR. A gauche est représentée la cellule primitive 3D ou super cellule correspondant à la répétition périodique de films suivant la direction  $z$ . A droite est représentée la cellule primitive 2D correspondant à un film unique pris en sandwich entre deux régions de vide.

où  $V_{vac}$  est le potentiel planaire moyen du vide du système. Tout comme les paramètres d’énergie utilisés dans l’équation différentielle (3.20), le paramètre d’énergie  $\epsilon_{vac}$  doit être choisi pour être l’énergie de bande. Puisque cette énergie ne peut être connue à l’avance, la même stratégie de linéarisation que pour les fonctions  $u(r)$  est mise en œuvre.  $\epsilon_{vac}$  est le paramètre d’énergie dans le vide et la fonction  $\tilde{u}(\epsilon_{vac}, z)$  est linéarisée autour de  $\epsilon_{vac}$  :

$$\tilde{u}(\epsilon, z) \sim \tilde{u}(\epsilon_{vac}, z) + \dot{\tilde{u}}(\epsilon_{vac}, z) \times \epsilon, \quad \dot{\tilde{u}} = \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \epsilon} \quad (3.27)$$

$\dot{\tilde{u}}$  est calculé comme la solution d’une équation différentielle obtenue en dérivant l’expression (3.26)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_{vac}(z) - \epsilon_{vac} + \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{G}_{\parallel} + \vec{k}_{\parallel})^2 \right\} \dot{\tilde{u}}_{\vec{G}_{\parallel} \vec{k}_{\parallel}} = \tilde{u}_{\vec{G}_{\parallel} \vec{k}_{\parallel}}(z) \quad (3.28)$$

Ces nouveaux développements mènent alors aux fonctions de bases utilisées dans le

code FLEUR et qui sont de la forme :

$$\phi_{\vec{G}_{\parallel}\vec{G}_{\perp}}(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k}) u_l^{\alpha}(r_{\alpha}) Y_{lm}(\hat{r}_{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k}) \dot{u}_l^{\alpha}(r_{\alpha}) Y_{lm}(\hat{r}_{\alpha})] & , \alpha^{\text{ème}} \text{ MT} \\ e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel})\vec{r}_{\parallel}} \times e^{iG_{\perp}z} & , \text{région interstitielle} \\ [a^{\vec{G}_{\parallel}}(\vec{k}_{\parallel}) \tilde{u}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{k}_{\parallel}}(z) + b^{\vec{G}_{\parallel}}(\vec{k}_{\parallel}) \dot{\tilde{u}}_{\vec{G}_{\parallel}\vec{k}_{\parallel}}(z)] e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel})\vec{r}_{\parallel}} & , \text{vide} \end{cases} \quad (3.29)$$

Les coefficients  $a^{\vec{G}_{\parallel}}(\vec{k}_{\parallel})$  et  $b^{\vec{G}_{\parallel}}(\vec{k}_{\parallel})$  sont déterminés de manière à ce que les fonctions et leurs dérivées premières soient continues au passage de la limite du vide. Du fait de la brisure de la translation de symétrie 3D, les vecteurs d'onde de la région interstitielle sont remplacés par des vecteurs d'onde 2D  $\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel}$  choisis dans la zone de Brillouin et l'espace réciproque 2D et une onde plane dépendant de  $z$  avec un nombre d'onde  $G_{\perp}$ .

# Chapitre 4

## Etude des surfaces de platine et confrontation des méthodes FLAPW et TB

Les résultats qui ont été présentés dans la partie précédente se rapportaient au phénomène de croissance et à l'influence de défauts tels que la pointe STM ou encore des marches monoatomiques sur la diffusion d'adsorbats sur une surface. Comme de nombreuses études expérimentales en témoignent [86, 87, 88, 89, 64, 90, 14], les surfaces vicinales de platine et d'or sont souvent utilisées comme substrat servant à la croissance de fils, de plots quantiques ou de monocouche d'espèces présentant des propriétés particulières (magnétisme..). Il est donc crucial, pour pouvoir étudier les propriétés de l'adsorbat de bien connaître et décrire dans un premier temps les propriétés du substrat ou de la surface. De nombreux calculs FLAPW ont été menés sur les métaux de transition  $3d$  et  $4d$  [91]. En revanche très peu d'études, réalisées à l'aide de cette méthode ont porté sur les éléments appartenant à la série  $5d$ . L'objet de ce chapitre est donc l'étude par méthode FLAPW des surfaces de platine. De plus, il nous a semblé intéressant de confronter nos résultats *ab initio* aux résultats obtenus par une méthode moins lourde à mettre en œuvre d'un point de vue informatique : la méthode de liaisons fortes. C'est pourquoi dans la première section de ce chapitre nous rappelons brièvement les fondements théoriques de cette approche.

## 4.1 Le modèle des liaisons fortes

L'approximation des liaisons fortes est basée sur l'idée que le potentiel effectif ressenti par les électrons est très proche de la superposition des potentiels des atomes neutres [92] :

$$V_{eff} = \sum_i V_i \quad (4.1)$$

où  $V_i$  est le potentiel de l'atome centré au site  $i$ . L'Hamiltonien à un électron s'écrit donc :

$$H = T + \sum_i V_i \quad (4.2)$$

où  $T$  est le terme d'énergie cinétique.

Nous présentons d'abord un modèle de liaisons fortes développé dans une base orthonormée [95], puis les équations correspondant à une extension dans une base non orthogonale [96].

### 4.1.1 Description de la base orthogonale

L'hypothèse de base des liaisons fortes consiste à exprimer toutes les fonctions d'ondes propres du système,  $|\Psi_n\rangle$  d'énergie  $E_n$ , comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques,  $\Phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i)$ , où  $i$  est l'indice du site atomique et  $\lambda$  numérote les diverses orbitales atomiques centrées sur le même site. Pour les métaux de transition, les électrons  $s$  et  $p$  délocalisés jouent un rôle non négligeable dans l'énergie de cohésion des métaux situés à la fin des séries (cas du platine). Dans la base d'orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  les fonctions d'onde s'écrivent [93] :

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_i \sum_\lambda C_{i,\lambda}^{(n)} \Phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (4.3)$$

Cette même équation peut être encore écrite, en désignant  $\Phi_\lambda(\vec{r} - \vec{R}_i)$  par  $|i\lambda\rangle$  :

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{i,\lambda} C_{i,\lambda}^{(n)} |i\lambda\rangle \quad (4.4)$$

La bande  $s$  est non dégénérée, la bande  $p$  est dégénérée trois fois et la bande  $d$  est dégénérée cinq fois. Chaque état orbital peut être occupé par deux électrons de spins opposés si le système n'est pas magnétique. Les parties angulaires des fonctions d'onde,  $|i\lambda\rangle$ , ont pour symétries respectives,  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ . Si nous supposons que la base est orthonormée, alors nous écrivons que :

$$\int d^3\vec{r} \Phi_\lambda^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \Phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) = \langle i\lambda | j\mu \rangle = \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} \quad (4.5)$$

### 4.1.2 Eléments de matrice de l'Hamiltonien

Dans la base des orbitales atomiques orthonormée et supposée complète, les éléments de matrice de l'Hamiltonien peuvent s'écrire :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | T + \sum_k V_k | j\mu \rangle = \langle i\lambda | T + V_j | j\mu \rangle + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle \quad (4.6)$$

Chaque orbitale atomique obéit à l'équation de Schrödinger pour un atome isolé. Dans la mesure où  $V_j$  est assimilable au potentiel d'un atome libre, on a :

$$(T + V_j) | j\mu \rangle = \varepsilon_{j\mu}^o | j\mu \rangle \quad (4.7)$$

où  $\varepsilon_{j\mu}^o$  est le niveau atomique correspondant à l'orbitale  $| j\mu \rangle$ . Ceci permet d'écrire (4.6) sous la forme :

$$\begin{aligned} H_{ij}^{\lambda\mu} &= \varepsilon_{j\mu}^o \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \sum_{k \neq j} \langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle \\ &= \varepsilon_{j\mu}^o \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq i} V_k | i\mu \rangle \delta_{ij} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle (1 - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (4.8)$$

On remarque que l'Hamiltonien des liaisons fortes contient des termes intra-atomiques et des termes inter-atomiques.

#### Eléments intra-atomiques : niveaux $s$ , $p$ et $d$

Partant de l'équation (4.8), on peut isoler les termes intra-atomiques qui sont de la forme suivante :

$$H_{ii}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{i\lambda}^o \delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda | \sum_{k \neq i} V_k | i\mu \rangle \quad (4.9)$$

Le second terme de droite est connu sous le nom d'intégrales de champ cristallin. Elles dépendent de l'environnement local de l'atome  $i$  et modifient la position moyenne des niveaux. Les termes  $\lambda = \mu$  ont pour effet d'abaisser légèrement le niveau atomique. Ces intégrales de champ cristallin sont habituellement négligées. Le modèle des liaisons fortes  $spd$  fait intervenir trois types d'orbitales atomiques pour décrire un système. De ce fait, on a trois types de niveaux atomiques  $\varepsilon_{i\lambda}^o$  de l'atome pour l'orbitale  $\lambda$  :  $\varepsilon_{is}^o$ ,  $\varepsilon_{ip}^o$  et  $\varepsilon_{id}^o$ . Ces paramètres dépendent de l'environnement atomique.

#### Eléments de matrice inter-atomiques : intégrales de saut de Slater-Koster

Toujours d'après l'expression (4.6), on peut isoler cette fois les termes inter-atomiques qui sont de la forme :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \sum_{k \neq j} V_k | j\mu \rangle \quad (4.10)$$

Il apparait donc dans l'Hamiltonien de liaisons fortes des éléments de matrice  $\langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle$  ( $k \neq j$  et  $i \neq j$ ). Ces termes comprennent des intégrales à deux centres ( $k = i$ ) et des intégrales à trois centres. Les intégrales à trois centres sont faibles à cause de la décroissance rapide du potentiel et des fonctions d'onde, donc elles sont généralement négligées. Parmi les éléments  $\langle i\lambda | V_k | j\mu \rangle$ , on ne conserve que les termes où  $k = i \neq j$ . Ceux-ci sont appelés intégrales de saut ou de transfert et sont définis par :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | V_i | j\mu \rangle \quad (4.11)$$

Les intégrales de saut représentent l'interaction énergétique entre deux orbitales centrées sur les sites  $i$  et  $j$ . Elles sont responsables de la formation d'une bande d'énergie à partir des niveaux atomiques discrets, et permettent aux électrons de sauter de site en site dans le solide. Elles sont fonction des cosinus directeurs  $(l, m, n)$  du vecteur  $\vec{R}_{ij}$  et de son module  $R_{ij}$  et sont définies pour un couple  $ij$  donné comme les éléments d'une matrice de dimension  $(9 \times 9)$  :

$$[\mathbb{B}]^{\lambda\mu}(R_{ij}, l, m, n) = \beta^{\lambda\mu}(\vec{R}_{ij}) = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (4.12)$$

Quand la liaison  $ij$  est dirigée selon l'axe  $0z$ , les intégrales de saut prennent une forme simple, dépendant d'un nombre restreint de paramètres, appelés les paramètres de Slater-Koster [94], qui ne sont fonction que de la distance inter-atomique  $R_{ij}$ . Dans le modèle *spd*, ces paramètres sont au nombre de dix :  $ss\sigma$ ,  $sp\sigma$ ,  $sd\sigma$ ,  $pp\sigma$ ,  $pp\pi$ ,  $pd\sigma$ ,  $pd\pi$ ,  $dd\sigma$ ,  $dd\pi$  et  $dd\delta$ . Il sont représentés sur la figure (4.1).

### 4.1.3 Résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger permet d'accéder aux états propres et aux énergies propres du système :

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (4.13)$$

Dans la base des orbitales  $|i\lambda\rangle$  (équation (4.4)), cette même équation peut être mise sous la forme :

$$\sum_{j\mu} H_{ij}^{\lambda\mu} C_{j\mu}^{(n)} = E_n \sum_{j\mu} C_{j\mu}^{(n)} \quad (4.14)$$

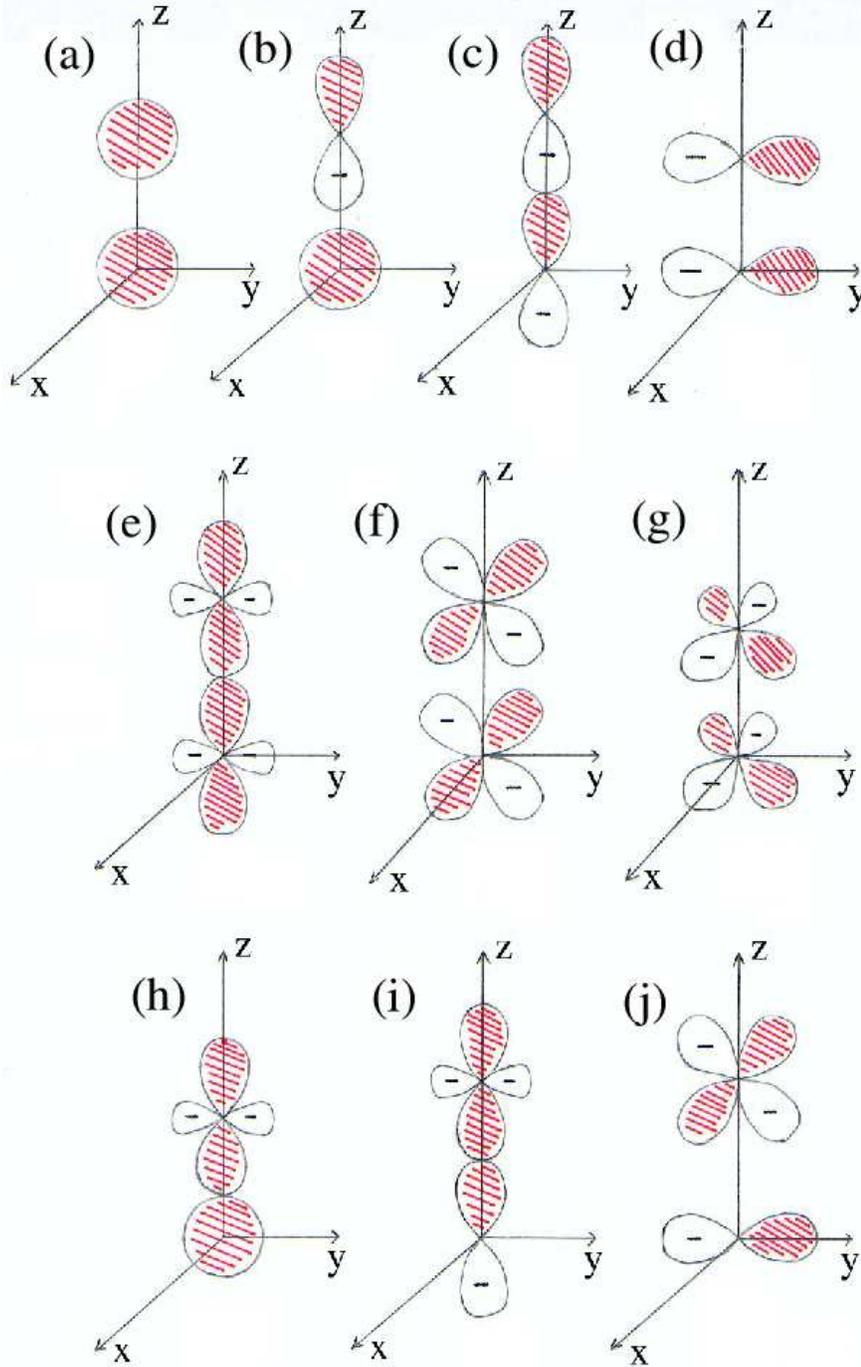


FIG. 4.1 – Représentation des intégrales de saut. Les notations de (a) à (j) désignent respectivement les intégrales  $ss\sigma$ ,  $sp\sigma$ ,  $pp\sigma$ ,  $pp\pi$ ,  $dd\sigma$ ,  $dd\pi$ ,  $dd\delta$ ,  $sd\sigma$ ,  $pd\sigma$  et  $pd\pi$ .

On obtient un problème de valeurs propres et de vecteurs propres, qui peut être écrit

sous la forme matricielle :

$$\mathbb{H}\mathbb{C}^{(n)} = E_n\mathbb{C}^{(n)} \quad (4.15)$$

où  $\mathbb{H}$  est une matrice de taille  $(9 \times 9)$ , qui tient compte des hybridations entre les différentes orbitales atomiques  $s$ ,  $p$  et  $d$ .

#### 4.1.4 Energie totale

La méthode des liaisons fortes constitue le formalisme le plus simple pour décrire le comportement des électrons dans le cadre de la mécanique quantique. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité présentée précédemment, l'énergie totale est donnée par [71, 73] :

$$E[n(\vec{r})] = \sum_n E_n + F[n(\vec{r})] \quad (4.16)$$

où  $E[n(\vec{r})]$  est l'énergie totale et  $E_n$  les niveaux d'énergie occupés du système et  $n(\vec{r})$  la densité électronique. La fonctionnelle  $F[n(\vec{r})]$  contient les contributions à l'énergie qui proviennent de l'interaction de Coulomb électron-électron, des interactions d'échange et corrélation et enfin de l'interaction ion-ion. Les méthodes de liaisons fortes permettent de déterminer uniquement le premier terme de l'équation (4.16) et le deuxième terme doit être traité par un autre moyen. La procédure proposée par Cohen *et al* [98] consiste à déplacer tous les niveaux de façon que l'énergie totale soit égale à la somme des niveaux occupés :

$$E[n(\vec{r})] = \sum_n E'_n \quad (4.17)$$

où  $E'_n = E_n + \frac{F[n(\vec{r})]}{N_e}$  est le niveau qui a été déplacé et  $N_e$  est le nombre d'électrons du système.

La résolution de l'Hamiltonien conduit au spectre énergétique  $E'_n$  des électrons de valence du cristal et détermine l'énergie totale.

#### 4.1.5 Généralisation au cas non orthogonal

Dans la plupart des calculs, on peut considérer que la base est orthonormée. Mais pour les métaux appartenant à la fin des séries, il faut garder à l'esprit que les électrons  $sp$  contribuent de façon significative à l'énergie totale. Pour les métaux nobles dont la bande  $d$  est quasi pleine, cette contribution devient largement dominante. Il convient d'améliorer la description des électrons  $sp$  en tenant compte du recouvrement de ces orbitales. Dans

une base non orthogonale, l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques  $|i\lambda\rangle$  et  $|j\mu\rangle$  est justement définie par :

$$S_{ij}^{\lambda\mu} = \int d^3\vec{r} \Phi_\lambda^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \Phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}_j) = \langle i\lambda | j\mu \rangle \neq \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} \quad (4.18)$$

La matrice  $S$  est symétrique et la valeur des éléments diagonaux ( $i = j, \lambda = \mu$ ), est égale à 1, les orbitales atomiques étant orthonormées sur le même site ( $S_{ii}^{\lambda\mu} = 0$  si  $\lambda \neq \mu$ ).

Il est facile de montrer que, comme les intégrales de saut  $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ , les intégrales de recouvrement  $S_{ij}^{\lambda\mu}$  sont déterminées suivant  $Oz$  par une matrice  $\mathbb{S}$  similaire à  $\mathbb{B}$  en remplaçant les paramètres de Slater-Koster ( $ss\sigma, \dots$ ) par les intégrales de recouvrement correspondantes ( $ss\sigma', \dots$ ).

De plus, le problème de valeurs propres et de vecteurs propres généralisé peut alors être écrit sous la forme matricielle :

$$\mathbb{H}\mathbb{C}^{(n)} = E_n \mathbb{S}\mathbb{C}^{(n)} \quad (4.19)$$

Il existe plusieurs méthodes mathématiques pour résoudre ce problème. On peut par exemple adopter la méthode de Cholesky qui consiste à écrire la matrice de recouvrement d'une manière unique :  $\mathbb{S} = \mathbb{T}^+ \mathbb{T}$ , où  $\mathbb{T}$  est une matrice triangulaire supérieure avec des éléments diagonaux réels et positifs et  $\mathbb{T}^+$  est la matrice transposée et conjuguée de  $\mathbb{T}$ . L'idée consiste à définir le vecteur  $\mathbb{C}' = \mathbb{T}\mathbb{C}$  et la matrice  $\mathbb{H}' = (\mathbb{T}^+)^{-1} \mathbb{H} \mathbb{T}^{-1}$  qui transforment le problème des valeurs propres généralisé en un problème de valeurs propres simple :

$$\mathbb{H}'\mathbb{C}'^{(n)} = E_n \mathbb{C}'^{(n)} \quad (4.20)$$

### 4.1.6 Les paramètres et leurs lois de variation

Le modèle de liaisons fortes *spd* présenté ici fait intervenir trois types d'orbitales atomiques pour décrire un système. Les paramètres intra-atomiques sont donc au nombre de trois :  $\varepsilon_s^o, \varepsilon_p^o$  et  $\varepsilon_d^o$ . Ces derniers sont considérés comme des fonctions de l'environnement atomique local. Cette dépendance de l'environnement est déterminé par l'introduction d'une densité associée à l'atome  $i$  [95, 96] :

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \exp[-p(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1)] f_c(R_{ij}) \quad (4.21)$$

où  $R_0$  est la distance entre premiers voisins à l'équilibre et  $f_c(R_{ij})$  est donnée par :

$$f_c(R_{ij}) = [1 + \exp(\frac{R_{ij} - R_c}{\Delta})]^{-1} \quad (4.22)$$

$R_c$  et  $\Delta$  déterminent respectivement la distance de coupure et sa raideur et on pose :

$$\varepsilon_{i\lambda}^o = a_\lambda + b_\lambda \rho_i^{\frac{2}{3}} + c_\lambda \rho_i^{\frac{4}{3}} + d_\lambda \rho_i^2 \quad (4.23)$$

avec  $\lambda = s, p, d$

On voit donc dans cette approche, que  $\varepsilon_{i\lambda}^o$  dépend de la coordinance du site et des distances inter-atomiques correspondantes.

Les 10 intégrales de saut, ainsi que les 10 intégrales de recouvrement varient avec la distance selon la loi suivante [96, 97] :

$$P_\gamma(R) = (e_\gamma + f_\gamma R) e^{-g_\gamma^2 R^2} f_c(R) \quad (4.24)$$

où  $\gamma$  est le type d'interaction ( $ss\sigma, \dots, ss\sigma', \dots$ ),  $R$  est la distance entre les atomes et  $f_c(R)$  la fonction de coupure donnée par l'équation (4.22). Il faut donc ajuster trois paramètres  $e_\gamma, f_\gamma, g_\gamma$  qui sont différents pour chaque type d'interaction.

Le modèle des liaisons fortes dans une base non orthogonale comporte 73 paramètres qui sont déterminés par un ajustement, à l'aide de la méthode de moindres carrés, à des calculs de structure de bande et d'énergie totale de premier principe pour plusieurs structures périodiques avec différents paramètres de réseau. Il faut noter cependant que ces paramètres sont obtenus à partir de systèmes dans lesquels tous les atomes sont géométriquement équivalents. Lorsque ce n'est pas le cas, par exemple en présence d'une surface, il faut tenir compte de la redistribution des charges en surface qui correspond à un déplacement  $\delta V_i$  des niveaux. Dans le cas d'une base non-orthogonale, pour déplacer tous les niveaux de  $\delta V_0$ , il faut alors ajouter à l'Hamiltonien la perturbation suivante [99]

$$\delta V_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \delta V | j\mu \rangle = \delta V_0 S_{ij}^{\lambda\mu} \quad (4.25)$$

La généralisation de cette formule dans le cas d'un système inhomogène est [99] :

$$\delta V_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \delta V | j\mu \rangle = \frac{1}{2} (\delta V_i + \delta V_j) S_{ij}^{\lambda\mu} \quad (4.26)$$

Pour assurer la neutralité de la charge on modifie  $\delta V_i$  de façon autocohérente, c'est à dire jusqu'à ce que la charge  $N_i$  soit égale à la charge de valence  $N_v$  par atome.

Compte tenu des déplacements  $\delta V_i$  (modifications des interactions électron-électron), il faut penser à soustraire les termes de double comptage [93] pour déterminer l'énergie totale qui est alors donnée par :

$$E_{tot} = \sum_{nocc} E'_n - N_v \sum_i \delta V_i - \frac{1}{2} \sum_i \delta V_i \delta N_i \quad (4.27)$$

où  $\delta V_i$  est défini comme dans la référence [97] suivant la relation :

$$\delta V_i = U \delta N_i \quad (4.28)$$

## 4.2 Structure électronique des surfaces de bas indices

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre du volume afin de partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de diverses expériences. La figure (4.2) illustre la recherche du volume d'équilibre de la maille élémentaire du platine pour deux types de potentiels d'échange et de corrélation considérés : le potentiel LDA de Von Barth et Hedin [74] et le potentiel GGA de Perdew et Wang [100].



FIG. 4.2 – Détermination des paramètres de maille LDA et GGA. En noir, les points correspondant aux calculs FLAPW et en rouge le lissage quadratique de ces résultats.

Cette figure représente l'évolution de l'énergie électronique (ici en Hartree) avec le volume de la cellule unitaire. Nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un volume donné qui correspond au paramètre de maille optimisé. La LDA nous permet de déterminer un paramètre de maille  $a_0$  de 3.89 Å et un module de compression  $B_0$  ( $\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ ) égal à 3.14 Mbar, tandis que les calculs GGA donnent 3.98 Å pour  $a_0$  et 2.59 Mbar pour  $B_0$ . Les valeurs du paramètre de maille sont toutes deux en bon accord avec les résultats expérimentaux qui donnent  $a_0$  égal à 3.92 Å [70], avec toutefois une meilleure description dans le cas de la LDA puisque l'écart relatif (-0.43%) est plus faible que pour la GGA (+1.71%). Comme c'est le cas pour beaucoup d'autres études *ab initio*, nous vérifions donc ici que l'approximation LDA offre une meilleure description du paramètre de maille que l'approximation GGA [101, 102, 103, 104]. En ce qui concerne le module de compression, la tendance est inversée puisque cette fois la valeur GGA (-6.8%) est inférieure, tandis que la valeur LDA (+12.9%) est supérieure à la valeur expérimentale de 2.78 Mbar.

Les calculs qui vont être présentés ont principalement été effectués avec la LDA et le paramètre de maille correspondant. Toutefois, pour certains calculs, la GGA a parfois été réutilisée. Dans ce cas, il sera précisé que les calculs ont été effectués en GGA.

### 4.2.1 paramètres de calcul

Les surfaces de platine (111), (100) et (110) sont modélisées par des films de 13, 15 et 19 plans atomiques respectivement. Le rayon muffin-tin du platine a été choisi égal à 2.3 a.u (1.219 Å) de façon à ce qu'il n'y ait aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Les résultats d'énergie électronique totale ont été obtenus en utilisant des fonctions de base dont la valeur maximale en vecteur d'onde est  $k_{max}=4$  a.u. Ce qui revient à considérer  $\approx 130$  fonctions de base par atome. A l'intérieur de la zone irréductible de brillouin, les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres ont été calculés en utilisant un échantillonnage de Monkhorst-Pack [105] des points  $\vec{k}$ . La détermination du paramètre de maille présentée précédemment a nécessité 216 points  $\vec{k}$  dans la zone irréductible de brillouin. Afin de garder une densité équivalente de points  $\vec{k}_{\parallel}$  dans les zones de brillouin 2D, nous avons utilisé 57 points  $\vec{k}_{\parallel}$  dans 1/6 de la zone de brillouin pour la face (111), 36  $\vec{k}_{\parallel}$  dans 1/8 de la zone de brillouin pour la face (100) et 48  $\vec{k}_{\parallel}$  dans 1/4 de la zone de brillouin pour la face (110). Les résultats de liaisons fortes qui vont être présentés dans cette partie ont été obtenus en utilisant 135,136 et 256 points  $\vec{k}_{\parallel}$  spéciaux de Cunningham [106] dans les zones irréductibles de brillouin des faces (111), (100) et (110) respectivement.

### 4.2.2 Structures de bande et densités d'états des surfaces non relaxées

Dans un premier temps, il est plus rapide et aisé de considérer des surfaces non relaxées. La figure (4.3) présente les structures de bande LDA des trois faces planes les plus courantes ; à savoir de la plus dense à la moins dense : la face(111), la face (100) et la face (110).

La figure (4.4) superpose la structure de bande LDA de la face (111) que nous avons calculée à l'aide du code FLAPW à celle calculée par C. Barreteau et ses collaborateurs qui ont utilisé une méthode de calcul de liaisons fortes *spd* non orthogonale (méthode décrite dans la section précédente). L'accord entre les deux types de résultats est quasiment parfait jusqu'à 5 eV au dessus du haut de la bande *d*, tant concernant la structure de bande projetée que pour les courbes de dispersion des états de surface présents dans les gaps.

Une autre quantité intéressante décrivant la structure électronique de surface est la densité d'état locale sur les atomes appartenant aux différentes couches atomiques. C'est ce qui apparaît cette fois sur la figure (4.5) qui présente les densités d'états locales  $n_i(E)$  pour deux sites différents de chacune des trois faces citées précédemment. De nouveau,

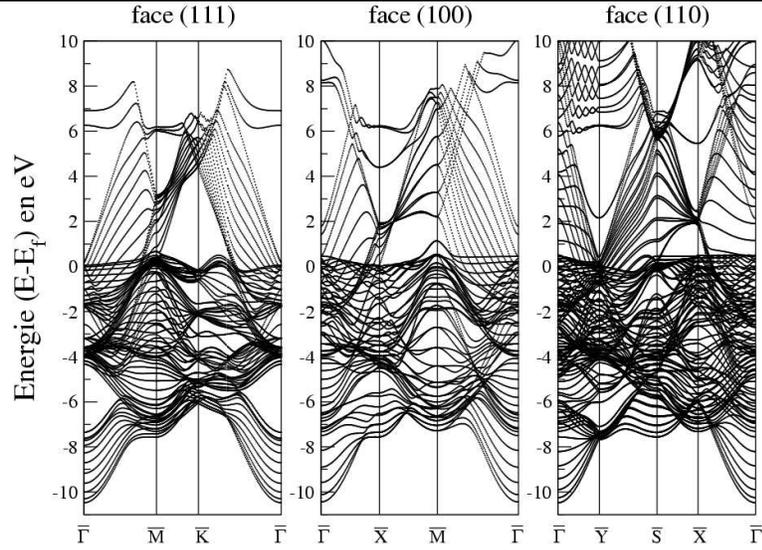


FIG. 4.3 – Structure de bande des 3 faces plates

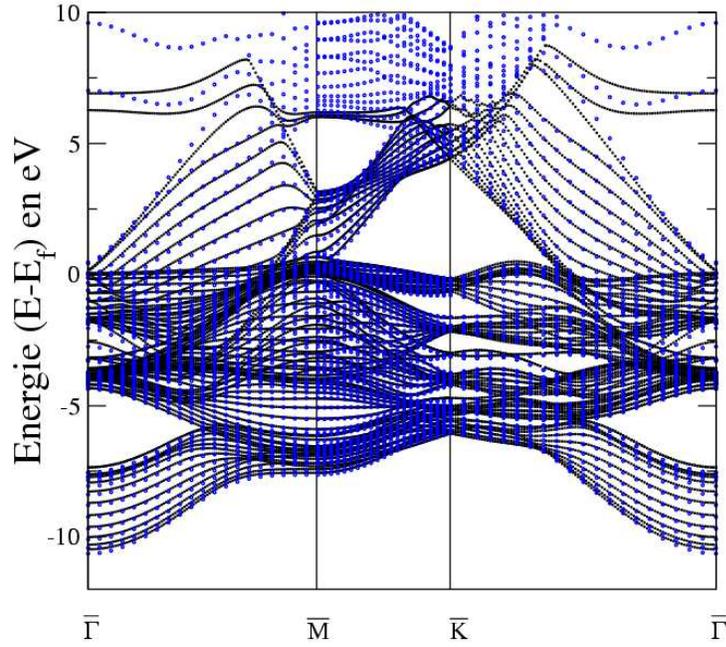


FIG. 4.4 – Comparaison des structures de bande FLAPW (en noir) et TB (en bleu) de la face(111). L'accord est parfait jusqu'à 5eV au dessus du haut de la bande  $d$ .

nos résultats sont comparés à ceux obtenus avec la méthode TB. Cette comparaison a nécessité la renormalisation des densités d'états locale de la manière suivante :

$$n_{iTB}(E_j) = \frac{\int n_{iflapw}(E)}{\int n_{iTB}(E)} \times n_{iTB}(E_j) \quad (4.29)$$

où  $\int n_{i\text{flapw}}(E)$  et  $\int n_{i\text{TB}}(E)$  sont les densités d'états locales intégrées sur le même intervalle d'énergie respectivement avec la méthode FLAPW et la méthode de liaisons fortes. Les LDOS obtenues par ces deux types de calculs présentent des allures très similaires.

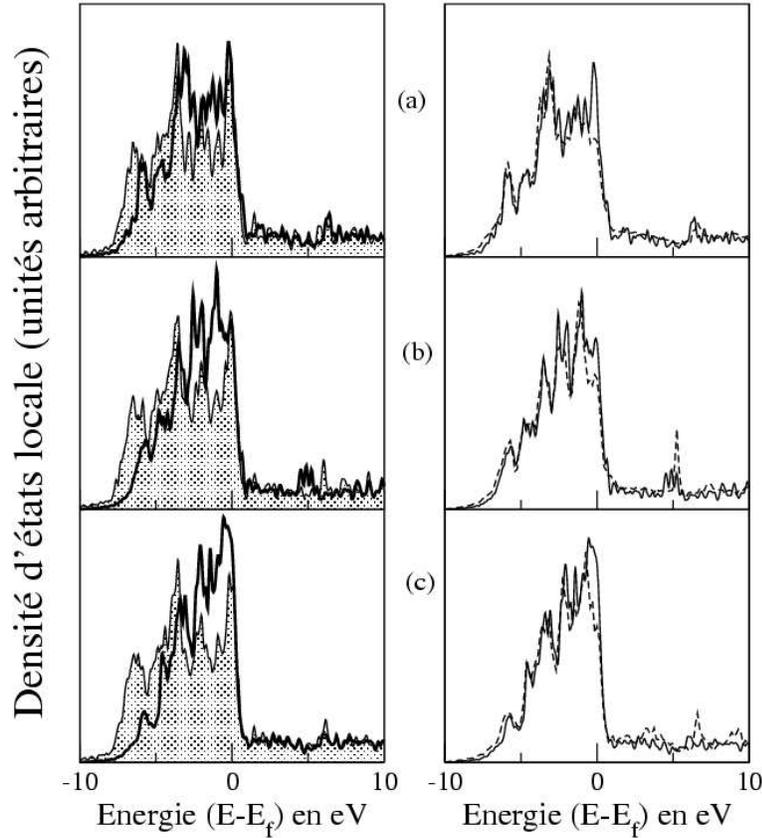


FIG. 4.5 – Densités d'états locales pour les atomes des faces (111)(a), (100)(b) et (110)(c). Les figures de gauche donnent pour chacune des faces les LDOS calculées en FLAPW de l'atome de la couche centrale (aire grisée) ainsi que de l'atome de surface (tracé noir). Les figures de droite permettent de comparer les LDOS des atomes de surface calculées en FLAPW (trait plein) avec celles calculées en liaisons fortes (pointillés).

Dans les deux cas, le rétrécissement de la densité locale au niveau des atomes de surface peut être observé. Cependant, les amplitudes des densités d'états locales sont légèrement différentes au niveau de Fermi.

Pour chaque méthode, la densité locale correspondant à un atome est définie en prenant comme point de départ la densité d'états locale  $n(\vec{r}, E)$  au point  $\vec{r}$  :

$$n(\vec{r}, E) = \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n) \quad (4.30)$$

où  $\psi_n(\vec{r})$  et  $E_n$  sont les fonctions propres et les valeurs propres respectivement. Selon la méthode FLAPW, la densité d'état locale au site  $i$  est définie comme l'intégrale de  $n(\vec{r}, E)$

sur la sphère muffin-tin  $S_i$  centrée sur le site  $i$ , c'est-à-dire :

$$n_i(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \int_{S_i} |\psi_n(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (4.31)$$

Dans le cadre de l'approche en liaisons fortes, nous avons vu que  $\psi_n(\vec{r})$  est écrite comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $|i\lambda\rangle$  où interviennent les coefficients  $c_{i\lambda}(E_n)$ . La densité d'états totale est obtenue par intégration de l'équation (4.30) sur tout l'espace. Cette intégration peut également s'écrire sous la forme :

$$n(E) = \sum_i n_i(E) \quad (4.32)$$

où la densité d'états locale  $n_i(E)$  est donnée par :

$$n_i(E) = \sum_{n,j,\lambda,\mu} c_{i\lambda}^*(E_n) c_{j\mu}(E_n) S_{ij}^{\lambda\mu} \delta(E - E_n) \quad (4.33)$$

Cette brève analyse explique les légères différences observées au niveau de Fermi. En effet, les densités d'états locales sont dominées par la large contribution des électrons  $d$  et devraient être similaires lorsque ces derniers sont complètement contenus à l'intérieur des sphères  $S_i$ . Or d'après le tableau (4.1), environ 80% des électrons  $d$  se trouvent à l'intérieur des sphères  $S_i$ ; c'est la raison de la forte similitude des densités d'état locales obtenues par les deux techniques de calcul. Cependant, les fonctions d'onde  $d$ , à proximité du niveau de Fermi possèdent un caractère anti-liant et par conséquent s'étendent moins en dehors de  $S_i$ . Ceci explique qualitativement les différences observées près du niveau de Fermi. Ce dernier argument a pu être vérifié aisément par la comparaison des densités d'états de volume obtenues à l'aide de chacune des deux méthodes. En effet, sur la figure (4.6), on peut constater que l'accord entre ces deux grandeurs physiques est très bon.

Afin de creuser un peu plus avant la comparaison entre les deux techniques de calcul (FLAPW et liaisons fortes), nous pouvons analyser la distribution des charges entre les sphères muffin-tin (SMT) de la méthode FLAPW et dans les orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  de la base de liaisons fortes. Dans le tableau (4.1) est présenté le nombre d'électrons présents dans chaque orbitale, et ce pour trois types d'atomes : un atome appartenant à la surface noté (S), un atome appartenant à la couche atomique dite de sous-surface noté (S-1) et enfin un atome dit de volume noté (C). L'analyse des données rassemblées dans ce tableau montre que les électrons  $d$  sont fortement localisés dans les SMT, comme il a été mentionné précédemment, tandis que les électrons  $s$  et  $p$  sont équitablement répartis entre les SMT et le volume restant (région interstitielle). De plus, il est intéressant de noter que pour les atomes de surfaces et ce pour chacune des trois faces considérées, nous observons une

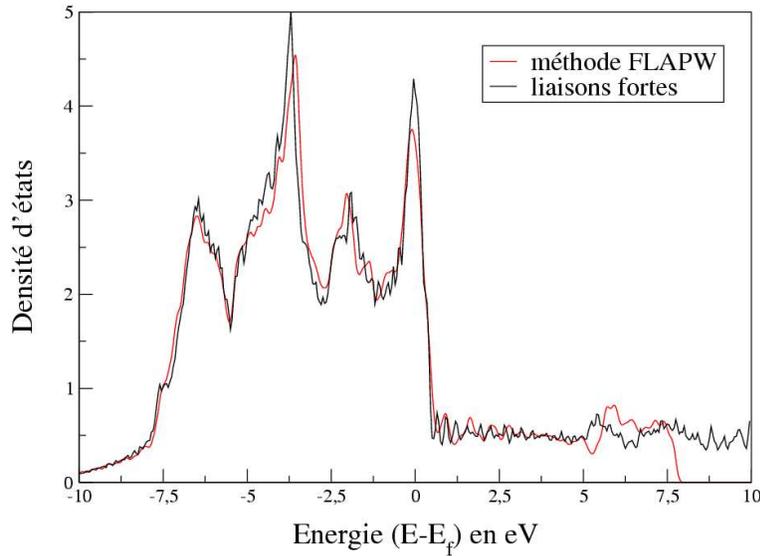


FIG. 4.6 – Comparaison des densités d'état de la maille unitaire en volume.

diminution globale de la charge totale dans les SMT, ce phénomène étant principalement dû à la diminution de la population en électrons  $p$ .

### 4.2.3 Travail de sortie

L'utilisation du code FLEUR permet de calculer également le travail de sortie  $W$  des électrons à 0 K pour chacune des trois faces orientées. Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau (4.2). Les travaux de sortie des faces (111) et (100) sont quasiment identiques. Il est vrai que ces deux faces sont les plus denses parmi les trois que nous considérons ici, cependant nous ne saurions dire si cette similitude est réaliste ou non. D'après les valeurs listées dans le tableau, les travaux de sortie des faces de platine considérées obéissent à la relation :

$$W_{(111)} > W_{(100)} > W_{(110)} \quad (4.34)$$

Ces inégalités peuvent être expliquées sur la base de considérations géométriques. De manière générale, nous nous attendons à ce que le travail de sortie diminue tandis que la surface devient plus rugueuse ceci étant lié à l'adoucissement de la densité électronique en surface. Et comme dans le cas de la plupart des métaux, nous vérifions ici que cet argument s'applique bien également aux surfaces de platine. Pour finir, comparées aux valeurs de Skriver *et al.* issues de la ref. [107], les valeurs que nous obtenons sont plus proches des résultats expérimentaux puisqu'il est bien connu que le travail de sortie diminue légèrement

Orientation	Atome	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	Total		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	Total
FLAPW						TB				
(111)	Pt(C)	0.379	0.282	7.136	7.845		0.696	0.679	8.605	9.978
	Pt(S-1)	0.374	0.277	7.135	7.835		0.694	0.664	8.629	9.987
	Pt(S)	0.385	0.218	7.133	7.770		0.795	0.622	8.684	10.101
(100)	Pt(C)	0.379	0.281	7.135	7.844		0.696	0.678	8.600	9.975
	Pt(S-1)	0.376	0.277	7.125	7.827		0.701	0.675	8.602	9.978
	Pt(S)	0.376	0.189	7.162	7.758		0.797	0.560	8.776	10.136
(110)	Pt(C)	0.379	0.282	7.133	7.843		0.696	0.677	8.602	9.975
	Pt(S-1)	0.377	0.263	7.109	7.794		0.727	0.689	8.592	10.008
	Pt(S)	0.365	0.164	7.198	7.752		0.784	0.503	8.869	10.156

TAB. 4.1 – Charge électronique à caractère *s*, *p* et *d* dans les sphères muffin-tin ou projetée sur les orbitales atomiques (méthode de liaison forte *spd*). Les atomes de surface, première sous-surface et centraux sont désignés par S, S-1 et C, respectivement.

lorsque la température augmente. Il est également important de garder en mémoire que la surface (110) présente une reconstruction de type (1×2) et que la face (100) est dite métastable et peut subir diverses reconstructions, la plus courante étant la (1×5). Ces reconstructions pourraient modifier les valeurs des travaux de sortie, et par conséquent il faut sur ce point rester prudent quant à la comparaison théorie/expérience.

Orientation	FLAPW-LDA	Autres	Exp.
(111)	6.53	6.74 <sup>a</sup> ; 6.12 <sup>b</sup>	
(100)	6.52	6.97 <sup>a</sup>	5.77-6.10 <sup>c</sup>
(110)	6.19		

TAB. 4.2 – Travaux de sortie (en eV) des surfaces plates. <sup>a</sup> Ref. [107] <sup>b</sup> Ref. [108] <sup>c</sup> Refs. [109, 110, 111, 112].

## 4.3 Energie de surface des faces de bas indices du platine

### 4.3.1 Définition de l'énergie de surface et détermination théorique.

L'énergie de surface représente une propriété sensible des matériaux. Elle est la conséquence de la rupture de liaisons qui a lieu lors de sa création. En effet, la séparation en deux parties d'un matériau quelconque consomme de l'énergie. En conséquence, l'énergie de surface est définie comme l'énergie (par atome de surface ou encore par unité de surface) nécessaire pour partager un cristal infini en deux cristaux semi-infinis délimités par un plan cristallographique d'orientation donnée (cf. figure (4.7)).

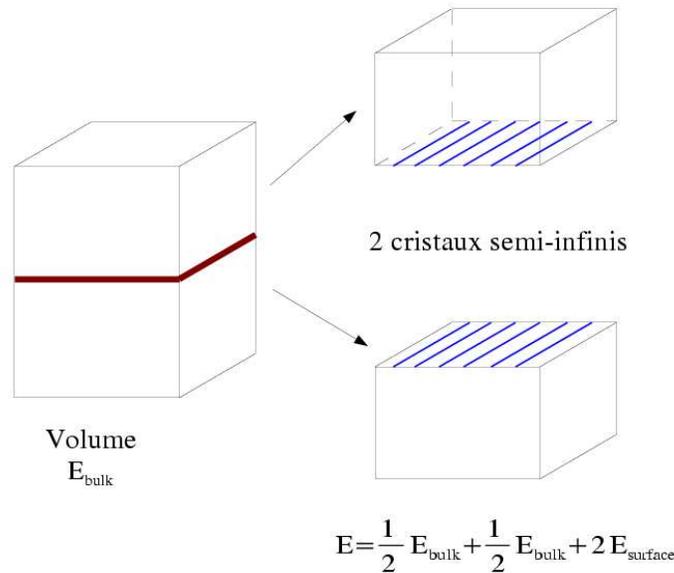


FIG. 4.7 – Définition de l'énergie de surface.  $E_{\text{bulk}}$  désigne l'énergie associée à un système volumique ne présentant pas de surface.  $E_{\text{surf}}$  désigne l'énergie associée à la formation des surfaces.

Si nous raisonnons en terme de film comportant un nombre  $n$  de couches atomiques d'orientation  $(hkl)$ , l'énergie  $E_{hkl}(n)$  de ce film est alors donnée par :

$$E_{hkl}(n) = 2E_S(hkl) + nE_{vol} \quad (4.35)$$

où  $E_S(hkl)$  est l'énergie de surface par atome de surface et  $E_{vol}$  est l'énergie par atome de volume. Partant de cette équation et du raisonnement illustré par la figure (4.7), il existe alors deux procédés permettant de retrouver la valeur de l'énergie de surface  $E_S$  :

• à partir de calculs à 3 dimensions et en film unique, nous avons accès aux énergies  $E_{vol}$  et  $E_{hkl}(n)$ . Nous pouvons alors utiliser la relation suivante :

$$E_S(hkl) = \frac{1}{2}(E_{hkl}(n) - nE_{vol}) \quad (4.36)$$

• à partir des énergies de deux films d'épaisseurs différentes comportant  $n_1$  et  $n_2$  couches atomiques respectivement, il devient aisé d'utiliser la formule :

$$E_S(hkl) = \frac{n_2 E_{hkl}(n_1) - n_1 E_{hkl}(n_2)}{2(n_2 - n_1)} \quad (4.37)$$

### 4.3.2 Comparaison des méthodes.

Dans un premier temps, nous avons décidé de vérifier que chacune des deux techniques évoquées précédemment conduisait au même résultat. Sur la base des résultats obtenus par les calculs de liaisons fortes effectués par C. Barretau sur la face (100) du platine et présentés sur la figure (4.8) il semble que l'équation (4.36) soit la plus adéquate pour déterminer l'énergie de surface. En effet, cette technique présente moins d'oscillations et converge beaucoup plus rapidement que les deux autres.

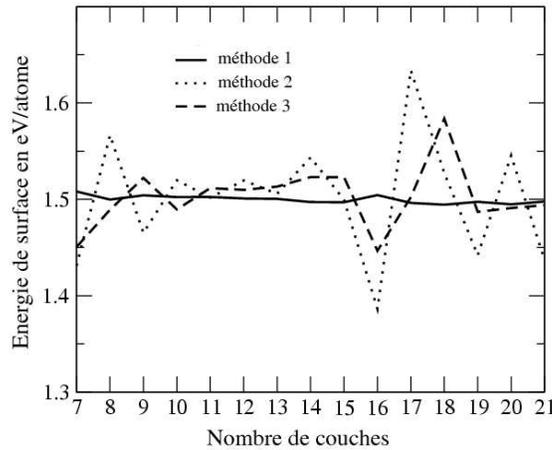


FIG. 4.8 – Evolution de  $E_S(100)$  avec l'épaisseur du film  $n$ . Le graphe présente les résultats issus de trois méthodes de calcul en liaisons fortes. La méthode 1 utilise l'équation (4.36). Les méthodes 2 et 3 utilisent l'équation (4.37) avec  $(n_2 - n_1)=1$  et 2 respectivement.

Afin de vérifier qu'il en est de même avec les calculs FLAPW, le même genre de calcul avec les trois faces de platine considérées a été conduit. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (4.10) et (4.11). Avant de commenter ces figures, il convient de revenir sur quelques détails du calcul FLAPW. Comme nous l'avons exposé dans le

chapitre précédent, les calculs FLAPW peuvent être menés soit en considérant un slab unique pris en sandwich entre deux vides infinis, soit en prenant une super cellule répétée périodiquement suivant les trois dimensions (cf. figure(3.6)). L'utilisation d'un slab unique de  $n$  couches permet d'accéder à l'énergie du slab  $E_{hkl}(n)$ , tandis que l'utilisation de slabs répétés tels que représentés sur la figure (4.9) permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'un atome de volume notée  $E_{vol}$ .

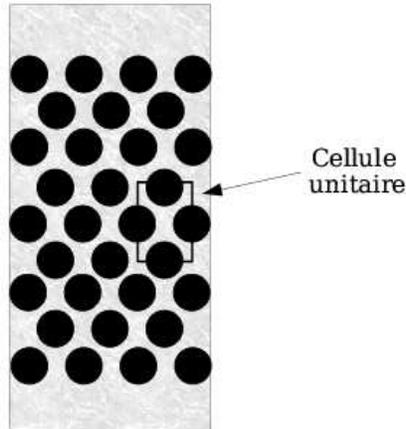


FIG. 4.9 – Cellule unitaire utilisée dans les calculs FLAPW afin de déterminer l'énergie  $E_{vol}$  d'un atome de platine.

Sur la figure (4.10) est représentée l'évolution de l'énergie de surface par atome telle que calculée en utilisant l'équation (4.36) avec le nombre de couches atomiques constituant le film. Cette première formulation conduit clairement à une énergie qui est divergente lorsque le nombre de couches atomiques augmente.

Pour les trois orientations, l'énergie de surface semble être une fonction croissante de l'épaisseur  $n$  du film. Les régressions linéaires appliquées à chaque face conduisent aux équations suivantes :

$$E_S(111) = 0.829 + 0.085 \times n$$

$$E_S(100) = 1.133 + 0.088 \times n$$

$$E_S(110) = 1.77 + 0.085 \times n$$

Nous sommes ici confrontés à un problème de divergence probant. Dans un premier temps, nous avons pensé que ceci pouvait venir d'un problème de référence en énergie entre les deux types de calculs. En effet, suivant que les calculs sont effectués en géométrie de volume ou de film, la référence en énergie est le potentiel moyen du milieu interstitiel ou l'énergie du vide respectivement. Afin de vérifier ceci, nous avons procédé à diverses

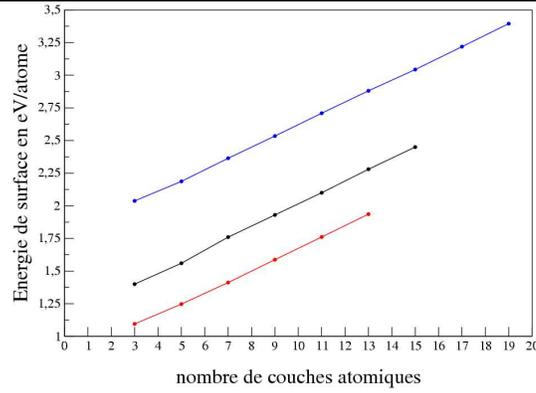


FIG. 4.10 – Evolution de  $E_S(hkl)$  avec l'épaisseur du film ( $n$ ) pour la surface de type (111)(en rouge), (100)(en noir) et (110)(en bleu). Ces résultats sont obtenus après utilisation de l'équation (4.36). Pour déterminer  $E_{hkl}(n)$ , nous avons utilisé une géométrie de film unique et pour  $E_{vol}$  la cellule unitaire à 3 dimensions de la figure(4.9).

vérifications qui sont illustrées par la figure (4.11). Plutôt que de déduire  $E_{vol}$  d'une géométrie de volume, nous pouvons également évaluer cette quantité, sur le modèle de l'équation (4.37), à partir des énergies de deux films d'épaisseur  $n_1$  et  $n_2$  :

$$E_{vol} = \frac{E_{hkl}(n_1) - E_{hkl}(n_2)}{n_1 - n_2} \quad (4.38)$$

Les valeurs ainsi déterminées sont regroupées dans le tableau (4.3). A partir des films (111), (100) et (110) sont déterminées trois valeurs de  $E_{vol}$  quasi-identiques, mais qui diffèrent de la valeur déterminée par un calcul volumique. Ce qui explique bien le comportement divergent de l'énergie de surface avec  $n$  illustré par la figure (4.10) puisque si nous désignons par  $\Delta$  l'écart de  $E_{vol}$  à la bonne valeur  $E'_{vol}$ , alors on peut noter  $E'_{vol} = E_{vol} + \Delta$ , et appliquer l'équation (4.36) revient à écrire  $E_S(hkl)$  de la manière suivante :

$$E_S(hkl) = \frac{E_{hkl}(n_1) - nE_{vol}}{2} - \frac{n\Delta}{2} \quad (4.39)$$

Ce raisonnement appliqué aux trois équations de régression linéaires évoquées précédemment conduit à une valeur de  $\Delta$  de l'ordre de  $6.5 \times 10^{-3}$  htr comparable à la différence -  $18437.9223 - (-18437.9286) = 6.3 \times 10^{-3}$  htr.

Sur la figure (4.11), nous avons représenté pour chacune des faces l'évolution de  $E_S(hkl)$  avec le nombre  $n$  de plans atomiques considérés dans le film.  $E_S(hkl)$  a été calculée de deux manières différentes :

- En utilisant l'équation (4.36) dans laquelle  $E_{vol}$  est calculée comme expliqué en (4.38).

face	$E_{vol}$ en htr
(111)	-18437.9222
(100)	-18437.9223
(110)	-18437.9222
calcul en volume	-18437.9286

TAB. 4.3 – Valeurs des énergies de volume par atome déterminées pour chacune des trois faces à l’aide de la démarche décrite par l’équation (4.38)

- En utilisant l’équation (4.37) avec  $(n_2 - n_1)=2$ .

Comme avec la méthode de liaisons fortes, nous remarquons que l’équation (4.36) est celle qui donne le moins d’oscillations dans l’évolution de  $E_S(hkl)$  avec  $n$ . La correction apportée à  $E_{vol}$  élimine effectivement la divergence observée précédemment, néanmoins comparées aux valeurs obtenues en liaisons fortes ou encore par d’autres techniques de calculs *ab initio*, ces énergies de surface semblent sous estimées. Cela semble être typique du platine puisque dans le cas du cuivre aucun de ces inconvénients n’a pu être observé (ni la divergence de la méthode, ni l’écart avec les autres méthodes).

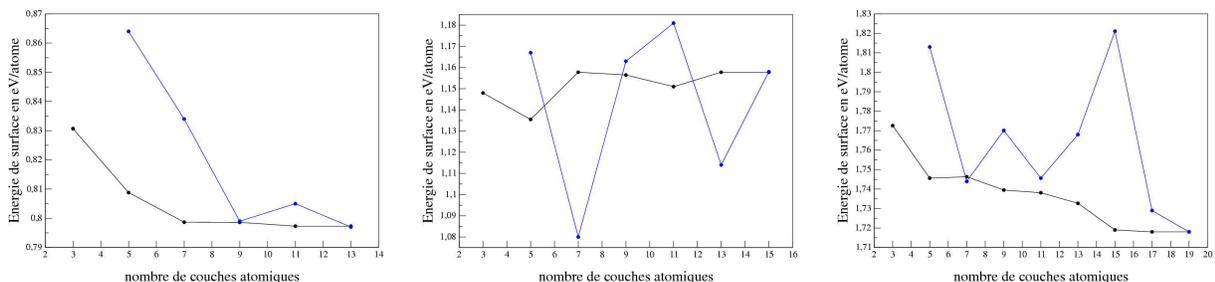


FIG. 4.11 – Evolution de  $E_S(hkl)$  avec l’épaisseur du film  $n$  pour les faces (111), (100) et (110) de gauche à droite. En noir, les calculs effectués avec l’équation (4.36) et en bleu ceux effectués en utilisant l’équation (4.37) et  $(n_2 - n_1)=2$ .

En creusant un peu plus avant dans la recherche d’une erreur systématique entre calcul en film unique ou répété, il s’est avéré que ce n’est pas vraiment la différence en référence d’énergie qui était à l’origine de la différence en  $E_{vol}$  mais la façon dont le potentiel des électrons de coeur était propagé dans le milieu interstitiel. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, dans toute méthode dite *ab initio* les électrons de valence et les électrons dits de coeur sont traités séparément et de manière différente. En ce qui concerne les électrons de coeur, dans le cadre de la méthode FLAPW, les équations

de Dirac sont résolues directement dans le potentiel de coeur. Dans la région muffin-tin celui-ci est développé sur la base d'harmoniques sphériques. En dehors des atomes, donc de la région muffin-tin, nous savons que ce potentiel doit atteindre la valeur de 0 pour de grandes distances. Techniquement, le potentiel est prolongé linéairement sur une distance de  $\approx 20$  a.u jusqu'à atteindre la valeur de 0 (cf figure(4.12)). Sur cette figure, nous remarquons que suivant que nous nous trouvons dans le cas d'un calcul 2D ou 3D, la droite prolongeant le potentiel diffère quelque peu. La conséquence immédiate de cette différence est un déplacement dans le potentiel des niveaux correspondant aux électrons de coeur.

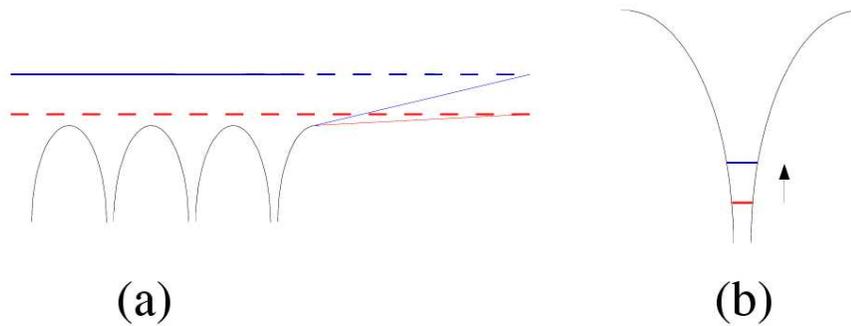


FIG. 4.12 – Continuité du potentiel de coeur : (a) représente la manière dont est prolongé le potentiel de coeur suivant que le système est modélisé par un film unique (bleu) ou un film répété (rouge), et (b) représente la conséquence de ces deux techniques différentes sur la position des niveaux de coeur qui est alors modifiée.

Pour des éléments légers tels que le cuivre, ce déplacement des niveaux de coeur n'a que très peu, voire pas du tout d'influence sur l'énergie électronique totale, par contre pour des éléments plus lourds tels que le platine auquel nous nous intéressons ici, ce déplacement est comme nous avons pu le constater à l'origine des valeurs différentes de  $E_{vol}$  suivant la procédure utilisée (film unique ou répété). En effet, nous comprenons que puisqu'une très large majorité des électrons sont pour cet élément des électrons de coeur (68 sur 78), le déplacement en énergie des niveaux que nous noterons  $\delta$  a alors une répercussion sur l'énergie électronique et par conséquent sur la détermination de l'énergie de surface.

Afin de remédier à ce problème, il existe deux méthodes : la première consiste à agir directement sur le code de calcul, et à implémenter la même continuation du potentiel de coeur indépendamment de la référence en énergie et ce pour les deux géométries considérées. La seconde solution consiste à déterminer  $E_{vol}$  à partir d'un calcul en volume, puis de travailler non pas sur des géométries en slab unique mais sur des supercellules

répétant les films d'épaisseurs  $n$  suivant la direction  $z$ . La question qui peut maintenant émerger est de savoir si les résultats que nous avons présentés précédemment (structure de bande et densité d'états) ont pu être affectés par ce problème. En fait, les méthodes de supercellule et de film unique donnent les mêmes densités d'états, les mêmes valeurs de force, le mêmes relaxations, etc.. En effet, le calcul des structures de bande et des densités d'états se fait à partir des résolutions des équations de Khon-Sham correspondant aux électrons de valence. Celles-ci sont tout à fait équivalentes dans les deux méthodes. Quant aux relaxations elles ne dépendent que du calcul des forces. Ces dernières ne sont déterminées correctement que si le calcul est convergé correctement vis à vis des divers cut-off. La figure (4.13) montre que nous vérifions cette affirmation en ce qui concerne les densités d'états locales, puisque celles issues d'un calcul effectué en super cellule (noir) se superposent exactement avec celles obtenues avec un calcul en film unique (rouge).

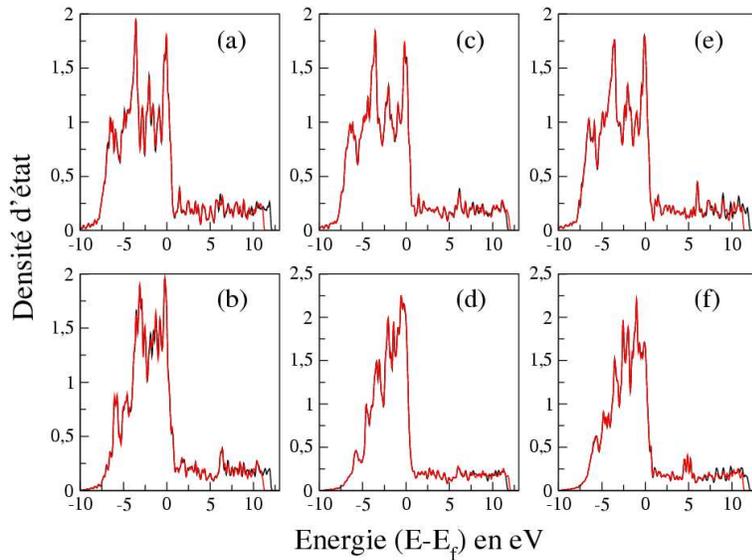


FIG. 4.13 – Densités d'états locales obtenues par calcul en film unique (rouge) et en film répété (noir). Les atomes considérés sont les suivants : atomes de volume des faces (111)(a), (100)(b) et (110)(c) et atomes de surface des faces (111)(d), (100)(e) et (110)(f).

### 4.3.3 Test de la convergence, résultats et discussion.

Après ces premières vérifications, nous avons donc choisi de calculer les énergies de surface en utilisant l'équation (4.36) et en utilisant les grandeurs physiques  $E_{vol}$  et  $E_{hkl}(n)$  issues de calculs en volume ou super-cellule. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau (4.4). Nous présentons les énergies de surface obtenues pour des films non relaxés

en LDA et GGA ; pour comparaison nous donnons également les valeurs obtenues par nos collègues parisiens avec la méthode de liaisons fortes et une valeur expérimentale de  $E_S(hkl)$ . Bien que de nombreuses techniques expérimentales aient été développées afin de mesurer l'énergie de surface, on doit garder à l'esprit que toutes les mesures sont réalisées à haute température et que par conséquent les surfaces sont mal définies. La plupart des données expérimentales sont issues de mesures de tension de surface en phase liquide et par extrapolation de l'orientation moyenne des énergies libres de surface à une température de 0 K.

Orientation	FLAPW-LDA	FLAPW-GGA	<i>spd</i> TB	Expérience
(111)	1.10	0.85	1.01	1.03
(100)	1.50	1.16	1.45	
(110)	2.26	1.70	2.18	

TAB. 4.4 – Energie de surface  $E_S(hkl)$  des surfaces de platine de bas indices calculées soit par la méthode de liaisons fortes soit par la méthode FLAPW. Une valeur expérimentale est également reportée [113]. Les résultats sont donnés en eV/atome de surface et correspondent à des surfaces non relaxées.

Le premier constat que nous pouvons faire est que les valeurs obtenues avec le potentiel GGA sont de loin les plus faibles. Quant aux valeurs obtenues avec le potentiel LDA ou la méthode de liaisons fortes, elles ne diffèrent au plus que de 9%. Comparées à d'autres valeurs que l'on peut trouver dans la littérature [107, 91, 120], ces dernières sont plus élevées. Dans le cas de l'or, Galanakis *et al.*[114] avait déjà mis en évidence des écarts entre la méthode FLAPW-LDA et d'autres types de calculs. Cependant, pour l'or, les valeurs obtenues en utilisant le potentiel tous électrons Korringa-Kohn-Rostoker (FKKR) sont plus élevées que celles obtenues par la méthode FLAPW-LDA.

La détermination de l'énergie de surface est relativement sensible à divers détails techniques et approximations faites lors des calculs. C'est pourquoi nous avons procédé à de nombreuses vérifications de la précision et de la convergence de nos résultats.

### Nombre de points $k$

Dans un premier temps, nous avons vérifié la convergence de nos résultats vis-à-vis du nombre  $N_{\vec{k}_{\parallel}}$  de points  $\vec{k}$  utilisé dans la zone irréductible de brillouin à 2 dimensions. En effet, dans la référence [114], les auteurs ont montré dans le cas de la face (111), que l'énergie de surface est très sensible au nombre de points  $N_{\vec{k}_{\parallel}}$  qui est utilisé pour diagonaliser l'Hamiltonien. Dans le cas présent, nous rappelons que 57  $\vec{k}_{\parallel}$  ont été utilisé

dans  $1/6$  de la zone irréductible de brillouin,  $36 \vec{k}_{\parallel}$  dans  $1/8$  et  $48 \vec{k}_{\parallel}$  dans  $1/4$  pour les calculs respectivement sur les faces (111), (100) et (110). Dans le cas de la face de platine (111) nous avons refait un calcul de l'énergie de surface avec le potentiel LDA en utilisant non plus 57 mais 300 points  $\vec{k}_{\parallel}$ . La valeur obtenue est alors égale à 1.12 eV/atome de surface. Elle ne diffère que de 2% de la valeur obtenue précédemment avec environ 5 fois moins de points  $\vec{k}_{\parallel}$ . Par conséquent nous vérifions que la convergence était relativement bonne déjà avec 57 points  $\vec{k}_{\parallel}$ . Ce contraste avec le travail de Galanakis *et al.* cité auparavant trouve une explication dans le fait que contrairement à ces auteurs, nous ne considérons pas un métal noble tel que l'or mais un métal de transition de la fin de série  $5d$ . La face (111) du platine, au contraire de la face (111) de l'or ne présente donc aucun état de surface occupé centré sur le point  $\bar{\Gamma}$  juste au dessus de la bande  $d$  (cf figures (4.3) et (4.4)). C'est pourquoi il n'est pas nécessaire d'utiliser une grille de points  $\vec{k}_{\parallel}$  très dense. A partir de la figure (4.3), nous vérifions aisément que la face (100) tout comme la face (110) ne présentent elles non plus aucun état de surface localisé centré sur  $\bar{\Gamma}$ .

### Effets relativistes

De nouveau sur la face (111), nous avons ensuite tenté d'évaluer l'impact de la prise en compte des effets relativistes. Ceci peut être fait de deux façons ; d'une part en introduisant un terme de couplage spin-orbite  $H_{SO} = \xi(\vec{r})\vec{L}\cdot\vec{S}$  dans l'Hamiltonien où  $\xi(\vec{r})$  désigne la constante de couplage spin-orbite. D'autre part en introduisant les corrections relativistes de MacDonald-Vosko[115] dans le potentiel LDA d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ . En effet, il est bien connu que ces corrections peuvent être significatives dans le cas des éléments lourds de la série  $5d$ . Que ce soit en GGA ou en LDA, le fait d'introduire les corrections de MacDonald-Vosko dans  $V_{xc}$  ne modifie aucunement les valeurs des énergies de surface comparées à celles listées dans le tableau (4.4). En ce qui concerne l'effet du couplage spin-orbite, dans un premier temps, nous avons d'abord recalculé les paramètres de maille LDA et GGA en présence de cette correction. Avec l'approximation LDA le paramètre de maille est égal à 3.91 Å tandis qu'avec l'approximation GGA il passe à 4.01 Å. De ce fait l'accord entre paramètre LDA et paramètre expérimental s'améliore et devient aussi bon que l'accord entre paramètre de liaisons fortes et paramètre expérimental. A l'inverse des corrections relativistes du potentiel  $V_{xc}$ , les corrections de couplage spin-orbite modifient de manière significative la valeur de l'énergie de la face (111) puisque ces dernières conduisent à une valeur de 0.90 eV par atome de surface (potentiel LDA), soit une modification de l'ordre de 18%.

**Le couplage spin-orbite selon le modèle de liaisons fortes.** Cette diminution de l'énergie de surface peut être recalculée aisément à l'aide d'un modèle de liaisons fortes simple limité à la bande  $d$ . Selon ce modèle, l'énergie totale du système est scindée en deux contributions ; un terme de bande attractif dont le rôle est prépondérant et un terme répulsif [93].  $H_{SO}$  lève la dégénérescence du niveau atomique  $d$  en deux niveaux d'énergie  $-3/2 \xi$  correspondant aux orbitales de symétrie  $e_g$  ( $x^2 - y^2$  et  $3z^2 - r^2$ ) et  $\xi$  correspondant aux orbitales de symétrie  $t_{2g}$  ( $xy$ ,  $yz$  et  $zx$ ). Ce qui donne alors en moyenne comme contribution de couplage spin-orbite au terme de second moment de la densité d'état locale :

$$\frac{4 \times (-\frac{3}{2}\xi)^2 + 6 \times \xi^2}{10} = \frac{3}{2}\xi^2 \text{ par atome} \quad (4.40)$$

Pour un atome du volume qui compte 12 plus proches voisins, le second moment de la densité d'état locale sera donné par :

$$\mu_2^{vol} = 12\beta^2 + \frac{3}{2}\xi^2 \quad (4.41)$$

où  $\beta$  désigne l'intégrale de saut moyenne ( $\beta^2 = \frac{1}{5}(dd\sigma^2 + dd\pi^2 + dd\delta^2)$ ) en plus proches voisins. Et pour un atome de la surface (111) qui aura perdu 3 voisins du fait de la création de la surface, le second moment de la densité d'état locale sera alors donné par :

$$\mu_2^{surf} = 9\beta^2 + \frac{3}{2}\xi^2 \quad (4.42)$$

Dans ces conditions, le rapport des contributions des énergies de bande à l'énergie de surface avec et sans couplage spin-orbite est donné par :

$$\frac{E_S^{band}(\xi)}{E_S^{band}(0)} = \frac{\sqrt{12\beta^2 + 3\xi^2/2} - \sqrt{9\beta^2 + 3\xi^2/2}}{\sqrt{12\beta^2} - \sqrt{9\beta^2}} \quad (4.43)$$

Pour le platine, on trouve dans la littérature les valeurs suivantes des différents paramètres :

$$\beta \simeq 0.41 \text{ eV [116]}$$

$$\xi \simeq 0.62 \text{ eV [117]}$$

A partir de ces dernières, nous déterminons un rapport  $E_S^{band}(\xi)/E_S^{band}(0)$  égal à 0.86, en très bon accord avec la valeur de 0.82 issue de nos calculs *ab initio* (0.90/1.10).

### Choix du potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}$

Un autre élément qui peut également être testé est le choix de la forme du potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  qui est utilisé. En effet, dans la littérature, une large variété de potentiels  $V_{xc}$  peut être rencontrée [74, 76, 77]. Le tableau (4.5) présente les

énergies de surface ainsi que les travaux de sortie qui ont été calculés pour quatre types de potentiels LDA différents. Les résultats présentés correspondent à l'étude de la face (100) du platine, et chaque calcul a été mené avec le même paramètre de maille qui, pour raison de commodité, a été pris égal au paramètre de maille expérimental (3.92 Å).

Potentiel d'échange corrélation	Energie de surface (en eV/atome)	Travail de sortie (en eV)
Moruzzi, Janak, Williams [118]	1.50	6.21
von Barth, Hedin [74]	1.53	6.57
Vosko, Wilk, Nusair [77]	1.50	5.96
Perdew, Zunger [76]	1.50	6.12

TAB. 4.5 – Energie de surface non relaxée et travail de sortie du Pt(100) donnés par plusieurs potentiels d'échange et de corrélation LDA et pour un paramètre de maille fixé à 3.92 Å.

Ces résultats montrent que les quatre potentiels envisagés sont équivalents du point de vue de l'énergie de surface puisque la plus grande différence observée est de l'ordre de 2%. Cependant, en ce qui concerne les travaux de sortie nous pouvons constater, comme cela avait déjà été mis en évidence par Alden *et al.* [119] dans le cas de la surface de Ni(100) que le choix de  $V_{xc}$  est plus crucial.

### Choix du cut-off $k_{max}$

Un autre paramètre qui peut encore être testé est le paramètre de coupure  $k_{max}$  qui est le vecteur d'onde de coupure utilisé dans le développement de la fonction d'onde électronique en onde plane dans le milieu interstitiel. En effet il ne faut pas choisir ce dernier trop petit. De nouveau en considérant la face (100) du platine nous avons effectué un calcul de  $E_S(100)$  en prenant non plus  $k_{max}=4$  mais  $k_{max}=4.8$ . Or, avec cette nouvelle valeur, il se trouve que nous obtenons la même valeur de  $E_S(100)$ , à savoir 1.50 eV par atome de surface. Ceci justifie donc bien la pertinence de notre premier choix puisque l'augmentation de  $k_{max}$  ne modifie en rien la valeur de  $E_S(100)$  ainsi déterminée.

Ces différentes vérifications nous ont permis d'appréhender un peu plus avant le code FLEUR qui, pour nous, était au départ un tout nouvel outil. De plus, à l'issue de ces dernières, nous pouvons conclure que l'approximation de la densité locale (LDA) semble être un bon compromis pour obtenir une description réaliste des énergies de surface du platine. Toutefois, bien que la LDA donne le meilleur accord avec les expériences en ce qui concerne les propriétés de volume, nous pouvons noter que les rapports d'anisotropie en

énergie  $E_S(hkl)/E_S(111)$  donnés par la LDA et la GGA sont quasiment identiques comme le montre le tableau (4.6) ci dessous.

approximation	$E_S(100)/E_S(111)$	$E_S(110)/E_S(111)$
LDA	1.36	2.05
GGA	1.37	2.01
<i>spd</i> TB	1.44	2.16
modèle idéal	1.33	2

TAB. 4.6 – Valeurs des rapports d’anisotropie  $E_S(hkl)/E_S(111)$  pour le platine.

Dans ce tableau, sont rassemblées aussi, à titre de comparaison les valeurs des rapports déduits de l’étude du platine par la méthode de liaisons fortes ainsi que les valeurs issues d’un modèle idéal de cassure de liaisons dans lequel l’énergie de surface serait proportionnelle aux nombres de liaisons rompues avec les premiers voisins lors de la création de la surface. Ce nombre est de 3 pour la face (111) comme nous avons déjà pu le mentionner précédemment, 4 pour la face (100) et 6 pour la face (110). Si nous suivons ce raisonnement, alors les rapports d’anisotropie des énergies de surface seraient idéalement donnés par :

$$\frac{E_S(100)}{E_S(111)} = \frac{4}{3} = 1.33$$

$$\frac{E_S(110)}{E_S(111)} = \frac{6}{3} = 2$$

Nous remarquons que les résultats *ab initio* suivent plus la règle du modèle de liaisons brisées que les résultats de liaisons fortes. Ces derniers correspondent donc plus à la remarque faite par Galanakis *et al.* [120] qui suggèrent que les métaux de transition suivent de façon moins rigoureuse la méthode de liaisons brisées que ne le font les métaux nobles. Ils expliquent alors ces légères déviations par le fait que la bande *d* ne soit pas pleine et que la densité d’état locale des métaux de transition présente des pics au niveau de Fermi suivant la face qui est considérée.

## 4.4 Relaxation des surfaces de bas indices

Jusqu'à présent nous nous sommes focalisés sur des surfaces plates idéales non relaxées. Cela concernait principalement l'énergétique du système à l'équilibre. Il est intéressant de considérer maintenant la relaxation de ces différentes surfaces. On voit ici que l'on analyse la pertinence de nos calculs en accédant à la dérivée première de l'énergie par rapport aux positions atomiques. Sur chacun des trois systèmes, nous avons donc effectué un calcul de forces sur les trois couches atomiques extérieures ; ces forces nous donnent alors les directions de déplacement des atomes et nous permettent par de multiples pas répétés d'aboutir à la structure relaxée du système. Dans le tableau (4.7) sont présentés les paramètres des structures relaxées. La relaxation de la distance entre les plans  $i$  et  $j$ , notée  $\Delta d_{ij}$  est calculée de la sorte :

$$\Delta d_{ij} = \frac{d_{ij} - d_0}{d_0} \quad (4.44)$$

où  $d_{ij}$  est la distance entre les plans  $i$  et  $j$  et  $d_0$  la distance entre plans pour la surface non relaxée.

	Pt(111)			Pt(100)			Pt(110)		
	LDA	GGA	TB	LDA	GGA	TB	LDA	GGA	TB
$E_S$ (en eV/atome)	1.10	–	0.98	1.49	–	1.45	2.16	–	2.04
$\Delta d_{12}$ (%)	+1.3	+1.8	+3.8	–1.9	–1.5	–0.5	–14.0	–15.8	–16.7
$\Delta d_{23}$ (%)	+0.3	+0.4	+0.2	+0.3	+0.8	+0.4	+8.3	+9.6	+12.4
$\Delta d_{34}$ (%)	+0.5	+0.7	–0.4	+0.9	+1.3	+0.04	–0.8	–1.1	–3.0

TAB. 4.7 – Energies des surfaces relaxées et relaxation des distances inter-planaires  $\Delta d_{ij}$  (en %) des surfaces plates de Pt calculées par FLAPW-LDA, FLAPW-GGA et liaisons fortes *spd* (TB).

Il faut noter que dans le cas des calculs réalisés avec la méthode de liaisons fortes, toutes les couches sont relaxées. Afin de s'assurer de la cohérence de notre démarche nous avons vérifié que nos résultats étaient équivalents, que nous relaxions tous les plans atomiques ou bien uniquement les trois plans de surface. Ce test a été réalisé avec la LDA sur la face (100). De même, tandis que les relaxations LDA ont été calculées avec les films de 13, 15 et 19 couches atomiques pour les faces (111), (100) et (110) respectivement, les calculs GGA quant à eux ont été effectués sur des systèmes de 7 plans atomiques. Une telle démarche se justifie du fait que si nous considérons les valeurs des forces exercées sur les plans les plus internes du film, ces dernières seront très faibles du fait du caractère volumique de ces plans.

Comme nous l'attendions, les énergies des surfaces relaxées sont plus faibles (de 0.07% à 6.5%) que les énergies des surfaces non relaxées. Nous ne donnons pas dans le tableau ci-dessus les valeurs des énergies de surfaces relaxées obtenues avec la GGA. En effet, ces dernières seront légèrement inférieures à celles déterminées précédemment. Compte tenu du fait que ces dernières étaient déjà relativement inférieures à celles obtenues avec la LDA, nous ne voyons pas l'intérêt de les faire apparaître ici.

La plus grande différence en énergie relaxée/non relaxée est obtenue pour la face (110). Ceci est directement lié au fait que cette surface, qui est la plus ouverte et donc la moins rugueuse, est celle qui présente les déplacements atomiques les plus importants. En effet, nous observons une contraction assez importante de la première couche atomique de surface vers l'intérieur du film, et ce pour les 3 types de résultats présentés. En ce qui concerne la seconde couche atomique, cette dernière subit une expansion d'amplitude toutefois moindre que la contraction de la première couche. Il faut signaler que les résultats obtenus à l'aide de la méthode FLAPW sont comparables à ceux obtenus par Jenkins *et al.* [121] également avec une méthode tous électrons. Pour cette face, il semble que la méthode des liaisons fortes surestime quelque peu les contractions ou les dilatations des distances inter-plans.

Considérons maintenant la face (111) la plus dense ; les trois types de calcul prévoient une relaxation externe de la couche atomique de surface. La valeur de cette relaxation est de 3.8% en liaisons fortes, tandis que les simulations FLAPW nous conduisent à une valeur moins importante de l'ordre de 1.3% ou 1.8% beaucoup plus en adéquation avec les résultats expérimentaux de Materer *et al.* [122] et théoriques de Crljen *et al.* [123] obtenus en utilisant le programme *dacapo* [124].

Pour finir, tout comme la face (110), la face (100) montre également une relaxation interne du plan atomique de surface, puis pour les deux distances inter-plans suivantes une expansion. Cependant au contraire de la face (110), nous pouvons noter que ces variations des distances sont d'amplitude plus modérée. Contrairement aux deux faces discutées juste avant, avec la face (100), il semblerait que la méthode de liaisons fortes sous-estime la contraction de la première distance inter-plans comparée aux résultats FLAPW.

## 4.5 Reconstruction de la face (110)

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que nos calculs pouvaient reproduire des effets fins tels que la relaxation. Nous avons poursuivi avec une reconstruction de surface, celle du Pt(110). De nombreuses études expérimentales ont en effet montré que

les surfaces (110) de l'or et du platine se reconstruisent. Elles présentent une structure en rangée manquante ou encore une reconstruction de type  $(1\times 2)$ . De plus, ces structures reconstruites présentent une contraction relativement importante de la première distance inter-plans, ainsi qu'un léger déplacement latéral de paire dans le second plan atomique, et une déformation significative dans la troisième couche atomique. Dans le cas de l'or, l'analyse des données de diffraction d'électrons de basse énergie (low-energy electron diffraction ou encore LEED) mettent en évidence une relaxation de  $-0.29 \text{ \AA}$  [125] de la première distance inter-plans par rapport au volume; les données issues de la diffraction de rayons X (x-ray diffraction ou XRD) donnent quant à elles une valeur de  $-0.32 \pm 0.10 \text{ \AA}$  [126]. La méthode théorique de l'atome habillé (embedded-atom method ou EAM) conduit à une contraction de  $-0.21 \text{ \AA}$  [127] en accord avec l'expérience. L'étude théorique de Ho et Bohnen [128] menée à l'aide d'un code pseudopotentiel de DFT corrobore les résultats structurels donnés par le LEED [129], mais diffère de ceux donnés par des expériences de diffraction d'ions [130] ou encore des résultats de la microscopie électronique à haute résolution [131]. La situation pour le Pt(110) reconstruit  $(1\times 2)$  est similaire à ce qui est observé dans le cas de l'or.

Cependant la valeur de la contraction de la première distance inter-plans varie selon la méthode expérimentale qui est utilisée :

- $-0.26$  ou  $-0.28 \text{ \AA}$  avec le LEED [125, 132].
- $-0.42 \text{ \AA}$  par XPD [133].
- $-0.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$  par ICISS [134].

Contrairement aux résultats expérimentaux, certaines méthodes théoriques telle que la méthode de liaisons fortes paramétrée selon Slater-Koster [135] ou le formalisme de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques incluant les interactions répulsives de Born-Mayer [136] donnent une relaxation plus faible. En revanche, des calculs tels que ceux menés selon la technique de l'atome habillé [127, 137] ont permis d'accéder à des valeurs ( $-0.25 \text{ \AA}$  et  $-0.19 \text{ \AA}$  respectivement) qui sont en accord avec la plupart des expériences. De même l'étude *ab initio* menée par Lee *et al.* [138] est en adéquation avec les résultats LEED de Fery *et al.* [132]. Plus récemment, le travail de Jenkins *et al.* [121] mené via une méthode pseudopotentiel combinée à un potentiel GGA corrobore également la majorité des observations expérimentales et démontre par un calcul d'énergie que la reconstruction de la face (110) du platine est bien favorisée. Nous avons conduit un tel calcul dans le but à nouveau de valider nos études.

### 4.5.1 Paramètres de calculs

La surface de Platine (110) reconstruite (1×2) est modélisée suivant la méthode de slabs répétés, chacun d'une épaisseur de onze plans atomiques, et ce afin d'aller un peu plus avant que Lee *et al.* [138] qui ont considéré un film constitué de sept plans atomiques seulement. Une telle épaisseur de film nous permet sans nul doute de nous affranchir des effets de taille finie qui pourraient éventuellement survenir si nous considérons un film de moindre épaisseur. En d'autres termes, avec une telle épaisseur de film nous tenions à nous assurer que les atomes du centre du système aient bien les mêmes propriétés physiques qu'un atome de volume et que ces dernières ne seront en aucun cas perturbées par la reconstruction des plans de surface. Pour la couche de surface la plus externe, une structure en rangée manquante est modélisée. Dans le cadre de cette étude, nous considérons uniquement le potentiel LDA de Von Barth et Hedin [74], et par conséquent nous utilisons le paramètre de maille qui lui est associé (3.89 Å).

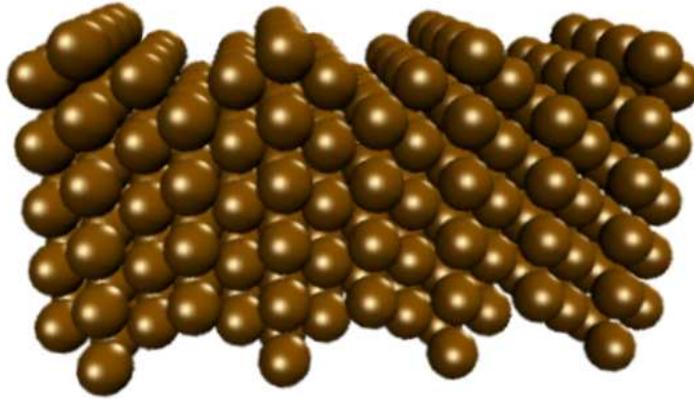


FIG. 4.14 – Modélisation de la face de platine (110) reconstruite (2×1).

Comme précédemment, le rayon muffin-tin est égal à 2.3 a.u, et à l'intérieur des sphères, les densités de charge et les potentiels sont développés sur la base d'harmoniques de réseau dont le moment angulaire maximum peut aller jusqu'à  $l=8$ . A l'intérieur de la zone irréductible de Brillouin, 24 points  $\vec{k}_{\parallel}$  sont utilisés pour résoudre les équations de Khon-Sham. D'après les vérifications qui ont été présentées précédemment il nous a également semblé correct de garder une valeur de  $k_{max}$  égale à 4.

Les résultats de liaisons fortes auxquels nous comparerons de nouveau nos résultats ont été effectués sur un système constitué de 17 plans atomiques avec une zone irréductible

de brillouin contenant 64 points  $\vec{k}_{\parallel}$ .

### 4.5.2 Etude de la structure

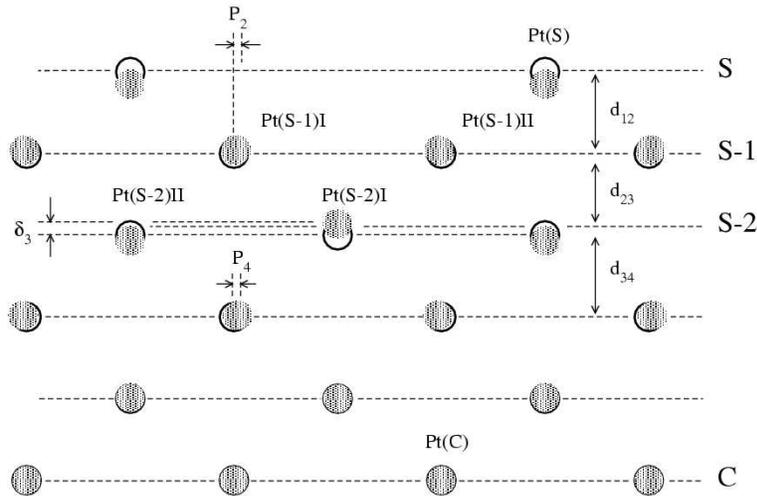


FIG. 4.15 – Reconstruction de la face(110). Les cercles pleins correspondent aux positions relaxées et les cercles vides aux positions non relaxées.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser uniquement à l'évolution des paramètres structurels lorsque la face (110) reconstruite ( $1 \times 2$ ) est relaxée. Les résultats obtenus par calculs FLAPW et liaisons fortes sont présentés dans le tableau (4.8). Pour comparaison, nous avons également consigné les valeurs issues de deux autres études *ab initio* précédemment citées [121, 138], et de l'étude expérimentale réalisée par LEED par Fery *et al.* [132].

$\Delta d_{12}(\%)$	$\Delta d_{23}(\%)$	$\Delta d_{34}(\%)$	$\Delta d_{45}(\%)$	$P_2$ (Å)	$\delta_3$ (Å)	$P_4$ (Å)	Références.
-18.8	+0.5	+1.7	+1.4	0.04	0.28	0.07	résultats FLAPW
-26	-3.7	-1.5	+2	0.05	0.42	0.08	résultats <i>spd</i> TB
-16	0	+2	0	0.03	0.27	0.07	Theorie [121]
-17.6	-0.5	-	-	0.04	0.25	0.11	Theorie [138]
-20.8	-1.1	-1.1	+0.4	0.05	0.17	0.05	Expérience [132]

TAB. 4.8 – Paramètres structurels relaxés de la surface reconstruite de Pt(110)-( $1 \times 2$ ) ( $P_i$  désigne les déplacements de paire dans la  $i$ ème ligne ;  $\delta_3$  désigne la déformation de la troisième couche de Pt (figure (4.15)).

Dans l'ensemble, les résultats présentent les mêmes tendances. Toutes les études mettent

bien en évidence la contraction de la première distance inter-plans. Nous remarquons que la méthode de liaisons fortes surestime assez fortement la variation  $\Delta d_{12}$  de cette distance par rapport à la distance inter-plans prise dans un cristal volumique. Elle donne en effet une valeur de  $-26\%$ , tandis que la valeur de  $-18.8\%$  obtenue par l'étude FLAPW est beaucoup plus cohérente avec les autres valeurs à la fois théoriques et expérimentales. Nous notons que, comparées à  $\Delta d_{12}$ , les autres variations des distances inter-plans sont d'amplitude moindre, et ne dépassent jamais  $4\%$  en valeur absolue. De plus, une déformation verticale  $\delta_3$  relativement conséquente dans la troisième couche atomique de surface, ainsi que des déplacements latéraux de paires dans la seconde ( $P_2$ ) et la quatrième ( $P_4$ ) couche de surface sont également observés. Nos calculs FLAPW reproduisent mieux les calculs théoriques de Lee *et al* basés sur la même méthode, ainsi que ceux de Jenkins *et al*. Il corroborent de nouveau les résultats expérimentaux de Fery. A nouveau, nous remarquons que la méthode des liaisons fortes conduit à une valeur de la déformation verticale  $\delta_3$  qui est surestimée en comparaison de tous les autres résultats.

Dans le cadre de l'étude FLAPW, nous nous sommes également intéressés à l'allure des densités d'états localisées sur les atomes de chaque couche atomique. Comme le montre la figure (4.15), du fait de la reconstruction, les atomes appartenant notamment à la deuxième et troisième couche atomique ne sont pas tous équivalents puisqu'ils ne voient pas tous le même environnement. Pour désigner ces atomes, nous utilisons les notations suivantes : Pt(S-1)I pour l'atome de la deuxième couche de surface de type I (cf figure (4.15)), Pt(C) pour l'atome de volume, Pt(S) pour l'atome de surface. La figure (4.16) présente pour chaque atome, à la fois la densité d'états locale pour la structure relaxée (rouge) et non-relaxée (noire).

Le premier constat que nous pouvons faire concerne l'atome de la couche centrale. En effet, les densités d'états locales relaxée et non relaxée ne présentent que très peu de différence. Cette observation renforce le raisonnement de départ qui postulait que le film que nous considérons était suffisamment épais pour prévenir tout effet de bord indésirable lors du calcul et pour pouvoir considérer les atomes centraux comme des atomes de volume. Avec un film plus fin, la différence serait sûrement plus marquée. Comme nous avons pu l'observer avec les densités d'états locales des surface plates classiques, la création de la surface est à l'origine d'une plus grande localisation des électrons  $d$  en surface ce qui justifie le fait que la LDOS soit moins large en surface qu'en volume. Dans le cas de la structure non relaxée, pour chaque atome considéré, nous observons un pic situé au niveau

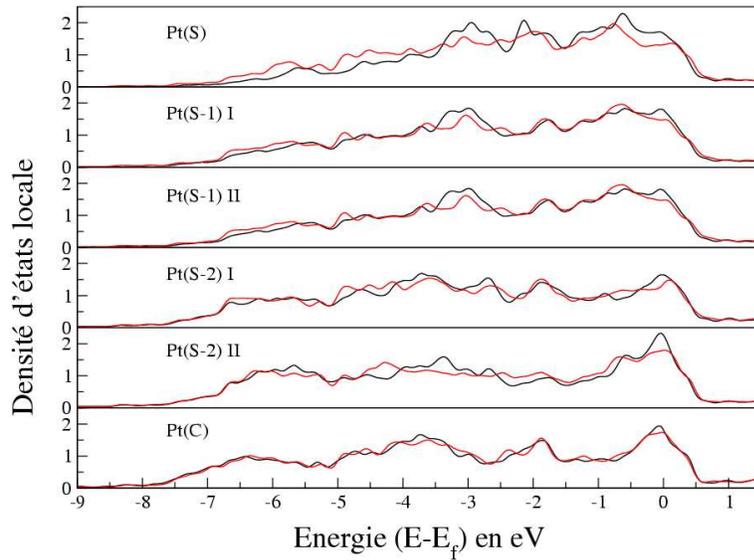


FIG. 4.16 – Densités d'états localisées sur différents atomes de la surface (110) reconstruite ( $1 \times 2$ ). En rouge, les densités d'états locales correspondant aux positions relaxées et, en noir, les densités d'états locales des positions non relaxées.

de l'énergie de Fermi (ici prise égale à 0 eV), ce qui est révélateur de la structure instable de ce système. Après la relaxation du système, nous constatons que la LDOS de l'atome noté Pt(S) est à peine plus élargie que dans le cas non relaxé. De plus, la forme générale de toutes les LDOS semblent perdre de la précision avec la relaxation : disparition des pics au niveau de Fermi, et pour les atomes Pt(S-1) et Pt(S-2) disparition des pics aux alentours de -4 eV.

### 4.5.3 Etude énergétique

Après ces considérations géométriques et l'observation des densités d'états locales il convient de vérifier qu'à la fois les calculs de liaisons fortes et les calculs FLAPW conduisent bien à une reconstruction de la face (110). En d'autres termes, nous devons vérifier si la structure en rangée manquante est plus favorable énergétiquement que la structure (110).

Le tableau (4.9) ci-dessus fait apparaître les valeurs des énergies de surface obtenues avec chacune des techniques de calcul utilisée et ce pour divers cas :

- face (110) reconstruite ou non.
- surface relaxée ou non.

Nous voyons également apparaître dans ce tableau l'énergie de reconstruction de la face

	FLAPW	spd TB
(1 × 1)-non relaxé	4.36	4.36
(1 × 1)-relaxé	4.17	4.10
(1 × 2)-non relaxé	4.23	4.16
(1 × 2)-relaxé	3.93	3.63
Energie de reconstruction (non relaxé)	−0.13	−0.20
Energie de reconstruction (relaxé)	−0.24	−0.47

TAB. 4.9 – Energies de surface et énergies de reconstruction en eV par cellule (1 × 2) pour les surfaces idéales (1 × 1) et reconstruites (1 × 2) de Pt(110).

(110) qui est définie comme la différence entre les énergies de surface des phases (1×1) et (1×2) par cellule (1×2). Il est clair d’après les résultats consignés ici que la reconstruction en rangée manquante de la face (110) du platine conduit à une stabilisation du système. De plus, la relaxation renforce ce comportement. Comme précédemment, les énergies des surface données par la méthode de liaisons fortes sont surestimées si nous les comparons à celles obtenues par calculs FLAPW ou encore aux valeurs obtenues par Jenkins *et al.* En effet, si nous comparons l’énergie de reconstruction relaxée donnée par la méthode de liaisons fortes (−0.47 eV) à la valeur FLAPW (−0.24 eV) ou encore à la valeur de Jenkins (−0.20 eV), nous constatons bien que nous passons quantitativement du simple au double.

Nous attirons l’attention ici sur le fait que le lecteur pourrait être amené à s’interroger face aux valeurs des énergies de surface de la face (110) non relaxée obtenues dans ce paragraphe qui ne sont pas exactement égales au double des valeurs que nous avons obtenues précédemment. Ces légers écarts sont très certainement dûs au fait que d’une part nous n’utilisons pas le même nombre de plans atomiques (système de 11 couches contre 19 précédemment), et d’autre part qu’un échantillonnage différent en points  $\vec{k}_{\parallel}$  dans la zone irréductible de brillouin est effectué.

## 4.6 Les surfaces vicinales

Afin d’aller un peu plus avant dans la complexité de notre étude, après nous être intéressés aux surfaces plates classiques ainsi qu’à la reconstruction de la face (110), il nous a paru pertinent, compte tenu des résultats présentés précédemment dans les chapitres 1 et 2 de considérer une vicinale présentant des marches. La surface vicinale de platine (997)

est la surface de prédilection des expérimentateurs. Il serait donc intéressant d'étudier directement ses principales caractéristiques à l'aide du code FLEUR. Cependant, cette surface vicinale de platine (997) est constituée de 9 rangées d'atomes parallèles à la marche. Ce qui pour un programme requérant des conditions de périodicité équivaut toujours de nos jours à un système énorme pour la simulation. Pour simplifier notre démarche, dans un premier temps nous nous sommes inspirés du modèle basique développé par Vitos *et al.* [139], et à partir des énergies de surface des surfaces classiques nous avons évalué les énergies de marche de différents systèmes. Puis, nous nous sommes intéressés à un système vicinal moins complexe constitué de 6 rangées atomiques parallèles à la marche.

#### 4.6.1 Définition/Présentation

Une surface vicinale est une surface qui présente une succession périodique de terrasses de largeurs égales, séparées par des marches monoatomiques (de hauteur 1 atome) comme le schématise la figure (4.17).

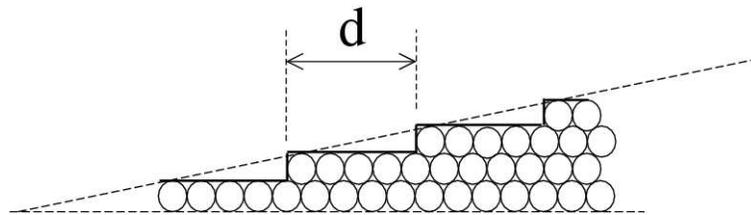


FIG. 4.17 – Schéma d'une surface vicinale

La surface vicinale de platine (997) est constituée de terrasses de type (111) et de marches dont la géométrie est de type  $(\bar{1}11)$ . Ici nous prenons le cas de la surface de Pt(997) mais il existe d'autres types de surfaces vicinales. En fait, les différentes surfaces vicinales se distinguent à la fois par la nature des terrasses et par la nature des marches ou encore de ce que nous désignerons sous le nom de facettes. Le tableau (4.10) recense quelques types de géométrie de surfaces vicinales qu'il est possible de rencontrer, ainsi que les deux principales notations qui sont couramment utilisées dans la littérature pour les désigner. La figure (4.18) nous permet de visualiser la géométrie des facettes correspondantes.

Comme nous l'avons fait précédemment pour les surfaces plates de bas indices, nous pouvons (mais avec plus de temps de calcul) déterminer les structures de bande et la relaxation de ces surfaces vicinales. La présence de marches sur la surface donne également la possibilité de calculer une nouvelle quantité qui est l'énergie de marche, et surtout de comprendre ses variations avec la largeur des terrasses [140]. Cette quantité est très utile

géométrie des terrasses	géométrie des marches	notation de Somorjai	indices de Miller
(111)	(100)	$p(111) \times (100)$	$(p+1, p-1, p-1)$
(111)	$(\bar{1}11)$	$p(111) \times (\bar{1}11)$	$(p-2, p, p)$
(100)	(111)	$p(100) \times (111)$	$(1, 1, 2p-1)$
(100)	(010)	$p(100) \times (010)$	$(0, 1, p-1)$
(110)	(111)	$p(110) \times (111)$	$(2p-1, 2p-1, 1)$

TAB. 4.10 – Caractéristiques géométriques de 5 types de surfaces vicinales.  $p$  est le nombre de rangées atomiques parallèles à la marche dans une terrasse.

puisqu'elle détermine la forme des îlots en homoépitaxie sur une surface [143], et intervient dans la transition rugeuse. Elle joue également un rôle majeur dans la stabilité des surfaces vicinales par rapport à un facettage [141, 142].

#### 4.6.2 Calcul des énergies de marche isolée par la méthode EPP

Il existe un modèle relativement simple développé par Vitos *et al.* [139] qui permet de calculer l'énergie d'une marche isolée. Cette énergie est la valeur asymptotique de l'énergie de marche  $E_{step}(p)$  lorsque la largeur  $p$  des terrasses tend vers l'infini.

La première étape dans ce type de calcul est de déterminer à partir des énergies des surfaces denses (111), (100) et (110) calculées précédemment par méthode tous électrons ou méthode de liaisons fortes, les potentiels de paires effectifs (EPP pour *effective pair potentials*) entre plus proches voisins. Pour cela, il faut utiliser la relation suivante :

$$E_S(hkl) = \sum_{s=1}^{N_s} n_s(hkl) V_s \quad (4.45)$$

où  $n_s$  désigne le nombre de liaisons rompues dans la  $s^{ième}$  sphère de coordination pour la surface considérée ( $hkl$ ). La portée du potentiel de paires effectif dépend de la géométrie du cristal qui est étudié : dans le cas des métaux cubiques centrés (bcc) le nombre de sphères de coordination  $N_s$  incluses dans l'expansion est égale à 4, tandis que pour les métaux cubiques à faces centrées (fcc) la sommation s'arrête à la troisième sphère de coordination ( $N_s=3$ ). Connaissant les énergies  $E_S(111)$ ,  $E_S(100)$  et  $E_S(110)$ , il est facile à partir de l'équation (4.45) de déterminer les valeurs de  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ . Il reste à connaître les valeurs de  $n_s$ . Le tableau (4.11) illustre la démarche utilisée : dans un premier temps, il faut recenser,

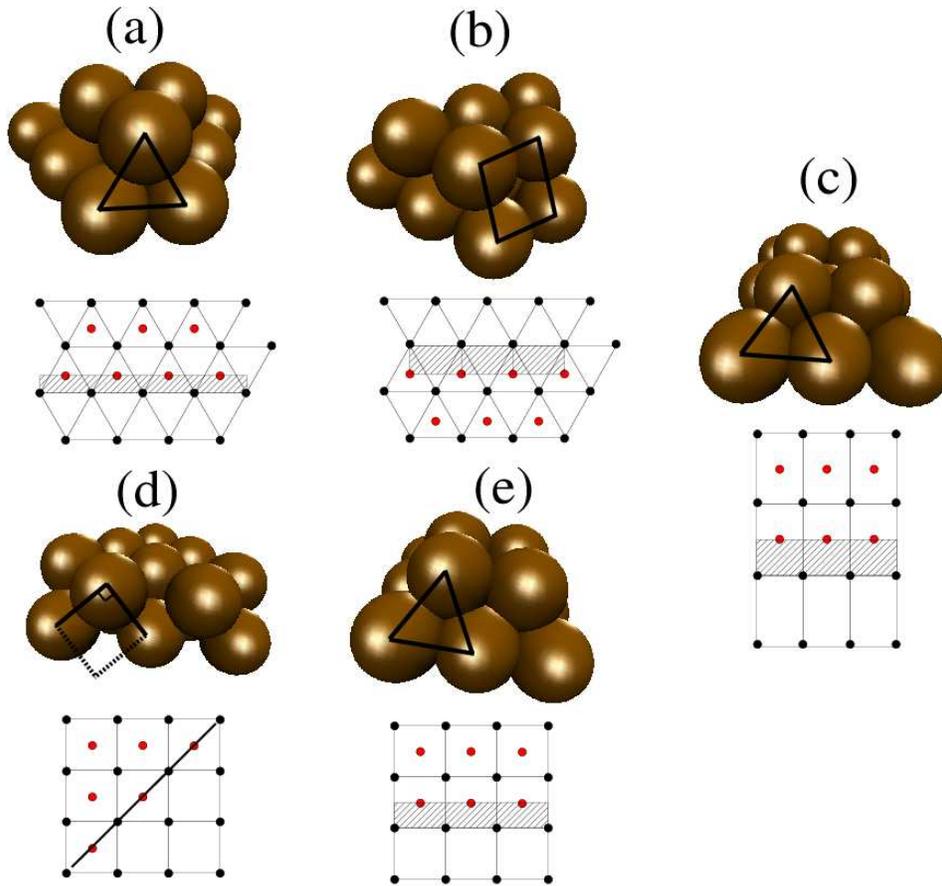


FIG. 4.18 – Présentation de la géométrie des facettes de différentes surfaces vicinales. En utilisant la notation de Somorjai, chaque schéma fait apparaître la géométrie 3D de la facette ainsi qu'une vue du dessus des marches des surfaces  $p(111) \times (\bar{1}11)$  (a),  $p(111) \times (100)$  (b),  $p(110) \times (111)$  (c),  $p(100) \times (010)$  (d) et  $p(100) \times (111)$  respectivement (e).

pour les atomes de chaque couche atomique (1 désignant le plan de surface) le nombre de premiers, deuxièmes et troisièmes voisins. Puis, en prenant comme référence un atome de volume, nous pouvons alors déduire le nombre de liaisons perdues dans chaque sphère de coordination lors de la création de la surface.

Les résultats issus du tableau (4.11) utilisés conjointement à l'équation (4.45) conduisent au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} E_S(111) = 3V_1 + 3V_2 + 12V_3 \\ E_S(100) = 4V_1 + 2V_2 + 16V_3 \\ E_S(111) = 6V_1 + 4V_2 + 20V_3 \end{cases} \quad (4.46)$$

	couche atomique	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$n_s$
Face (111)	1	9	3	15	$n_1=12-9= 3$
	2	12	6	21	$n_2=6-3= 3$
	3	12	6	24	$n_3=2\times 24-(15+21)= 12$
Face (100)	1	8	5	12	$n_1=2-8= 4$
	2	12	5	20	$n_2=2\times 6-(5+5)= 2$
	3	12	6	24	$n_3=2\times 24-(12+20)= 16$
Face (110)	1	7	4	14	$n_1=2\times 12-(7+11)= 6$
	2	11	4	18	$n_2=2\times 6-(4+4)= 4$
	3	12	6	20	$n_3=3\times 24-(14+18+20)= 20$
	4	12	6	24	

TAB. 4.11 – Détermination du nombre de liaisons rompues  $n_s$  dans chaque sphères de coordination.  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  sont les nombres de premiers, deuxièmes et troisièmes voisins respectivement pour un cristal FCC.

En prenant les valeurs des énergies de surfaces que nous avons présentées dans le tableau (4.4), la résolution de ce système permet d’obtenir les valeurs  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  qui sont listées dans le tableau (4.12). Nous constatons que ces dernières restent du même ordre de grandeur avec chacune des deux méthodes utilisées, que les signes sont les mêmes, et que comme pour les grandeurs calculées précédemment, la méthode des liaisons fortes donne des valeurs de potentiels de paires supérieures aux valeurs FLAPW.

Interactions de paire	FLAPW-LDA	spd TB
$V_1$	0.410	0.441
$V_2$	-0.017	-0.055
$V_3$	-0.007	-0.012

TAB. 4.12 – Potentiels de paires effectifs déduits des énergies de surface du tableau (4.4).

A partir des potentiels de paires ainsi déterminés, il est alors possible d’exprimer l’énergie d’une marche isolée  $E_{\text{step}}$  de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{step}}(p) &= \sum_{s=1}^3 n_{\text{step},s}(p) V_s; \\
 n_{\text{step},s}(p) &= n_s(p) - (p - 1 + f) n_s(\infty)
 \end{aligned}
 \tag{4.47}$$

où  $p$  caractérise le nombre de rangées atomiques parallèles à la marche dans une terrasse, et  $f$  comme le montre la figure (4.19) est un facteur géométrique dépendant de la surface vicinale. Les grandeurs  $n_s(p)$  et  $n_s(\infty)$  représentent le nombre total de liaisons rompues dans la  $s^{ième}$  sphère de coordination pour une surface vicinale et une surface plate, respectivement. Du fait de la courte portée des potentiels de paires,  $n_{step,s}(p)$  est constant dès que  $p$  atteint une valeur  $p_\infty$  qui est en fait très faible : le plus souvent, selon Vitos [139],  $p \leq 2$ . Raouafi *et al.* [144] ont montré que le modèle EPP proposé par Vitos est valide tant qu'il n'est pas nécessaire d'obtenir une précision sur les énergies de marche plus grande que  $\approx 10^{-2}$  eV et que les interactions entre marches ainsi que les relaxations sont négligées. Ce qui est notre cas pour les surfaces envisagées ici.

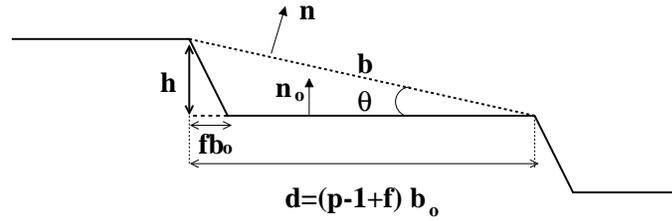


FIG. 4.19 – Coupe de la surface vicinale dans un plan perpendiculaire à la marche :  $b$  est la distance entre deux marches consécutives,  $b_0$  est la distance entre deux rangées consécutives d'une terrasse,  $\theta$  est l'angle de clivage et  $p$  le nombre de rangées atomiques parallèles à la marche dans une terrasse,  $f$  est un facteur géométrique dépendant de la surface vicinale et  $h$  est la distance interplanaire dans la direction perpendiculaire aux terrasses.

En utilisant l'équation (4.47) ainsi que les résultats des tableaux (4.11) et (4.12), nous pouvons calculer les énergies de marche des différentes surfaces vicinales répertoriées dans le tableau (4.10). Les valeurs obtenues à partir des EPP tirés des calculs FLAPW ainsi que des calculs de liaisons fortes sont rassemblées dans le tableau (4.13).

Orientation de la surface	énergie de marche	FLAPW-LDA	<i>spd</i> TB
$p(111) \times (100)$	$2V_1 + 4V_3$	0.792	0.832
$p(111) \times (\bar{1}11)$	$2V_1 + 4V_3$	0.792	0.832
$p(100) \times (111)$	$V_1 + 2V_2$	0.376	0.330
$p(100) \times (010)$	$2V_1 + 2V_2$	0.786	0.771
$p(110) \times (111)$	$V_2 + 2V_3$	-0.048	-0.080

TAB. 4.13 – Énergies de marche calculées pour plusieurs surfaces vicinales de platine en utilisant le modèle EPP proposé par Vitos *et al.* [139].

L'accord entre les deux types de résultats est raisonnable pour les surfaces vicinales présentant des terrasses denses de type (111) (écart relatif de l'ordre de 5%), en revanche pour les surfaces ouvertes de type  $p(100) \times (111)$ , l'écart relatif devient plus important (de l'ordre de 13%). Raouafi *et al* [144] ont en effet montré que pour les surfaces vicinales présentant des terrasses de géométrie (100), le potentiel  $V_2$  joue un rôle important dans la valeur de l'énergie de marche. Nous retrouvons bien cet effet ici, puisque dans le cas de la surface  $p(100) \times (111)$  où  $E_{step}(p)=V_1+2V_2$  l'écart relatif entre valeurs FLAPW et liaisons fortes est plus grand que pour la surface  $p(100) \times (010)$  où  $E_{step}(p)=2V_1+2V_2$  (contribution moins importante de  $V_2$  par rapport à  $V_1$  dans cette expression). D'après le tableau (4.12), nous remarquons qu'avec les énergies de surface  $E_S(hkl)$  données par les calculs de liaisons fortes, la valeur absolue du potentiel  $V_2$  est plus de deux fois supérieure à la valeur absolue de  $V_2$  déduit des énergies  $E_S(hkl)$  issues des calculs FLAPW.  $V_2$  dépend par conséquent très étroitement des énergies de surface plate utilisées comme référence au modèle de potentiel de paires effectif. En ce qui concerne les surfaces vicinales de type  $p(110) \times (111)$ , l'écart relatif entre les deux valeurs déterminées est assez conséquent puisqu'il est de plus de 50%. Pour ces surfaces, c'est l'influence de  $V_2$  par rapport à  $V_3$  qui est prépondérante. L'écart entre énergies de surface calculées à partir des méthodes TB et FLAPW étant très grand, nous obtenons de ce fait un écart de plus de 50% pour les énergies de marche. Néanmoins ce qu'il est important de retenir ici, c'est le fait que pour les deux types de calcul, nous obtenons une valeur de l'énergie de marche qui est négative et correspond donc à une surface à marche instable. Ce résultat confirme ceux de l'étude présentée dans la section précédente où nous avons vu que la surface de platine (110) présentait une reconstruction de type  $(1 \times 2)$ . Les surfaces vicinales de platine de terrasses (110) et de contre-marches (111) ne sont donc pas stables et vont préférer présenter une structure facettée, ce qui est exactement illustré par la reconstruction en rangée manquante de la face (110). Il faut noter qu'à partir des énergies de surface de Galanakis *et al.* [120], le potentiel  $V_2$  est déterminé comme étant une grandeur positive [147].

D'après les travaux antérieurs de Raouafi *et al.* [144], les valeurs des énergies des marches déterminées à l'aide du modèle développé par Vitos sont en bon accord avec le calcul complet utilisant le modèle de liaisons fortes *spd*, en tout cas dans le cas du rhodium, du palladium et du cuivre. Cependant, la méthode EPP ne permet pas de faire la différence entre une marche dite de type A (surface vicinale de terrasses (111) et contre-marches (100)) et une marche dite de type B (surface vicinale de terrasses (111) et contre-marches ( $\bar{1}11$ )). Dans les deux cas, l'énergie de marche vaut  $2V_1 + 4V_3$ . Pourtant ces différences sont mises en évidence expérimentalement [145, 146]. Il convient donc de

pousser le calcul pour illustrer cela.

### 4.6.3 Etude des surfaces (466) et (755)

Ce sous paragraphe est dédié à l'étude par calcul *ab initio* d'une surface vicinale de platine particulière. Elle vise à montrer la puissance des calculs *ab initio* pour différencier marche A et marche B contrairement à la méthode EPP. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, considérer la surface expérimentale de platine (997) revient à considérer un système relativement important du point de vue calculatoire puisque ce type de surface comporte 9 rangées atomiques parallèles à la marche et qu'il faut prendre de plus une épaisseur de film suffisante afin de s'affranchir des effets de taille. Les études de Raouafi *et al.* montrent, dans le cas des surfaces vicinales de terrasses (111), que l'énergie de marche par atome  $E_{step}(p)$  converge raisonnablement vers l'énergie de la marche isolée pour  $p \geq 5$ . Pour notre étude nous allons donc considérer des surfaces vicinales de type A et B avec  $p = 6$ , ce qui en notation de Miller donne :

- une surface vicinale (755) pour l'étude des marches A.
- une surface vicinale (466) ou (233) pour l'étude des marches B.

#### paramètres de calculs

Les figures (4.20) et (4.21) permettent de visualiser les surfaces vicinales de type (755) et (233) respectivement. La surface vicinale contenant les marches de type A est modélisée par des films de 26 couches d'épaisseurs orientées dans la direction [755], répétés périodiquement dans la direction  $z$  et séparés par l'équivalent de 20 couches de vide. Compte tenu de la grosseur de la cellule primitive, la convergence et les relaxations sont conduites avec une zone de brillouin irréductible contenant 5 points  $\vec{k}_{\parallel}$ . En revanche, les densités d'états locales du système ont été calculées avec 40 points  $\vec{k}_{\parallel}$  à l'intérieur de la zone irréductible de brillouin.

La surface vicinale de platine contenant les marches de type B est modélisée par des films de 45 couches orientées dans la direction [233], répétés périodiquement dans la direction  $z$  et séparés par l'équivalent de 20 couches de vide. Nous soulignons le fait que la cellule primitive correspondant à la surface (233) soit moitié moins longue suivant l'axe  $x$  permet pour un nombre d'atomes équivalent de presque doubler l'épaisseur du film considéré.

Nous avons gardé pour les atomes de platine un rayon muffin-tin égal à 2.3 a.u.; à l'intérieur des sphères, les densités de charge et les potentiels sont encore développés sur

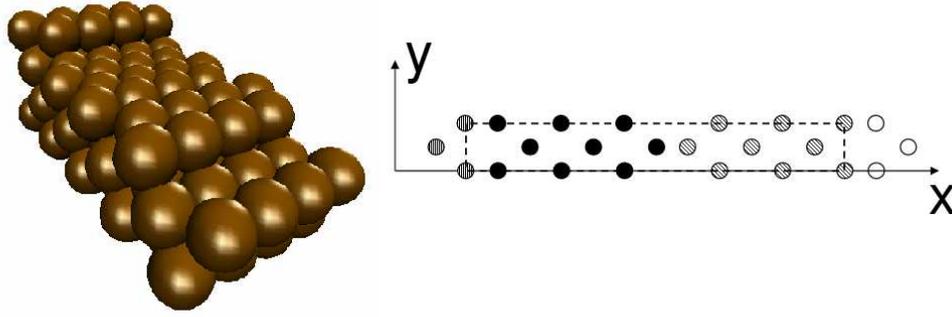


FIG. 4.20 – Surface vicinale de type (755). A droite, représentation du système en 3 dimensions, et à gauche, coupe suivant les axes  $x$  et  $y$  de la cellule primitive (rectangle en pointillés). Les atomes appartenant à un même plan suivant  $z$  présentent le même remplissage.

la base d'harmoniques de réseau dont le moment angulaire maximum peut aller jusqu'à  $l=8$ . Pour finir, nous avons pris une valeur de  $k_{max}$  égale non plus à 4 mais à 3.8.

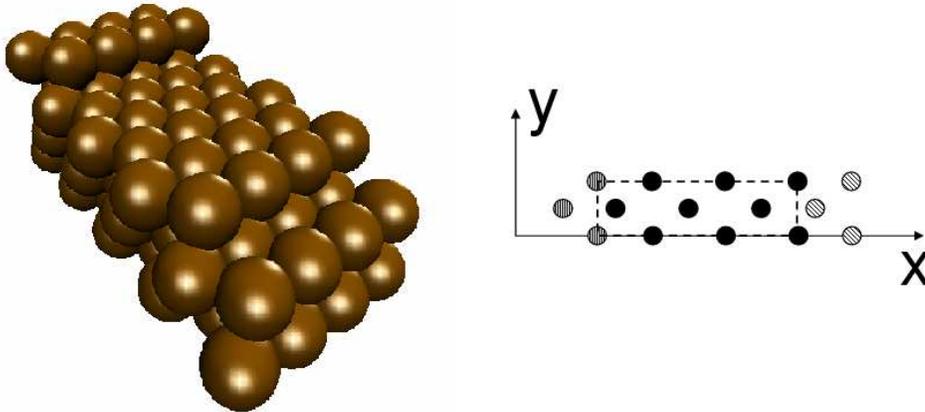


FIG. 4.21 – Surface vicinale de type (233). A droite, représentation du système en 3 dimensions, et à gauche, coupe suivant les axes  $x$  et  $y$  de la cellule primitive (rectangle en pointillés). Les atomes appartenant à un même plan suivant  $z$  présentent le même remplissage.

#### 4.6.4 Résultats

Dans un premier temps nous allons considérer des surfaces non relaxées et observer les densités d'états localisées sur certains atomes de la surface, puis tenter de calculer  $E_{step}$  pour chacune des marches envisagées. La figure (4.22) donne les densités d'états localisées sur différents atomes de la surface vicinale (233). La notation de ces atomes est également

représentée sur le schéma de droite. Comme dans le cas des surfaces plates (111), (100) et (110), nous observons une diminution de la largeur de la densité d'états lorsque nous passons d'atomes du volume à des atomes de la surface. De plus, plus l'atome considéré est proche de l'atome formant l'arête de la marche, moins la densité d'états est large. Ce résultat est bien en accord avec la règle qualitative qui stipule que la largeur de la densité d'états localisée sur un atome est proportionnelle à  $\sqrt{Z}$  où  $Z$  est le nombre de plus proches voisins de l'atome. Nous comprenons donc que lorsque nous passons de l'atome 17 (qui reste assez similaire à un atome de volume) à l'atome 22 (qui comparé à un atome de la surface possède encore moins de voisins) la largeur des densités d'états locales diminue.

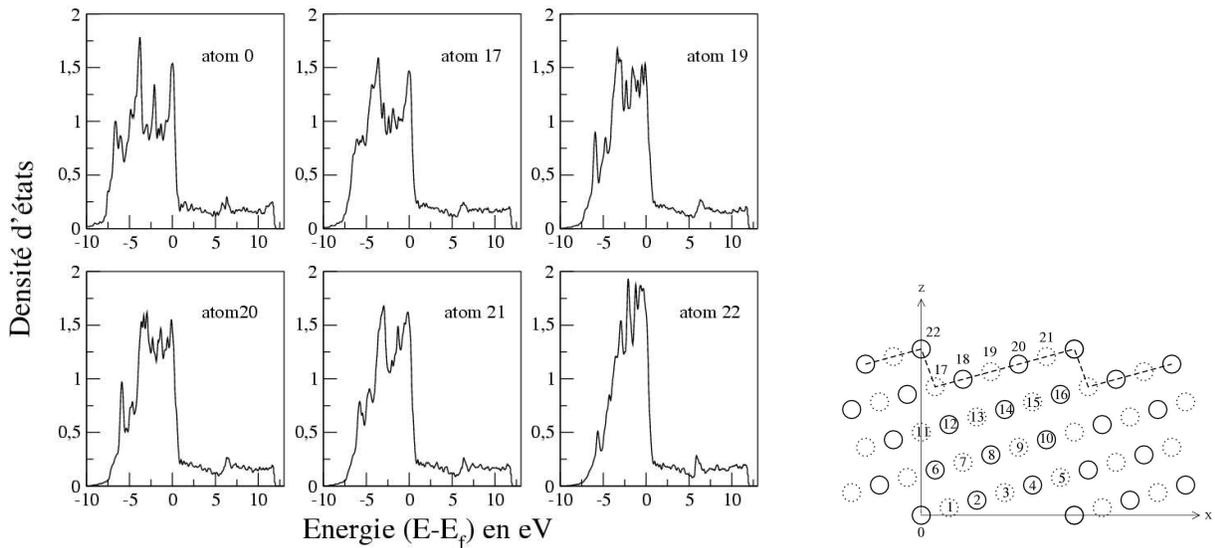


FIG. 4.22 – Densités d'états locales correspondant à différents atomes de la surface vicinale (233). Le schéma de droite permet de localiser les atomes auxquels fait référence la figure de gauche.

De même la figure (4.23) donne les densités d'états localisées sur différents atomes de la surface vicinale (755). Pour comparaison, il nous a semblé intéressant de reporter également sur ces mêmes graphes les densités locales des atomes équivalents de la surface (233) (en rouge). Les densités se superposent pour quasiment tous les atomes comparés. Les différences les plus marquées sont observées dans le cas de l'atome de bulk (noté 0) et entre les atomes 17 (marche B) et 19 (marche A). L'explication la plus plausible de ces écarts nous semble être le fait que le système utilisé pour modéliser la surface (755) est deux fois plus mince que le système modélisant la surface (233). L'environnement de l'atome 0 de la marche A n'est donc pas aussi similaire à celui d'un atome volumique au contraire de l'atome 0 de la marche B. On peut noter également que l'atome 19 possède

10 plus proches voisins tandis que l'atome 17 en possède 11.

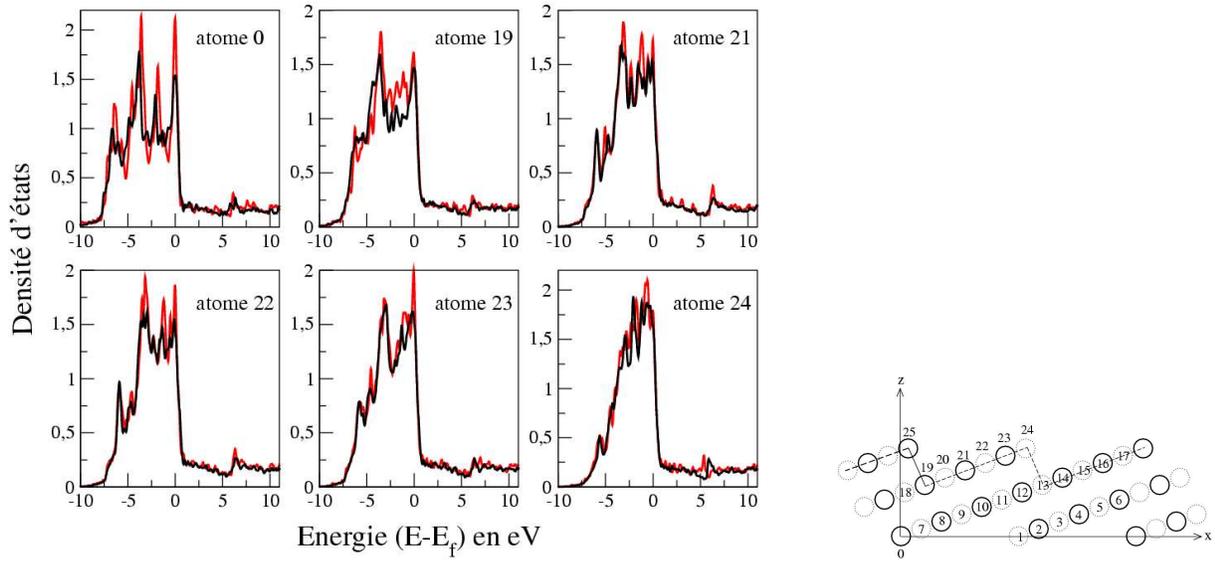


FIG. 4.23 – Densités d'états locales correspondant à différents atomes de la surface vicinale (755) (tracés rouges). Le schéma de droite permet de localiser les atomes auxquels fait référence la figure de gauche. Les tracés noirs correspondent aux densités d'états locales des atomes 0, 17, 19, 20, 21 et 22 (de gauche à droite et de haut en bas) de la surface (233).

Il est intéressant également de comparer pour un même système, les densités d'états locales calculées par la méthode tous électrons et la méthode de liaisons fortes. La figure (4.24) illustre cette comparaison dans le cas de la surface vicinale (233). Le calcul en liaisons fortes a été réalisé avec une zone de brillouin irréductible contenant 64 points  $\vec{k}_{\parallel}$ . Il faut noter que comme dans le cas des surfaces plates cette comparaison n'est possible que si les densités d'états locales sont renormalisées suivant l'équation (4.29). L'accord observé entre les deux types de calcul est très bon et prouve encore la validité de ces deux méthodes de calcul pour l'étude des surfaces à marche.

### Calcul de l'énergie de marche

Les calculs FLAPW, tout comme les calculs de liaisons fortes fournissent l'énergie électronique totale des systèmes comportant les marches de type A et B. De cette grandeur physique nous pouvons déduire les énergies  $E_{surf}(p)$  des surfaces vicinales. Nous sommes alors en mesure d'évaluer l'énergie de marche  $E_{step}(p)$  de la surface vicinale de  $p$  rangées

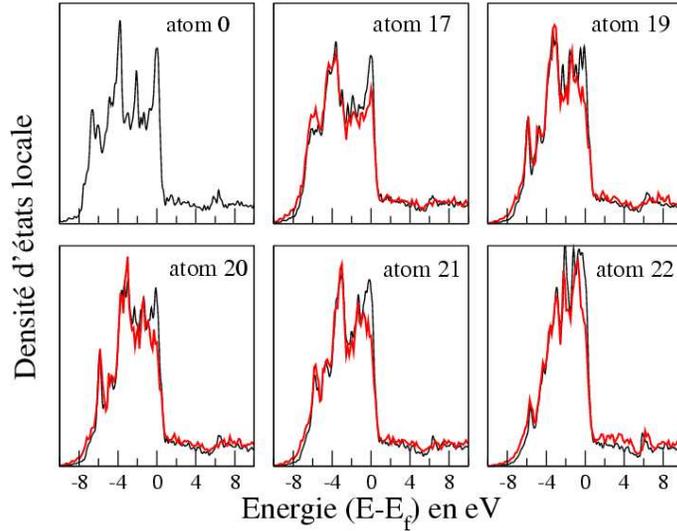


FIG. 4.24 – Densités d'états locales correspondant à différents atomes de la surface vicinale (233). En noir les résultats des calculs tous électrons et en rouge les résultats des calculs en liaisons fortes. Les mêmes notations que celles de la figure (4.22) sont utilisées.

atomiques dans la terrasse en utilisant la définition suivante [139] :

$$E_{step}(p) = E_{surf}(p) - (p - 1 + f)E_{surf}(\infty) \quad (4.48)$$

où  $E_{step}(p)$  est exprimée en eV par atome de marche et  $E_{surf}(\infty)$  est l'énergie par atome de surface d'un plan infini parallèle aux terrasses. Le facteur géométrique  $f$  est défini sur la figure (4.19). Dans la cadre de notre étude  $p=6$  et la géométrie des terrasses est de type (111). Soit :

$$\begin{aligned} E_{step}(755) &= E_{surf}(755) - \frac{17}{3}E_S(111) \quad \text{pour la marche de type A} \\ E_{step}(233) &= E_{surf}(233) - \frac{16}{3}E_S(111) \quad \text{pour la marche de type B} \end{aligned} \quad (4.49)$$

Les calculs FLAPW que nous avons menés sur chacun de ces deux systèmes nous permettent de déterminer les valeurs suivantes des énergies de marche :

$$\begin{aligned} E_{step}(755) &= 0.546 \text{ eV} \\ E_{step}(233) &= 0.583 \text{ eV} \end{aligned}$$

Ces deux valeurs diffèrent d'environ 25% des valeurs déterminées précédemment à l'aide du modèle EPP. Néanmoins, nous notons que comme nous pouvions nous y attendre l'utilisation de la méthode FLAPW permet de calculer pour chacune de ces marches, une énergie de formation différente, ce qui n'était pas le cas précédemment. Pour un système non relaxé, c'est la formation de la marche de type A qui est favorisée par rapport à

la marche de type B avec un rapport de 0.94. Expérimentalement, des études réalisées par microscopie tunnel sur la forme d'îlots de platine [148] montrent que la formation des marches de type B est fortement préférée à la formation des marches de type A avec un rapport de  $0.87 \pm 0.02$ . Le rapport que nous avons déterminé n'est donc pas du tout comparable. Toutefois, il faut noter ici que nous n'avons pas pris en compte la relaxation de la surface, ce qui comme l'ont montré Boisvert *et al.* [103] peut complètement inverser la tendance.

## Relaxation

Pour chacun des deux systèmes considérés, nous procédons à la relaxation des atomes appartenant aux couches externes jusqu'à ce que les forces ressenties par ceux-ci deviennent inférieures à 2 meV/a.u. La figure (4.25) permet de visualiser les modifications entraînées par la relaxation.

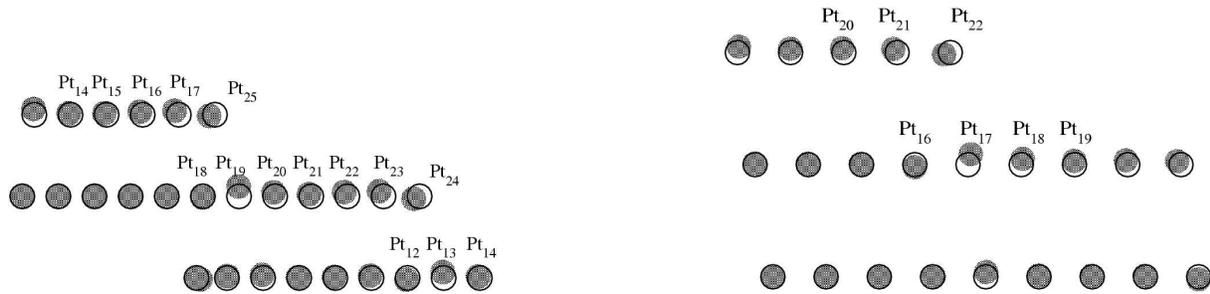


FIG. 4.25 – Illustration de la relaxation de la surface de platine (755) (à gauche) et de la relaxation de la surface de platine (233) (à droite). Les cercles pleins correspondent aux positions relaxées et les cercles vides aux positions non relaxées.

Les deux représentations de la figure (4.25) mettent en évidence une relaxation interne suivant l'axe  $z$  de chacun des atomes constituant l'arête des marches (atomes notés Pt<sub>24</sub> et Pt<sub>25</sub> pour la marche de type A et atome noté Pt<sub>22</sub> pour la marche de type B). Au contraire, les atomes formant le bas de la marche (Pt<sub>13</sub> et Pt<sub>19</sub> pour la marche A et Pt<sub>17</sub> pour la marche B) subissent une relaxation vers l'extérieur de la marche. Les atomes constituant la marche ou à proximité de la marche mis à part, aucun autre atome de chacun des deux systèmes considérés ici ne présente de déplacement dont l'amplitude est vraiment notable. Ceci tient certainement au fait, comme nous l'avons vu précédemment, que les terrasses de type (111) sont relativement denses et que par conséquent les relaxations leur étant associées sont généralement très faibles. Les tableaux (4.14) et (4.15) recensent les variations  $\Delta d = \frac{d_{ij}-d_0}{d_0}$  des distances inter-atomiques caractérisant la marche pour les systèmes (755) et (233) respectivement.

Atomes concernés	Variation de la distance (en %)
Pt <sub>17</sub> et Pt <sub>25</sub>	-3.09
Pt <sub>18</sub> et Pt <sub>25</sub>	-3.04
Pt <sub>19</sub> et Pt <sub>25</sub>	-0.12
Pt <sub>12</sub> et Pt <sub>24</sub>	-3.29
Pt <sub>13</sub> et Pt <sub>24</sub>	+1.50
Pt <sub>23</sub> et Pt <sub>24</sub>	-2.92

TAB. 4.14 – Variation relative des distances  $\Delta d$  entre les atomes constituant la marche de type A.  $\Delta d$  est donnée par :  $\frac{d_{ij}-d_0}{d_0}$  où  $d_{ij}$  est la distance entre deux atomes de platine voisins et  $d_0$  est la distance entre plus proches voisins en volume.

L’amplitude de ces variations de distances est environ deux fois plus importante que celles qui avaient pu être calculées dans le cas de la surface plate de platine (111) (cf. Tableau (4.7)). Toutes les valeurs rassemblées dans ces deux tableaux, exceptée celle se rapportant au couple Pt<sub>13</sub>–Pt<sub>24</sub> correspondent à une diminution des distances entre plus proches voisins. Ceci peut être justifié sur la base d’une considération très simple : l’atome de l’arête est en ”déficit” de voisins comparé à un atome de la surface, c’est pourquoi pour compenser ce manque de coordination, les atomes constituant la marche ont tendance à raccourcir les distances qui les séparent.

Atomes concernés	Variation de la distance (en %)
Pt <sub>21</sub> et Pt <sub>22</sub>	-3.29
Pt <sub>16</sub> et Pt <sub>22</sub>	-4.84
Pt <sub>17</sub> et Pt <sub>22</sub>	-1.65

TAB. 4.15 – Variation relative des distances  $\Delta d$  entre les atomes constituant la marche de type B.  $\Delta d$  est donnée par :  $\frac{d_{ij}-d_0}{d_0}$  où  $d_{ij}$  est la distance entre deux atomes de platine voisins et  $d_0$  est la distance entre plus proches voisins en volume.

Nous utilisons maintenant, ces deux structures optimisées pour recalculer l’énergie des marches de type A et B. Nous obtenons maintenant les valeurs suivantes :

$$E_{step}(755)=0.275 \text{ eV}$$

$$E_{step}(233)=0.241 \text{ eV}$$

Nous notons donc ici que le phénomène de relaxation affecte les valeurs des énergies de formation des marches de manière non négligeable. L’énergie de formation de la marche de type B est ainsi diminuée de 63% environ. Et comme Boisvert *et al* avaient pu le constater,

nous observons également un renversement en faveur de la formation des marches de type B qui sont alors favorisées au détriment des marches de type A avec un rapport de l'ordre de 0.88.

#### **4.7 Article : Comparative study of *ab initio* and tight-binding electronic-structure calculations applied to platinum surfaces.**

# Chapitre 5

## FLAPW et étude STM

### 5.1 Rappel simple sur la théorie du STM

Depuis son invention par Binnig et Rohrer en 1982 [10, 11], le microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope ou STM) est devenu un outil très largement utilisé dans le domaine de l'étude des surfaces. D'ailleurs, comme nous avons pu le voir dans la première partie de ce travail, le STM peut également être utilisé, dans certaines conditions, pour déplacer des atomes, en les tirant ou en les poussant et pour exciter les modes vibrationnels de certaines molécules ou atomes.

#### 5.1.1 Le principe de l'effet tunnel

En mécanique classique, un électron, rencontrant une barrière de potentiel, ne peut la traverser s'il possède une énergie  $E$  inférieure à celle de la barrière. Dans une approche quantique, la fonction d'onde  $\psi$  associée à l'électron n'est pas nulle à l'intérieur et au-delà de la barrière de potentiel. Dans ces conditions, les électrons ont la possibilité de franchir la barrière de potentiel lorsque la largeur de celle-ci n'est pas trop grande : ce phénomène physique porte le nom d'effet tunnel.

Pour comprendre le principe de l'effet tunnel, nous pouvons considérer le modèle unidimensionnel de la figure (5.1) où un électron incident rencontre une barrière de potentiel  $U(z)$  de largeur  $d$ . Les solutions de l'équation de Schrödinger pour chaque région correspondent à deux ondes progressives  $\Psi_G$  et  $\Psi_D$  à gauche et à droite de la barrière, et à une onde évanescente à l'intérieur de la barrière [149].

A l'aide des conditions de continuité, il est facile d'établir l'expression du coefficient

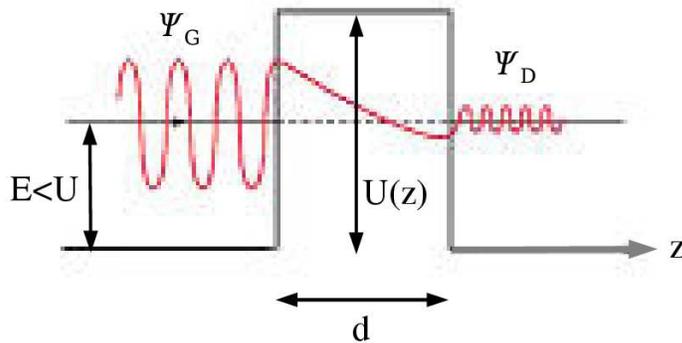


FIG. 5.1 – Barrière de potentiel dans un modèle unidimensionnel.

de transmission  $T(E)$  d'un électron de la partie gauche de la barrière vers la droite :

$$T(E) = \left| \frac{\Psi_D}{\Psi_G} \right|^2 \approx \frac{16E(U-E)}{U^2} \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} d\right) \text{ avec } \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar} d \gg 1 \quad (5.1)$$

Nous voyons donc ici que la transmission sera exaltée lorsque  $E$  sera très proche de  $U$  car dans ces conditions  $T(E) \approx 1$ . Nous remarquons également que la quantité importante intervenant dans cette expression est  $(U-E)$  pour l'aspect énergétique ou  $\sqrt{2m \frac{(U-E)}{\hbar}}$  qui caractérise un vecteur  $K$ . Nous retrouvons ici une onde évanescence de vecteur d'onde  $K$  décroissante lorsque l'électron passe de gauche à droite.

### 5.1.2 Calcul du courant tunnel

Dans une première approche, on considère le STM comme deux électrodes polarisées, de travaux de sortie  $\Phi_G$  et  $\Phi_D$ , séparées par un isolant tel que le vide. Les niveaux de Fermi  $E_{FG}$  et  $E_{FD}$  des deux électrodes se décalent en fonction de la différence de potentiel électrique appliquée  $V$  et un courant tunnel s'établit à travers la barrière de potentiel. Lorsqu'une faible tension entre les deux électrodes est appliquée, la barrière de potentiel peut être modélisée par une forme trapézoïdale telle que représentée sur la figure (5.2).

Dans l'approche simpliste précédente, pour des électrons 1D, le courant tunnel peut alors être exprimé de la manière suivante [150] :

$$\begin{aligned} I_t &\propto V \exp(-2Kd) \\ K &\propto \sqrt{\frac{\Phi_G + \Phi_D}{2}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Dans ce cas, le courant tunnel est directement proportionnel à la différence de potentiel  $V$  et dépend exponentiellement de la distance entre les deux électrodes comme le laissait présager l'expression (5.1) de présentation de l'effet tunnel.

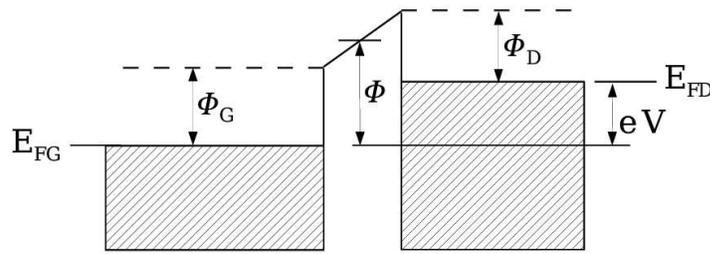


FIG. 5.2 – Barrière de potentiel trapézoïdale.

Dans une approche plus réaliste, on considère que le faible recouvrement des orbitales atomiques des deux électrodes est à l'origine du courant tunnel. La figure (5.3) présente le diagramme d'énergie du système comprenant les deux électrodes séparées par le vide. Les énergies sont référencées par rapport au vide. Lorsque les deux électrodes sont approchées et qu'elles ne sont plus séparées que de quelques angströms, l'énergie potentielle  $U_B$  de la jonction est différente des énergies  $U_G$  et  $U_D$  des électrodes de gauche et de droite lorsqu'elles sont isolées.

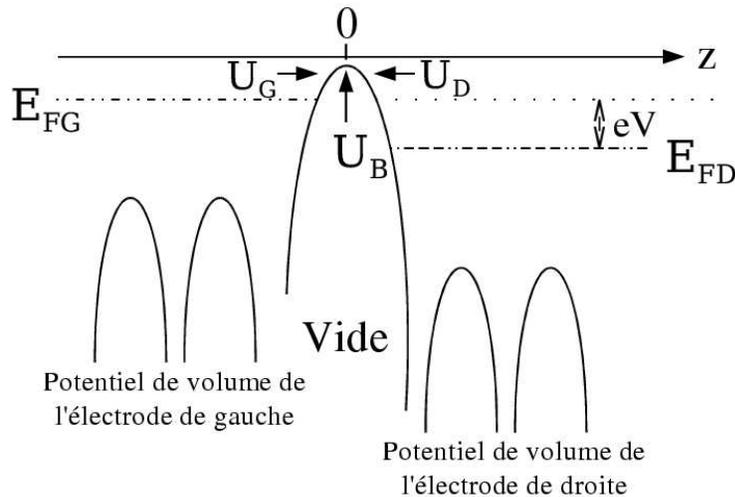


FIG. 5.3 – Diagramme des énergies d'un système à deux électrodes séparées par du vide.

Le système est séparé en deux sous-systèmes, de part et d'autre de  $z=0$ . Cette approximation permet de mettre en œuvre la méthode des perturbations dépendantes du temps. On identifie alors :

$U_G$  avec  $U_B$  pour  $z < 0$  (en prenant  $U_D = 0$ )

$U_D$  avec  $U_B$  pour  $z > 0$  (en prenant  $U_G = 0$ ).

La différence des niveaux d'énergie entre les deux électrodes vérifie :  $E_{FG} - E_{FD} = eV$ . D'après les travaux de Lang [151, 152], basés sur le formalisme hamiltonien tunnel de Bardeen [153], à chaque électrode est associé un Hamiltonien noté  $\mathbb{H}_G$  (respectivement  $\mathbb{H}_D$ ) vérifiant :

$$\mathbb{H}_{G(D)} = \mathbb{H}_0 + U_{G(D)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_{G(D)} \quad (5.3)$$

La fonction d'onde d'un électron tunnel peut s'écrire comme une combinaison linéaire des états des deux électrodes :

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \sum_{\mu} a_{\mu}(t) \Psi_{G\mu} e^{-i\frac{E_{\mu}t}{\hbar}} + \sum_{\nu} b_{\nu}(t) \Psi_{D\nu} e^{-i\frac{E_{\nu}t}{\hbar}} \\ &\text{avec } \left( \mathbb{H}_{G(D)} - E_{\mu(\nu)}^{G(D)} \right) \Psi_{G\mu(D\nu)} = 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

où  $\mu$  et  $\nu$  réfèrent respectivement les états électroniques des électrodes de gauche et de droite. A  $t = -\infty$ , l'électron est dans l'état  $\Psi_{G\mu}$  avec les conditions aux limites :  $a_{\mu}(-\infty)=1$  et  $b_{\nu}(-\infty)=0$  [93]. Lorsque les deux électrodes sont approchées, l'Hamiltonien total s'écrit  $\mathbb{H} = \mathbb{H}_G + U_D$ . En considérant l'interaction entre les deux électrodes comme faible, la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps dans la théorie des perturbations au premier ordre, nous amène à définir la matrice de transition  $M_{\mu\nu}$  d'un électron de l'état  $\mu$  de gauche vers l'état  $\nu$  de droite :

$$M_{\mu\nu} = \langle \Psi_{D\nu} | U_D | \Psi_{G\mu} \rangle \quad (5.5)$$

En utilisant le théorème de Green, cette équation peut être réécrite :

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{surface} [\Psi_{D\nu}^* \cdot \nabla \Psi_{G\mu} - \nabla \Psi_{D\nu}^* \cdot \Psi_{G\mu}] dS \quad (5.6)$$

L'équation (5.6) est intégrée sur une surface dans la barrière de potentiel entre les deux électrodes. D'après la règle d'or de Fermi, l'expression du courant tunnel (circulant de gauche à droite), en fonction de la différence de potentiel  $V$  et de la fonction de distribution de Fermi-Dirac  $f$ , est :

$$I = e \sum_{\mu, \nu} f(E_{\mu}^G) (1 - f(E_{\nu}^D + eV)) P_{\mu\nu} \quad (5.7)$$

$P_{\mu\nu}$  représente la probabilité de transition par tunnel élastique de l'électron de l'état  $\mu$  vers l'état  $\nu$ .

$$P_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu}^G - E_{\nu}^D) \quad (5.8)$$

Dans la limite des faibles tensions et températures, l'expression du courant tunnel devient :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu^D - E_{FD}) \delta(E_\mu^G - E_{FG}) \quad (5.9)$$

Comme dans l'approche la plus simple du STM (équation (5.2)), nous voyons réapparaître la tension  $V$  qui pondère le courant ainsi que deux distributions de Dirac qui accordent de l'importance aux énergies proches des niveaux de Fermi à droite et à gauche. Nous voyons également apparaître le quantum de conductance  $\frac{e^2}{\pi h}$ .

Le principal problème revient à évaluer la matrice de transition en fonction de l'expression analytique des états des deux électrodes. Pour mieux rendre compte du fonctionnement du microscope, l'une des électrodes a été remplacée par une pointe sphérique ou par un atome résiduel : la mesure du courant tunnel devenant ainsi locale. Même si les théories actuelles permettent de décrire correctement les fonctions d'onde associées aux états électroniques de la surface, la modélisation d'une pointe réelle est complexe. Comme l'illustre la figure (5.4), celle-ci n'est pas forcément terminée par un seul atome ou ne présente pas une forme sphérique.

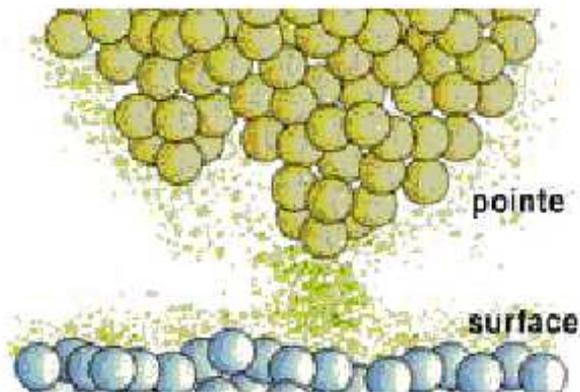


FIG. 5.4 – Modèle plus réaliste d'une pointe.

### 5.1.3 Modélisation d'une pointe : modèle de Tersoff et Hamann

Pour aller plus avant dans le calcul du courant, Tersoff et Hamann [154, 155, 156] ont proposé de calculer la matrice de transition  $M_{\mu\nu}$  à partir de considérations simples sur la géométrie de la pointe et la forme des fonctions d'onde en présence. La pointe est assimilée à une sphère et est modélisée par un puits de potentiel sphérique (orbitale atomique  $s$ ).

La fonction d'onde  $\Psi_\mu^{pointe}$  associée à la pointe s'écrit sous la forme :

$$\Psi_\mu^{pointe} \propto \frac{C}{\kappa_\mu |\vec{r} - \vec{r}_0|} \exp(-\kappa_\mu |\vec{r} - \vec{r}_0|) \quad (5.10)$$

où  $\kappa_\mu$  est la constante de décroissance de la fonction d'onde dans le vide. La dépendance en  $\frac{1}{r}$  précise bien le caractère  $s$  de l'orbitale tandis que l'exponentielle assure la décroissance de l'onde lorsque la distance pointe-surface augmente.

Sur la figure (5.5), l'extrémité de la pointe est représentée comme une sphère de rayon  $R$  centrée en  $\vec{r}_0$ .

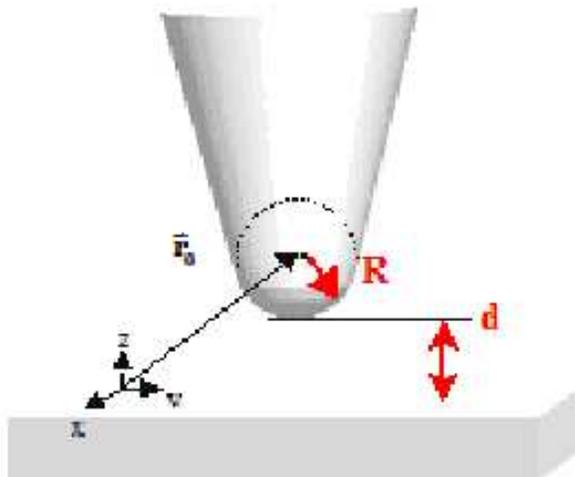


FIG. 5.5 – Modèle de la pointe STM selon Tersoff et Hamann

Quant aux fonctions d'onde des états électroniques de surface  $\Psi_\nu^{surf}$  associées à l'échantillon de surface, elles sont développées sous la forme :

$$\Psi_\nu^{surf} \propto \sum_G a_G \exp \left[ -\sqrt{\kappa_\nu^2 - |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2} z \right] \exp \left[ i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}) \vec{r}_\parallel \right] \quad (5.11)$$

où  $\kappa_\nu^2 = \frac{2m\Phi_\nu}{\hbar^2}$ ,  $\Phi_\nu$  représente le travail de sortie des électrons de la surface,  $\vec{k}_\parallel$  est un vecteur d'onde de Bloch et  $\vec{G}$  un vecteur du réseau réciproque de la surface qui traduit le fait que le matériau est périodique dans la direction parallèle à la surface. Afin de simplifier le raisonnement, on suppose que les travaux de sortie de la pointe et de la surface sont identiques, et par conséquent :  $\kappa_\nu = \kappa_\mu = \kappa$ . Les fonctions d'ondes associées à la surface sont périodiques dans le plan de la surface et décroissantes dans le vide. A partir de ces définitions de  $\Psi_\mu^{pointe}$  et  $\Psi_\nu^{surf}$ , l'expression analytique de la matrice de transition  $M_{\mu\nu}$  peut être calculée et l'expression du courant tunnel est alors la suivante :

$$I \propto V D_p(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \rho(\vec{r}_0, E) \quad (5.12)$$

Cette relation montre que  $I$  est proportionnel à la densité d'états de la pointe  $D_p(E_F)$  et à la densité d'états locale de la surface  $\rho(\vec{r}_0, E)$  à la position  $\vec{r}_0$  de la pointe et au niveau de Fermi. Les images STM représentent donc une mesure locale des courbes d'isodensités d'états. Il convient de prendre en compte l'influence de cette densité d'états dans l'interprétation des images. De plus, cette théorie montre que la résolution latérale ne dépend que la forme de la pointe. Selon Tersoff [154], elle peut être exprimée sous la forme simple :  $\sqrt{2\kappa^{-1}(R+d)}$  où  $R$  et  $d$  sont exprimés en angströms.

Bien que la théorie de Tersoff et Hamann permette de comprendre la majeure partie des images STM, elle n'explique pas toutes les observations expérimentales. Par exemple, lorsque la distance pointe-échantillon est faible, l'interaction forte entre la pointe et la surface doit être prise en compte [157]. On doit alors mieux décrire la pointe en ajoutant des orbitales atomiques. Chen a montré, dans un modèle unidimensionnel, que la rugosité (définie comme la différence de hauteur  $z_{max} - z_{min}$ ) augmente si les orbitales  $p$  et  $d$  sont prises en compte [158]. Ainsi, dans le cas d'orbitales  $p_z$  ou  $d_{z^2}$ , les corrugations  $\Delta z_{p_z}$  et  $\Delta z_{d_{z^2}}$  peuvent être de 1.5 à 4 fois plus grandes que la corrugation  $\Delta z_s$ .

### 5.1.4 Les images en microscopie à effet tunnel

En fonction de la différence de potentiel  $V$  entre l'échantillon et la pointe (le potentiel de la pointe est pris comme référence), les images STM peuvent être considérablement modifiées. En effet, en microscopie à effet tunnel, les images représentent une cartographie des courbes d'isodensités d'états au niveau de Fermi (comme l'indique l'équation (5.12)). D'après l'expression du coefficient  $T(E)$  (cf. équation (5.1)), plus l'énergie des électrons est importante, plus la probabilité de transmission est grande. Dans ces conditions, les électrons contribuant au courant tunnel proviennent essentiellement du niveau de Fermi. Notons que la densité d'états de la pointe métallique peut être généralement considérée comme constante. On distingue deux types de polarité suivant le signe du potentiel  $V$  existant entre la pointe et la surface (voir la figure (5.6)) :

- une polarité positive : les électrons tunnel traversent la barrière de potentiel de la pointe vers les états vides de la densité d'états  $n(E)$  de la surface. Ainsi, une variation de tension permet de sonder les états vides de la surface.

- une polarité négative : les électrons contribuant au courant tunnel proviennent du niveau de Fermi de la surface. Dans ce cas, l'image devient peu sensible à la densité d'états pleins de la surface.

Pour finir, l'amplitude des effets spectroscopiques est en général très faible (quelques

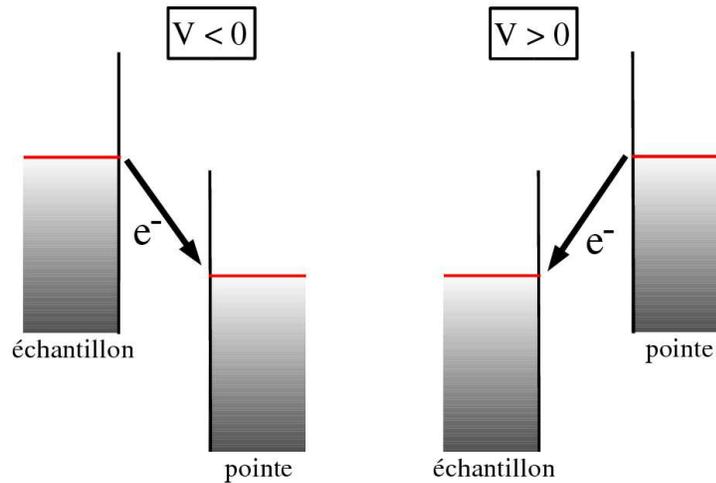


FIG. 5.6 – Influence de la polarité de la tension sur le sens du courant tunnel.

angströms) et ne se rencontre que dans le cas d'observation en résolution atomique ou lorsque la rugosité est faible. Il est alors nécessaire d'observer la surface pour différentes valeurs de la tension afin de dissocier, si possible, la topographie des effets spectroscopiques.

## 5.2 Images STM des marches de Platine

### 5.2.1 Quelques images expérimentales

La surface de platine qui est très largement utilisée lors de diverses expériences et modèles théoriques est formée d'une succession de marches droites parfaites monoatomiques séparées par des terrasses (111) de 20 Å de long et dont la distribution des largeurs est très faible ( $\sigma=2.9$  Å). Cette remarquable périodicité des marches est le résultat des interactions répulsives élastiques qui existent entre chacun des défauts étendus. La figure (5.7) montre des images STM de la surface de Pt(997) [159] obtenues à l'EPF Lausanne par P. Gambardella.

Le cliché de gauche de la figure (5.7) met bien en évidence la régularité de la distribution des marches sur la surface vicinale. Le cliché de droite représente la meilleure résolution que l'on puisse obtenir avec cette surface de platine. Ce n'est pas la résolution atomique mais il permet d'observer les marches et de compter les rangées de platine constituant les terrasses. Le cliché de gauche de la figure (5.8) est une coupe dans la direction perpendiculaire aux marches de l'image commentée précédemment. Il fait apparaître des

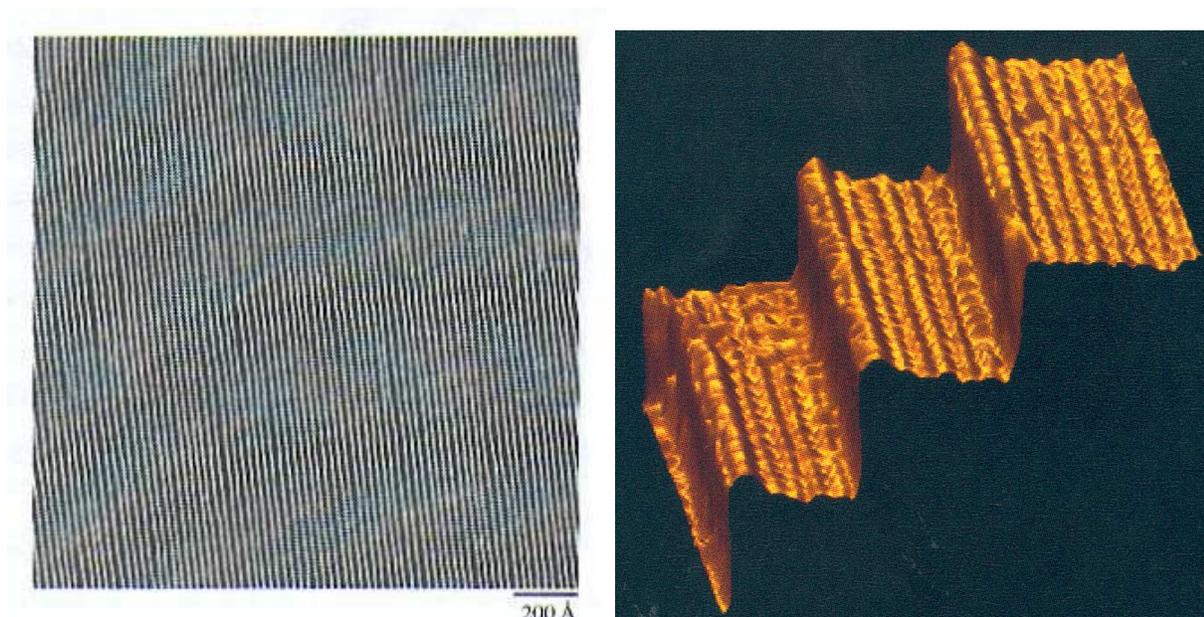


FIG. 5.7 – A gauche : image  $\partial z/\partial x$  de la surface propre de Pt(997) fournie par P. Gambardella. La direction descendante des marches est de la droite vers la gauche.  $I=1.0$  nA,  $V=0.6$  V. A droite : cliché 3D plus fin des marches.  $I=2.7$  nA,  $V=10$  mV.

zones plus ou moins lumineuses, et notamment, des spots plus clairs qui reflètent les positions des atomes de surface. Sur ce cliché, on peut reconnaître la structure hexagonale des terrasses de type (111) de la surface vicinale. Le graphe de droite représente la position de la pointe selon la coordonnée  $z$  lorsqu'elle balaie la surface suivant la ligne noire du cliché de gauche. Le tracé de ce graphe permet d'identifier sans équivoque les positions des marches sur la surface et même de mesurer la hauteur de celles-ci. Dans le cas présent, la hauteur des marches est évaluée à  $2.35 \pm 0.05$  Å. Ces valeurs sont en accord avec la valeur théorique du paramètre de maille expérimental du platine de  $2.26$  Å ( $\sqrt{6}/3 \times a_{exp}$ ).

Une autre observation qui peut être faite sur cette figure est qu'apparemment la pointe remonte légèrement en  $z$  lorsqu'elle se trouve au niveau de la marche. Cette remarque est à l'origine de notre travail sur le STM et les effets de relaxation. En effet, plusieurs raisons peuvent expliquer cette protubérance au niveau de la marche. On peut penser à l'existence d'un état électronique de marche localisé à cette énergie. La seconde raison concerne plus la position des atomes. En effet, si une relaxation importante s'opère au niveau de la marche, non seulement la position des atomes va changer mais également la structure électronique inhérente à cette relaxation. Notre étude précédente sur le platine vicinal relaxé doit en principe nous éclairer sur ces deux effets. Enfin, il se peut que cette observation n'ait pas réellement de sens physique et qu'elle soit due à l'inertie de l'appareillage STM. En effet,

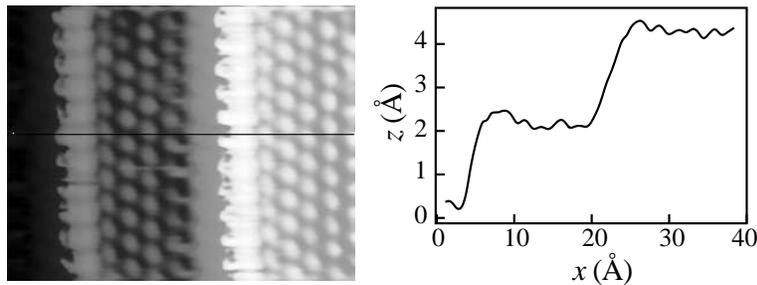


FIG. 5.8 – A gauche : cliché à deux dimensions de la surface vicinale de platine (997). Le contraste au niveau des couleurs (spots clairs ou foncés) rend compte de la troisième dimension, à savoir la position en  $z$  des atomes. A droite : évolution de la hauteur de la pointe suivant la ligne de balayage représentée par le segment de droite du cliché de gauche.

après discussions avec quelques expérimentateurs, cette légère remontée ( $\approx 0.2$  Å) de la pointe au niveau de la marche n'est pas facile à observer. Elle pourrait par conséquent être attribuée au temps de réponse de l'appareil qui ne redescend pas assez vite après avoir remonté la marche. Il nous a donc semblé intéressant de vérifier les deux premières hypothèses.

### 5.2.2 Images STM obtenues par calcul *ab initio*

A partir du système de platine (233) relaxé précédemment (la surface (997) requiert des calculs plus lourds et surtout plus longs à mettre en œuvre) nous tentons de reproduire théoriquement les images STM des marches. Nous avons vu précédemment que selon la théorie de Tersoff, le courant tunnel est directement proportionnel à la densité d'états locale de la surface à la position de la pointe (voir équation (5.12)). Pour simuler des expériences STM effectuées à courant constant, nous allons donc évaluer la densité d'états locale du platine (233)  $\rho(\vec{r}, E)$ , intégrer cette dernière sur l'intervalle d'énergie  $[E_F; E_F + \Delta E]$  ou  $[E_F - \Delta E; E_F]$  et étudier les courbes d'isodensité.  $\Delta E$  est comparable à la tension Bias appliquée entre la pointe du STM et l'échantillon. La tension Bias correspond à la différence de potentiel qui est appliquée entre l'échantillon et la pointe STM. Les densités d'états locales  $\rho(\vec{r}, E)$  ont été évaluées en utilisant 40 points  $\vec{k}_{\parallel}$  à l'intérieur de la zone irréductible de brillouin 2D.

Si nous nous référons aux conditions d'obtention des clichés expérimentaux présentés précédemment, il semble qu'en général pour obtenir la résolution quasi-atmosphérique des tensions Bias de l'ordre d'une dizaine de meV soient utilisées. Nous avons étudié les courbes

d'isodensités pour trois intervalles différents d'intégration :

- $[E_F - 10 \text{ meV}; E_F]$
- $[E_F; E_F + 10 \text{ meV}]$
- $[E_F; E_F + 0.3 \text{ eV}]$

Les deux premiers choix collent à la réalité expérimentale. On peut également lorsqu'on calcule ces images STM changer le poids de la densité. D'un point de vue expérimental, cela revient à modifier la hauteur de référence de la pointe. Par exemple, si l'on effectue deux calculs avec une même tension mais avec des densités dont une est cinq fois plus grande que l'autre, alors le courant tunnel de référence sera 5 fois plus élevé et la pointe sera beaucoup plus proche de la surface pour la densité plus forte.

Dans un premier temps, nous avons calculé des images d'isodensité à deux dimensions. Ces dernières sont présentées sur la figure (5.9) pour différentes tensions.

D'après les images obtenues, nous remarquons que comme nous pouvions nous y attendre, la qualité ainsi que la résolution de ces clichés théoriques dépendent fortement de l'intervalle d'intégration qui est choisi, de même que dans le cas expérimental ces deux critères dépendent fortement de la tension Bias qui est appliquée entre la pointe et l'échantillon. La caractéristique commune à tous ces clichés est qu'ils mettent tous en évidence la structure hexagonale des terrasses. Néanmoins, la résolution de ces derniers varient fortement suivant l'intervalle d'énergie sur lequel l'intégration de la densité est effectuée. Les clichés (a) et (b) correspondent à une intégration effectuée sous le niveau de Fermi. Pour obtenir le cliché (a) nous avons sélectionné une densité 5 fois plus élevée que pour le cliché (b). D'un point de vue expérimental cela reviendrait à effectuer la manipulation avec un courant tunnel également cinq fois plus élevé, autrement dit en plaçant la pointe très près de l'échantillon. Sur ce premier cliché nous observons en fait "réellement" les atomes ou tout du moins leur enveloppe électronique et ce pour les deux raisons suivantes :

1) l'intégration sur l'énergie est effectuée en dessous du niveau de Fermi, ce qui revient à observer les états électroniques occupés

2) la valeur de la densité choisie pour tracer la courbe d'isodensité est sûrement trop élevée et il est probable que les états sondés ici se situent au niveau de la surface et non dans le vide.

Le cliché (b) ressemble beaucoup plus au cliché de la figure (5.8) expérimentale car la résolution atomique n'est pas tout à fait obtenue. On distingue néanmoins la structure hexagonale des atomes de surface. Comparée aux clichés suivants (c) et (d) qui correspondent à des intégrations sur l'énergie effectuées au dessus du niveau de Fermi, la

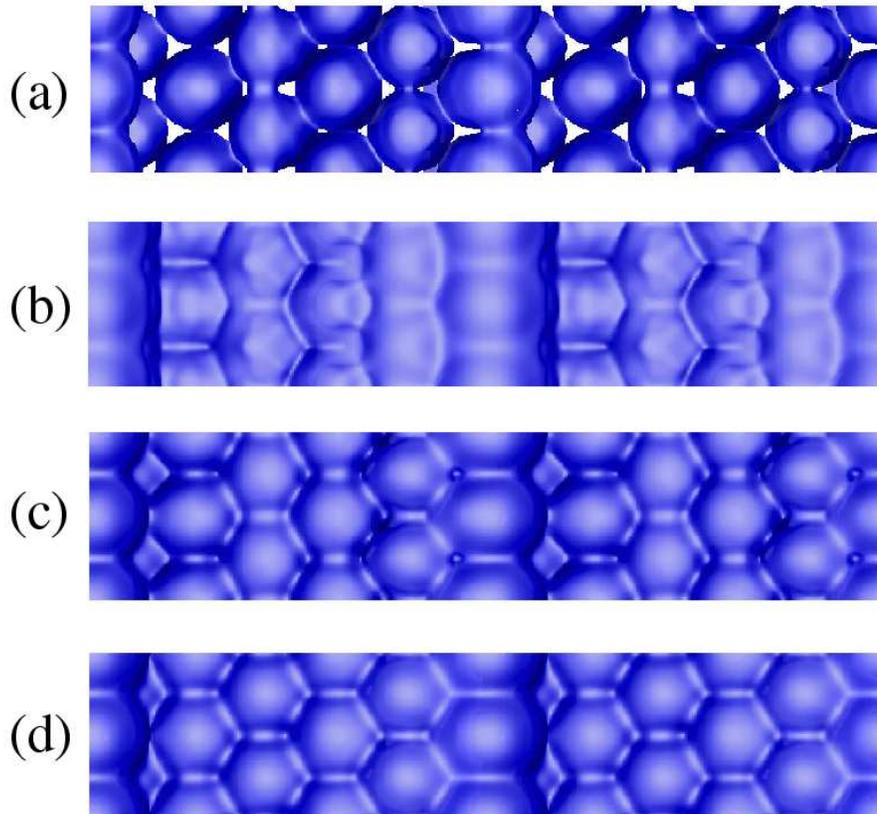


FIG. 5.9 – Clichés à deux dimensions de la surface vicinale de platine (233). Le contraste au niveau des couleurs rend compte de la troisième dimension, à savoir la position en  $z$  des atomes. Ces images ont été obtenues par intégration de la densité d'états locale sur différents intervalles d'énergie et pour différentes valeurs d'isodensité considérées. En (a), l'énergie est intégrée sur  $[E_F - 10 \text{ meV}; E_F]$  et l'isodensité égale à  $5 \times 10^{-6}$ , en (b) les paramètres sont  $[E_F - 10 \text{ meV}; E_F]$  et  $10^{-6}$ , en (c)  $[E_F; E_F + 10 \text{ meV}]$  et  $2 \times 10^{-6}$  et en (d)  $[E_F; E_F + 0.3 \text{ eV}]$  et  $2 \times 10^{-4}$ .

résolution est beaucoup plus faible. Il semblerait qu'une tension positive permette de mieux imaginer le platine. Ici il faut toutefois rester prudent dans les comparaisons puisque d'une part le cliché (c) correspond à une densité deux fois plus élevée que celle utilisée pour le cliché (b) et d'autre part le cliché (d) correspond à une intégration sur un intervalle d'énergie trente fois plus grand que pour les clichés (b) et (c).

Afin de compléter cette étude théorique à deux dimensions, nous avons tout comme les expérimentateurs évalué la hauteur de la pointe, ici, fictive suivant des lignes de balayages de la surface. La hauteur de la pointe correspond en fait à la hauteur nécessaire pour suivre une ligne d'isodensité donnée. Ces résultats sont présentés sur la figure (5.10). L'évolution de  $z$  en fonction de la position  $x$  offre plus de détails au niveau des terrasses

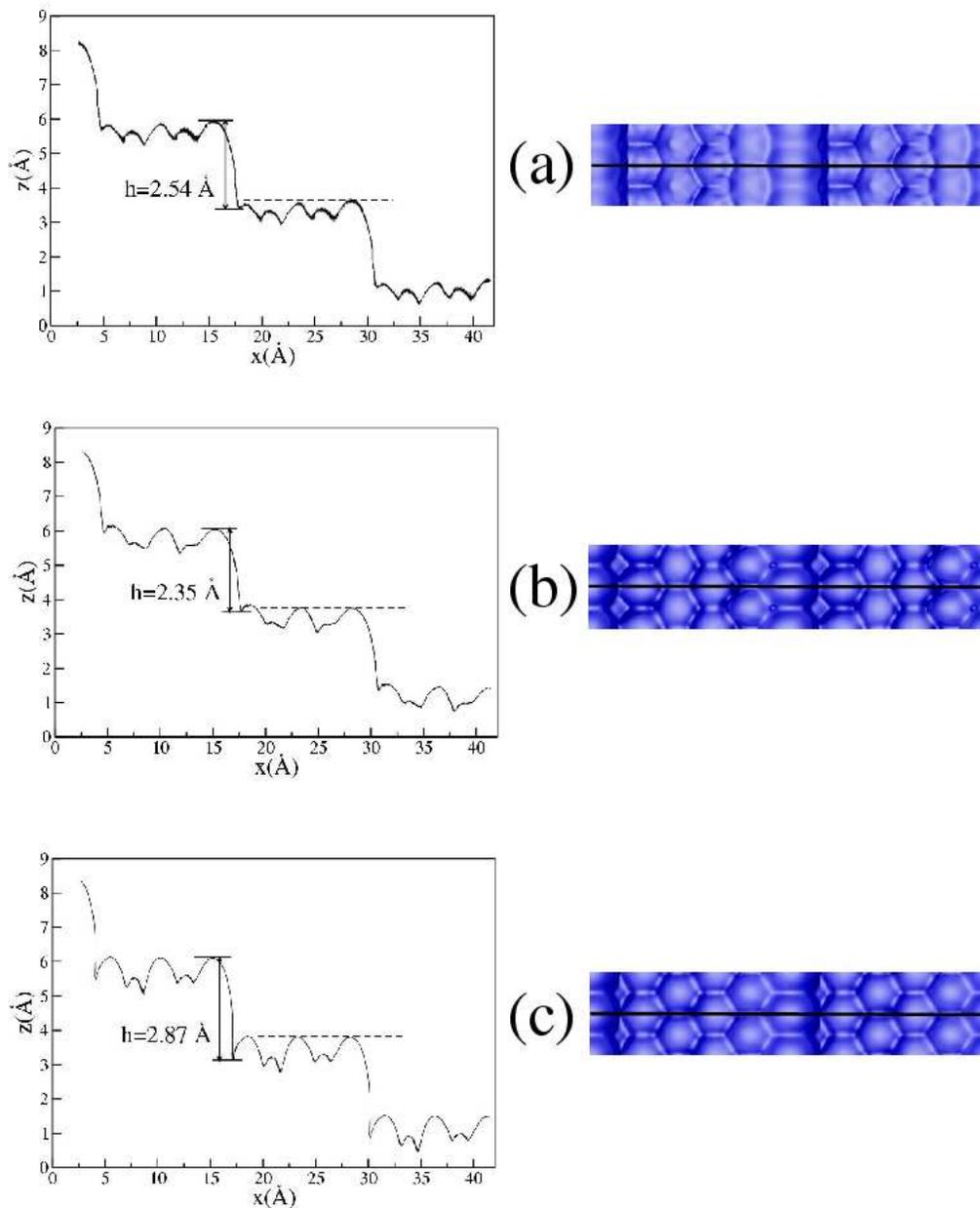


FIG. 5.10 – Evolution de la hauteur "fictive" de la pointe suivant la ligne de balayage représentée par le segment de droite noir des clichés de droite correspondant à une énergie de  $-10 \text{ meV}$  (a),  $+10 \text{ meV}$  (b) et  $+0.3 \text{ eV}$  (c).

que dans le cas expérimental, ce qui est compréhensible dans la mesure où la théorie n'est limitée par aucun facteur matériel, mais ne dépend que de calculs qui offrent une précision relativement confortable. Sur ces figures nous distinguons nettement les marches, mais les protubérances attendues n'apparaissent pas. Il nous est néanmoins possible d'évaluer, dans

chacun des cas la hauteur apparente de la marche. Nous constatons qu'elle varie suivant l'intervalle d'énergie qui est considéré pour l'intégration de la densité et également de la valeur de la densité choisie. La meilleure évaluation est encore issue du cas (b) qui correspond à l'observation des états depuis le niveau de Fermi jusqu'à 10 meV au dessus. En effet, la valeur de 2.35 Å ne diffère que de 4.9% de la valeur théorique non relaxée de 2.24 Å.

Comme nous le disions précédemment aucun des trois graphes ne met en évidence de façon significative et indiscutable une augmentation flagrante de la densité au niveau de la marche. On peut donc conclure que ni la relaxation, ni la structure électronique et la présence éventuelle d'un état de marche particulier permet d'expliquer le fait expérimental. Seule l'électronique adaptative peut être mise en cause.

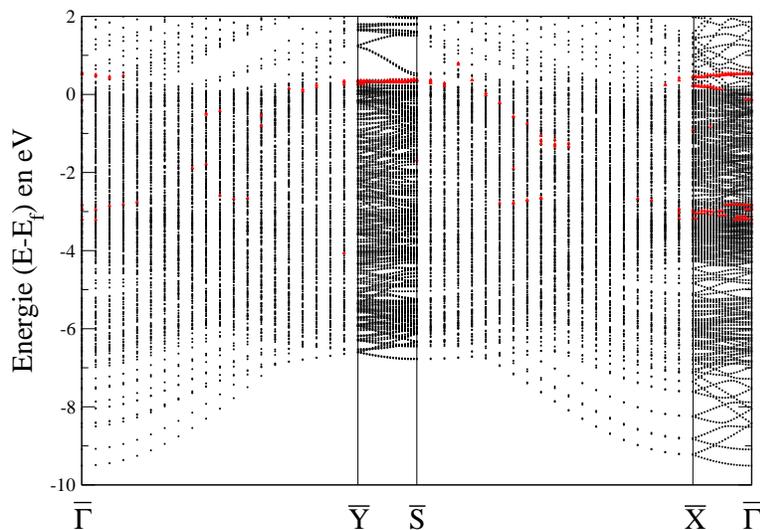


FIG. 5.11 – Structure de bande de la surface vicinale (233). Les triangles rouges correspondent à des états dont la localisation sur les atomes de surface est de plus de 50%.

Pour comprendre cela, nous avons déterminé la structure de bande du système considéré. Cette dernière est présentée sur la figure (5.11). Sur cette structure de bande, nous avons noté les états dont plus de 50% de la charge provenait des atomes de la surface d'un triangle rouge. Ces états sont principalement regroupés aux environs de 0.3 eV dans les directions ( $\bar{Y}, \bar{S}$ ) et ( $\bar{X}, \bar{\Gamma}$ ). Même une intégration jusqu'à cette valeur ne fait apparaître de protubérance. Ces deux directions sont perpendiculaires à la marche, il semble donc très peu probable que ces états puissent d'une façon ou d'une autre contribuer à une augmentation significative de la densité électronique au niveau du bord de la marche. De plus,

comme nous le remarquons dans le chapitre précédent, les atomes de platine en surface et au niveau de la marche ont tendance à se relaxer vers l'intérieur. Ceci conforte l'idée qu'une telle protusion sur les images expérimentales soit due à une erreur expérimentale.

Pour conclure cette étude, nous présentons également des images 3D de courbes d'isodensité. Ces dernières peuvent alors être comparées aux clichés de la figure (5.7). Les résultats présentés sur la figure (5.12) sont obtenus avec les mêmes paramètres d'intégration et les mêmes densités que ceux de la figure (5.9). Très logiquement l'image (a) est vraiment la seule à se différencier des autres de par le fait qu'elle représente la résolution atomique et non une sorte de "tapis" au dessus de la surface comme c'est le cas pour les images (b),(c) et (d). De nouveau, aucune augmentation de la densité au niveau de la marche n'est mise en évidence.

Ce travail montre qu'il est possible de reproduire qualitativement et quantitativement les images obtenues lors d'expériences STM. Les images calculées montrent combien il parfois est difficile d'interpréter ces images. La production d'images STM peut aider à la compréhension des résultats expérimentaux. Dans le même ordre d'idée, lors de l'étude de la surface  $c(2 \times 2)\text{MnCu}/\text{Cu}(100)$ , il a en effet été souligné que les protusions qui étaient interprétées au départ comme la présence d'atomes de manganèse étaient fort susceptibles au contraire de traduire la présence des atomes de cuivre selon l'étude théorique [160]. Dans le cas présent, ce travail nous a permis de vérifier que malgré la relaxation interne très prononcée de l'atome de bord de marche, en aucun cas la densité électronique augmente au niveau de la marche de platine.

### 5.3 Croissance de l'iridium sur la surface d'iridium (111)

Dans le cadre de l'un de mes stages à Jülich (Allemagne), nous nous sommes également intéressés au système Ir sur Ir(111). Ce travail, à part, valide encore les méthodes utilisées et nécessite la confrontation théorie/expérience en vue d'une meilleure compréhension des propriétés physiques sous-jacentes. En effet, à l'époque où j'effectuais les calculs précédents, le groupe expérimental de T. Michely à Aachen travaillait sur ce système et nous a demandé de faire quelques calculs théoriques se rapportant à ce dernier afin d'apporter des explications à leurs résultats expérimentaux.

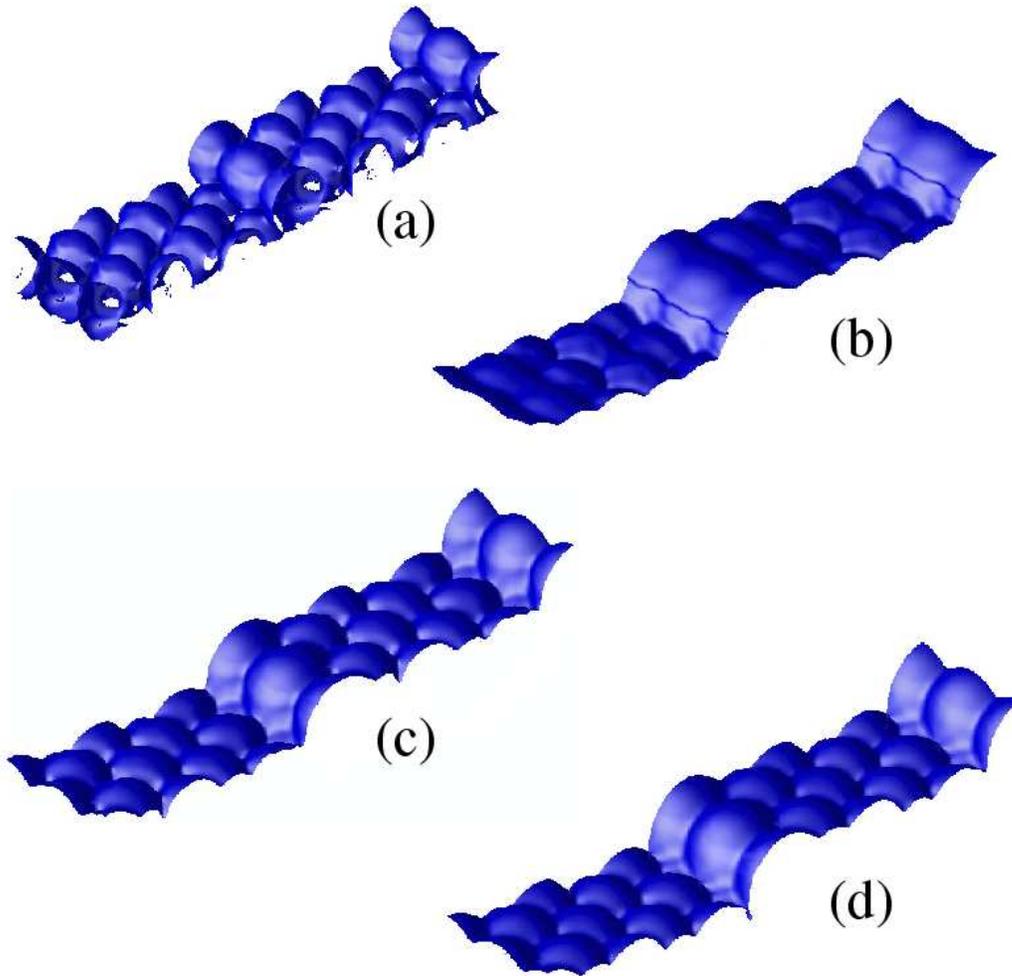


FIG. 5.12 – Clichés 3D des marches de Pt(233). Les notations utilisées correspondent aux mêmes paramètres de calcul que les notations de la figure (5.9).

### 5.3.1 Défauts d'empilement

La surface (111) d'un matériau cristallisant dans le système cubique à faces centrées présente d'une part des sites correspondant à un empilement hexagonal hcp suivant la séquence ABABA... et d'autre part des sites correspondant à un empilement de type fcc suivant la séquence ABCABCA... (voir la figure (5.13)). Ces sites de surface ne sont jamais très loin en énergie et la différence pour une espèce adsorbée n'est jamais flagrante. Souvent, cette différence est de l'ordre de  $k_B T$ , et donc invisible à température ambiante. Néanmoins ces défauts d'empilement peuvent avoir une incidence non négligeable sur les propriétés physiques et de croissance d'un film mince adsorbé.

La croissance en présence de défauts d'empilement conduit par exemple à la formation

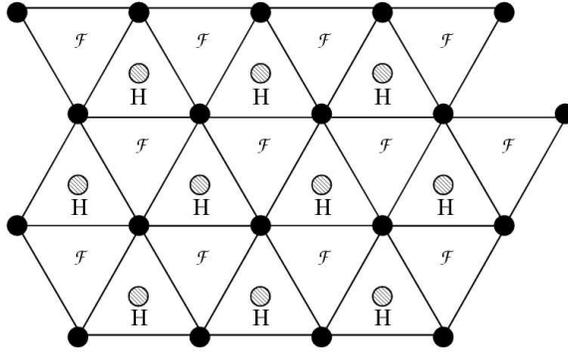


FIG. 5.13 – Présentation des deux types d'empilement possibles sur une face (111). La lettre  $\mathcal{F}$  dénote les sites correspondant à un empilement fcc tandis que la lettre H dénote les sites correspondant à un empilement hcp.

d'îlots de type fcc ou hcp dont les bords ont des orientations différentes au moment de la coalescence. Par conséquent, la valeur de la densité de défauts d'empilement est cruciale en ce qui concerne la qualité des couches minces obtenues. En contrepartie, il est également possible que ces défauts d'empilement soient à l'origine de propriétés physiques plus ou moins remarquables. Le système multicouches Co/Cu(111) en est un exemple. En effet, il a été montré que l'empilement de type hcp montre une conductance ohmique supérieure à celle de l'empilement fcc [161].

De nombreuses études portant sur la formation des défauts d'empilement ont été réalisées dans le cas de systèmes assez divers tels que Ag/Ag(111), Au/Au(111) ou encore Co/Cu(111) déjà cité. Dans le cas de l'iridium, ce n'est que très récemment que la compréhension des processus atomiques sous-jacents a été mise à jour [162]. La distribution d'équilibre entre petits agrégats hcp et fcc est gelée par l'attachement et l'immobilisation des adatoms durant la croissance.

Il a été observé pour la première fois avec le système homoépitaxié Ag/Ag(111) qu'il existait une dépendance de la structure électronique avec la présence ou non de défaut d'empilement [163]. Pour le système hétéroépitaxié Co/Cu(111), cet effet a été analysé en détail et expliqué par la différence de la densité d'états locale [161]. Nous voulons ici regarder ce qu'il en est pour le système Ir/Ir(111).

### 5.3.2 Présentation des résultats expérimentaux

Nous ne présenterons pas en détail ici les conditions dans lesquelles les expériences ont été menées mais uniquement quelques clichés et graphes issus des différentes manipulations et nécessaires à la compréhension. De plus amples renseignements concernant le protocole expérimental utilisé pourront être trouvés dans les références [162, 164]. La figure (5.14) présente des clichés expérimentaux obtenus par C. Busse et ses collaborateurs.

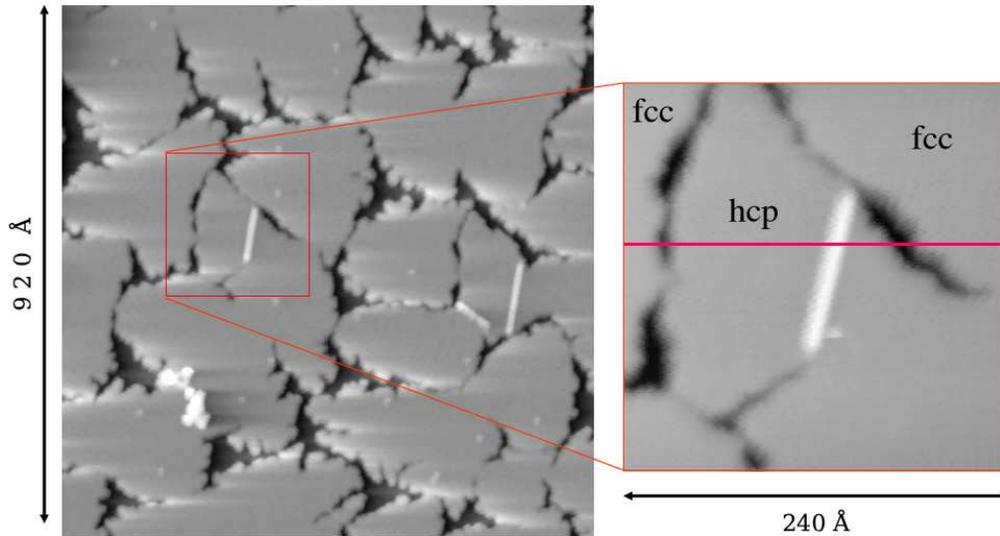


FIG. 5.14 – A gauche : cliché STM de la surface d'iridium (111) homoépitaxiée.  $T=350\text{ K}$ ,  $F=1.6\times 10^{-2}\text{ ML/s}$ ,  $\theta=0.91\text{ ML}$ . A droite : Agrandissement de la zone encadrée de rouge du cliché STM.

Sur le cliché de gauche, nous observons la présence de nombreux îlots d'iridium de forme plus ou moins triangulaire. Sur une face de type (111), il ne peut y avoir création de lignes que selon 3 directions :  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}01]$  et  $[01\bar{1}]$  (voir figure (5.15)). Ceci permet une identification sans équivoque des empilements locaux : les îlots triangulaires dont le sommet pointe vers la gauche correspondent à un empilement régulier de type fcc, tandis que les îlots triangulaires dont le sommet pointe vers la droite sont identifiés comme des défauts de type hcp. Le cliché de droite de la figure (5.14) est un grossissement de la zone encadrée en rouge du premier cliché. la largeur de la zone d'observation est alors réduite à  $240\text{ Å}$ . En suivant la ligne rouge de gauche à droite, les îlots présents sur la face (111) de l'iridium correspondent successivement à des arrangements de type : fcc, hcp et de nouveau fcc.

La pointe STM en mode courant constant est sensible à cette répartition. La figure

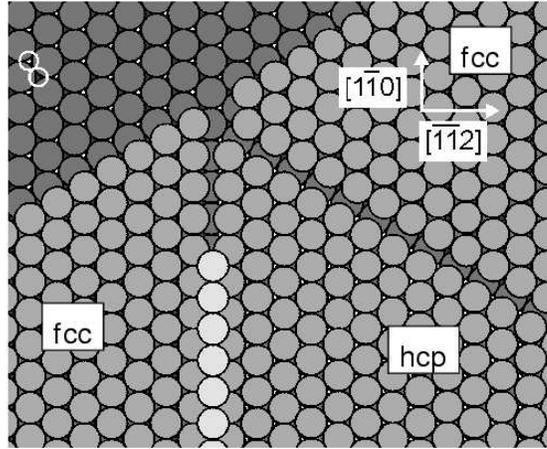


FIG. 5.15 – Formation d'îlots hcp et fcc sur une face de type(111) et mise en évidence des trois lignes qu'il est possible de décorer.

(5.16) présente la variation de la hauteur de la pointe par rapport à la surface (normalisée par rapport à la distance entre plans (111)) lorsque le STM balaie l'échantillon suivant le chemin indiqué en rouge sur la figure (5.14). En utilisant conjointement ces deux figures, les expérimentateurs aboutissent aux conclusions suivantes :  $\Delta h = h_{fcc} - h_{hcp}$  est très faible, de l'ordre de  $0.07 \text{ \AA}$ . La pointe est plus éloignée de la surface lorsqu'elle est au dessus d'îlots adsorbés sur des sites réguliers fcc. La figure (5.16) correspond aux résultats obtenus avec une tension appliquée entre la pointe et l'échantillon égale à  $-1.2 \text{ V}$ . Or, la même expérience peut être réitérée avec toute une gamme de tensions différentes. Ce genre de manipulations permet alors de représenter les variations de  $\Delta h$  avec la tension appliquée. La figure (5.17) permet de mettre en évidence deux types de comportement :

- pour des tensions négatives, globalement  $\Delta h$  augmente et est positive
- pour des tensions positives, au contraire  $\Delta h$  diminue et devient même parfois négative ce qui traduit le fait que pour ces tensions, la pointe est alors plus proche des îlots hcp que des îlots fcc.

Comme nous l'avons fait précédemment pour le platine, en nous référant à la théorie du STM nous pourrions penser que ces différences de hauteur observées entre les phases hcp et fcc sont directement liées à une différence de structure électronique de ces phases. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris l'étude de ces deux types de phase à l'aide de la méthode FLAPW.

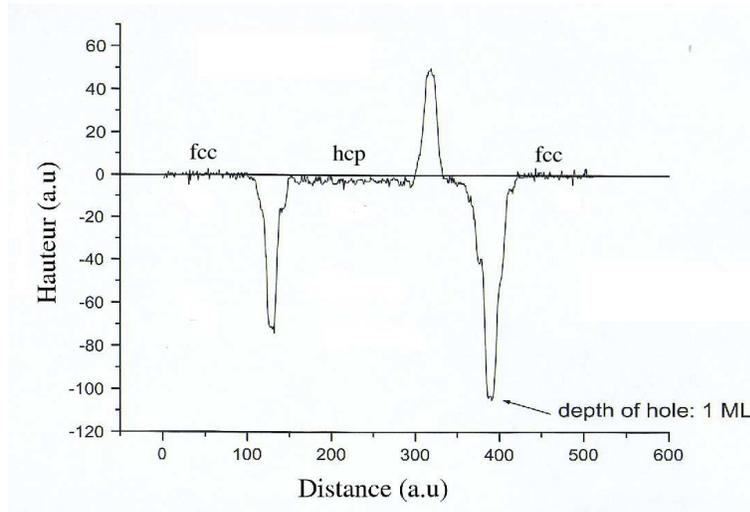


FIG. 5.16 – Variation de la hauteur de la pointe STM lors du balayage le long de la ligne rouge comme indiquée sur la figure (5.14). La tension appliquée entre la pointe du STM et l'échantillon est égale à  $-1.2$  V.

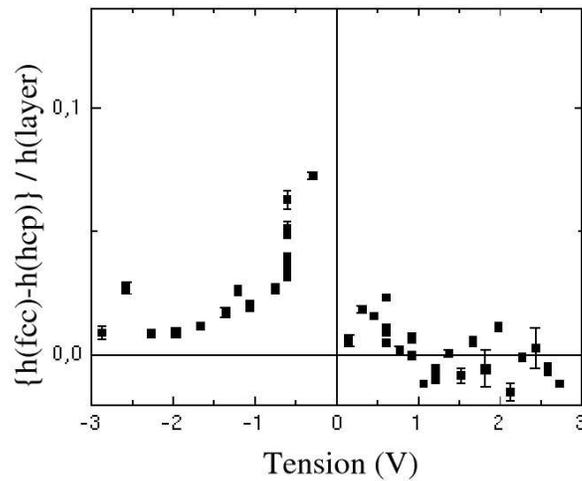


FIG. 5.17 – Variation de la différence de hauteur entre les phases fcc et hcp avec la tension appliquée. Les différences de hauteur sont normalisées par la distance  $h_{layer}$  entre chaque plan de type (111). Ce graphe est obtenu lors de manipulations effectuées en mode courant constant pour lesquelles  $I = 1$  nA.

### 5.3.3 modélisation théorique

Tous les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus en utilisant le potentiel d'échange et de corrélation LDA de von Barth et Hedin [74]. Environ 100 fonctions de base par atome ont été utilisées et les intégrations à l'intérieur de la zone de Brillouin ont été menées en utilisant 216 points  $\vec{k}$  à l'intérieur de la zone irréductible à 3 dimensions

pour les calculs en volume et 57 points  $\vec{k}_{\parallel}$  dans la zone irréductible à deux dimensions. Du point de vue de l'échelle de la structure électronique, les clichés expérimentaux montrent que les îlots formés sur la face (111) de l'iridium ont une extension latérale de l'ordre de la centaine d'angströms. Cet argument justifie le fait que nous avons choisi de modéliser chacun des îlots (fcc ou hcp) par des surfaces d'iridium (111) parfaites présentant un empilement fcc ou hcp sur le dernier plan. Un film de 9 plans atomiques d'épaisseur a été utilisé pour chacune des deux surfaces.

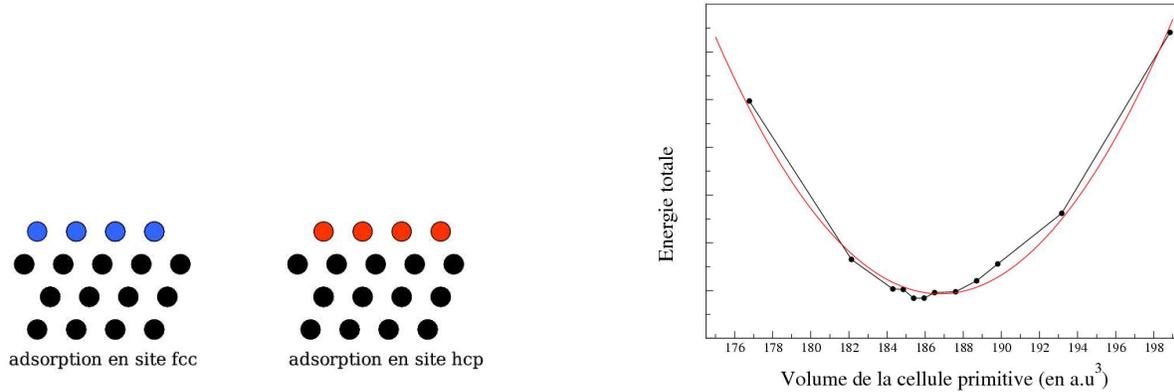


FIG. 5.18 – A gauche : modélisation des deux types d'îlots par des surfaces parfaites présentant un empilement régulier fcc ou irrégulier hcp. A droite : détermination du paramètre de maille de l'iridium. En noir, les points correspondant aux calculs FLAPW et en rouge le lissage quadratique de ces résultats.

La première étape de cette étude théorique est la détermination du paramètre de maille de l'iridium. L'étude de l'évolution de l'énergie de la maille primitive avec le volume de cette dernière (figure (5.18)) nous permet de déterminer une distance entre plus proches voisins égale à 3.81 Å. Cette valeur ne diffère du paramètre de maille expérimental (3.84 Å) que de 0.8% ce qui semble par conséquent plus que raisonnable. Puis, en utilisant le paramètre de maille déterminé théoriquement, nous avons optimisé chacune des deux géométries en relaxant le système adsorbat/substrat. Les résultats obtenus à l'issue des relaxations sont rassemblés dans le tableau (5.1).

Les relaxations inter-plans sont relativement faibles, mais tout de même légèrement différentes pour chacune des deux structures. Dans le cas du défaut d'empilement hcp, le plan de surface présente une contraction interne de l'ordre de 0.01 Å, tandis que pour l'empilement fcc cette contraction est plus que doublée puisqu'elle est égale à 0.025 Å. De même, si nous nous intéressons cette fois à la position suivant  $z$  de la couche atomique de surface, nous constatons que cette dernière est plus grande pour l'empilement hcp

	empilement régulier fcc	empilement avec défaut hcp
$\Delta d_{12}$ (%)	+0.92	+0.89
$\Delta d_{23}$ (%)	+0.18	+0.44
$\Delta d_{34}$ (%)	-1.15	-0.47
$\Delta d_{45}$ (%)	—	—

TAB. 5.1 – Relaxations des distances inter-planaires  $\Delta d_{ij}$  (en%) des deux surfaces d’iridium. Comme précédemment pour le platine,  $\Delta d_{ij} = (d_{ij} - d_0)/d_0$  où  $d_{ij}$  est la distance entre les plans  $i$  et  $j$ , et  $d_0$  est la distance entre plans de la surface non relaxée.

( $z_{hcp}=8.82$  Å) que pour l’empilement fcc ( $z_{fcc}=8.80$  Å) avec une différence  $\Delta z = z_{hcp} - z_{fcc}=0.02$  Å. Or si nous nous référons aux résultats expérimentaux, les îlots réguliers sont imagés plus hauts que les îlots à défauts, ce qui renforce l’idée que cet effet serait bien lié à la structure électronique des îlots et non à des facteurs géométriques.

Du point de vue énergétique, les calculs de l’énergie électronique totale montrent que l’empilement régulier est favorisé à raison de 90.4 meV par atome de surface par rapport à l’empilement avec défaut hcp. Cette valeur est en bon accord avec le résultat de Hamilton *et al.* [165] qui ont trouvé une différence de 81 meV en faveur de la structure régulière. Ce résultat n’est pas inattendu dans la mesure où la structure de l’iridium est cubique à faces centrées, il est donc normal que l’énergie de liaison soit plus grande dans le cas de l’empilement régulier. En ce qui concerne les valeurs des travaux de sortie, nous obtenons une différence de l’ordre de 70 meV puisque  $W_{fcc}=6.306$  eV tandis que  $W_{hcp}=6.374$  eV.

Pour chacun des deux films, nous avons représenté sur la figure (5.19) les densités d’états locales moyennées latéralement dans la région du vide à diverses hauteurs : 4.12 Å, 6.76 Å et 9.41 Å. Ces distances ont été comptées en prenant comme référence la moyenne des positions des plans atomiques de surface des structures fcc et hcp. La première observation qui peut être faite est que la forme générale de cette densité d’états locale varie beaucoup suivant la structure considérée. Nous pouvons par exemple noter que pour chaque hauteur considérée, la densité d’état locale hcp présente un minimum au niveau de Fermi, tandis que pour la densité d’état locale fcc, ce minimum apparaît pour une énergie inférieure de environ 1.2 eV à l’énergie de Fermi. De plus, il apparaît qu’au niveau de Fermi, la densité locale de l’îlot fcc est plus grande que celle de l’îlot hcp. Ce qui permet d’expliquer que pour des tensions aux alentours de 0 V (voir figure (5.17)) la phase fcc est imagée plus ”haute” que la phase hcp. Pour atteindre la même valeur de courant tunnel au niveau des deux phases, la pointe doit être plus proche de l’échantillon hcp que de

l'échantillon fcc afin de compenser sa densité d'états plus faible. La seconde observation concerne l'allure de ces LDOS pour une même structure et pour différentes hauteurs. Nous pouvons constater que ces dernières, mis à part le changement d'échelle, restent similaires d'un plan à un autre et ne présentent que de très légères variations dans leur forme.

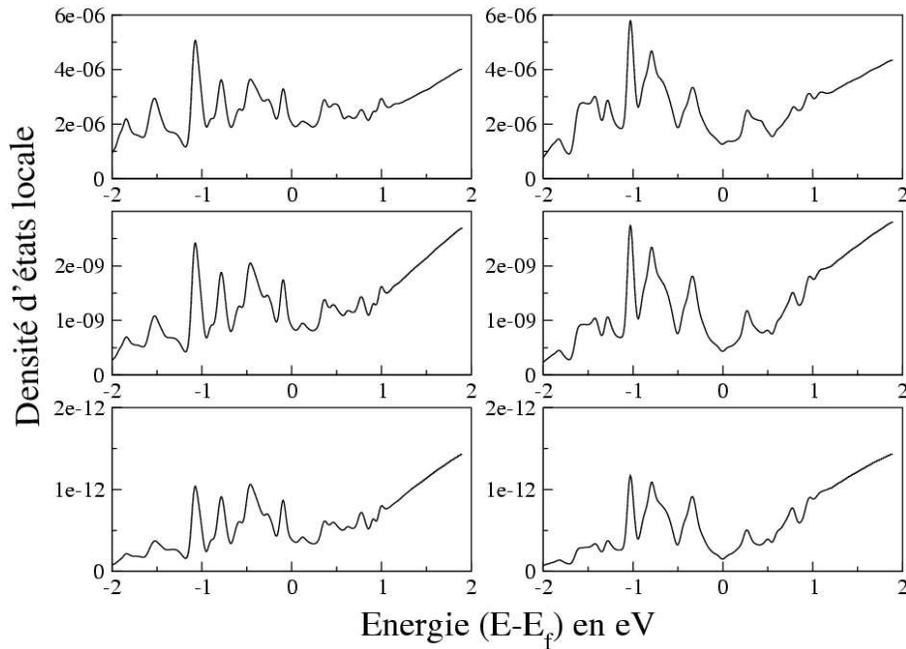


FIG. 5.19 – Densités d'états locales  $\bar{\rho}(z, E)$  moyennées latéralement dans le vide. Les graphes de gauche correspondent aux densités d'états de la phase fcc, tandis que les graphes de droite représentent les densités d'états de la phase irrégulière hcp. Ces densités correspondent à différents plans du vide. De haut en bas :  $z=4.12, 6.76$  et  $9.41 \text{ \AA}$  par rapport à la position moyenne des plans atomiques de surface des structures fcc et hcp.

Selon le modèle de Tersoff et Hamann présenté dans la première partie de ce chapitre, la variation de courant tunnel  $I$  avec la tension appliquée  $V$  est proportionnelle à la densité d'états locale  $\rho$  de l'échantillon dans le vide à la position de la pointe  $\vec{r} = (\vec{r}_{\parallel}, z)$  (voir équation (5.12)). En d'autres termes, la quantité  $dI/dV$  est proportionnelle à  $\rho(\vec{r}, E_F + eV)$  avec  $E_F$  l'énergie de Fermi.  $(\vec{r}_{\parallel}, z)$  désigne les coordonnées latérale ( $\vec{r}_{\parallel}$ ) et verticale ( $z$ ) de la pointe comptées depuis la position du centre des atomes constituant la surface. Ainsi, si la densité d'états locale est intégrée sur l'énergie, nous pouvons donner sa contribution au courant tunnel sur l'intervalle d'énergie  $(E_F, E_F + eV)$  où  $V$  sera négatif ou positif

suivant que les états sondés seront occupés ou non :

$$I(\vec{r}) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho(\vec{r}, E) dE \quad (5.13)$$

Les résultats expérimentaux présentés sur la figure (5.17) sont issus de manipulations effectuées sans la résolution atomique. En conséquence, la grandeur physique importante ici est la densité d'états locale moyennée latéralement  $\bar{\rho}(z, E)$  donnée par :

$$\bar{\rho}(z, E) = \frac{1}{A_{\parallel}} \int_{A_{\parallel}} \rho(\vec{r}_{\parallel}, z, E) d\vec{r}_{\parallel} \quad (5.14)$$

où  $A_{\parallel}$  est l'aire de la cellule primitive. A partir de cette densité moyenne il est possible de calculer le courant tunnel moyen :

$$\bar{I}(z, V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \bar{\rho}(z, E) dE \quad (5.15)$$

Cette quantité peut être directement comparée avec le courant tunnel mesuré lors d'expérience STM effectuées en mode courant constant. D'après d'autres travaux comparant résultats STM expérimentaux et théoriques, il semble qu'une bonne étude comparative puisse être menée sur la base du modèle de Tersoff et Hamann en prenant un intervalle d'intégration sur l'énergie (ou le Bias voltage du STM) de l'ordre de  $\pm 2\text{eV}$  [166].

A partir des résultats obtenus à une hauteur  $z=9.41 \text{ \AA}$ , nous intégrons chacune des densités d'états locales sur l'intervalle d'énergie  $[-2\text{eV}, 2\text{eV}]$ . La figure de gauche du graphe (5.20) est issue de cette intégration et représente donc, à une constante près les courants moyens  $\bar{I}(z, V)$  correspondant à l'observation des phases fcc et hcp. Ce graphe montre que, pour des tensions négatives,  $\bar{I}_{hcp}$  est toujours inférieur à  $\bar{I}_{fcc}$ , en revanche pour des tensions positives nous observons deux types de régimes ; dans un premier temps  $\bar{I}_{hcp}$  reste inférieur à  $\bar{I}_{fcc}$ , puis pour une valeur de la tension  $V$  de l'ordre de  $1.2\text{V}$  la tendance est inversée et  $\bar{I}_{fcc}$  devient inférieur à  $\bar{I}_{hcp}$ . Or d'après l'équation (5.12) nous pouvons écrire que le courant moyen à toute hauteur  $z$  peut s'écrire comme une fonction du courant moyen à la hauteur de référence  $z_0$  suivant :

$$\bar{I}(z, V) = \bar{I}(z_0, V) e^{-\kappa(z-z_0)} \quad (5.16)$$

La dépendance exponentielle en  $z$  du modèle de Tersoff et Hamann, nous le voyons sur la figure (5.19), est ici pleinement justifiée. Si pour chaque type d'empilement nous supposons que la constante de décroissance  $\kappa$  est différente, nous pouvons alors écrire chacun des courants de la sorte :

$$\bar{I}_s(z_s, V) = \bar{I}_s(z_0, V) e^{-\kappa_s(z_s-z_0)} \quad (5.17)$$

où  $s$  désigne le type d'îlot considéré (fcc ou hcp), et  $z_0$  une position de référence. Or les expériences auxquelles nous voudrions comparer nos résultats théoriques sont effectuées non pas à hauteur constante, mais à courant constant. Il nous faut donc faire apparaître dans nos expressions à un moment ou un autre une différence de hauteur que nous puissions corrélérer aux courants moyens évalués à hauteur constante au dessus des phases fcc et hcp. Compte tenu de la dépendance exponentielle en  $z$  des courants il semble pertinent d'évaluer le logarithme du rapport des courants :

$$\begin{aligned}
 \ln \left( \frac{\bar{I}_{fcc}(z_0, V)}{\bar{I}_{hcp}(z_0, V)} \right) &= \kappa_{fcc}(z_{fcc} - z_0) - \kappa_{hcp}(z_{hcp} - z_0) \\
 &= \kappa_{fcc} \left[ \frac{1}{2}(z_{fcc} - z_{hcp}) + \left( \frac{1}{2}(z_{fcc} + z_{hcp}) - z_0 \right) \right] \\
 -\kappa_{fcc} \left[ -\frac{1}{2}(z_{fcc} - z_{hcp}) + \left( \frac{1}{2}(z_{fcc} + z_{hcp}) - z_0 \right) \right] & \\
 &= \kappa_{fcc} \left( \frac{1}{2}(\Delta z + \Delta z_0) - \kappa_{hcp} \left( -\frac{1}{2}(\Delta z + \Delta z_0) \right) \right) \\
 &= \frac{1}{2}(\kappa_{fcc} + \kappa_{hcp})\Delta z + (\kappa_{fcc} - \kappa_{hcp})\Delta z_0 \\
 &= \kappa_{moy} \times \Delta z + \Delta \kappa \times \Delta z_0 \tag{5.18}
 \end{aligned}$$

A partir de ce raisonnement, nous pouvons donner l'expression de  $\Delta z = z_{fcc} - z_{hcp}$  :

$$z_{fcc}(V, \bar{I}) - z_{hcp}(V, \bar{I}) = \frac{1}{\kappa_{moy}} \ln \left( \frac{\bar{I}_{fcc}(z_0, V)}{\bar{I}_{hcp}(z_0, V)} \right) - \frac{\Delta \kappa}{\kappa_{moy}} \Delta z_0 \tag{5.19}$$

Si nous négligeons le terme proportionnel à  $\Delta z_0$ , nous démontrons bien que de le logarithme des courants tunnel à une position arbitraire de référence est proportionnel à la différence de hauteur. Ces courants de référence sont connus et leur représentation est donnée sur la figure (5.20). Bien sûr, la position  $z_0$  exacte n'est pas connue d'après les expériences, et c'est pourquoi nous l'avons fixé arbitrairement à  $z_0=9.41 \text{ \AA}$ . Le terme en  $\Delta z_0$  peut être évalué rapidement :

$$-\frac{\Delta \kappa}{\kappa_{moy}} \Delta z_0 = -\frac{\Delta \kappa}{\kappa_{moy}} \frac{\kappa_{moy}}{\kappa_{moy}} \Delta z_0 \simeq \frac{W_{fcc} - W_{hcp}}{W_{fcc} + W_{hcp}} \Delta z_0 \tag{5.20}$$

Ainsi, nous constatons que puisque la différence entre les travaux de sortie est peu élevée, même une erreur  $\Delta z_0$  de l'ordre de  $4 \text{ \AA}$  causerait un écart  $\Delta z$  de l'ordre de  $0.001 z_{layer}$  ( $z_{layer}$  étant la distance inter-plan). A partir des courants  $\bar{I}_s$ , nous avons donc calculé pour chaque énergie le logarithme du rapport des courants tunnel  $\ln(\bar{I}_{fcc}/\bar{I}_{hcp})$  et supposé que cette quantité représentait la variation de  $\Delta h$  en fonction de la tension appliquée aux bornes du STM. Cette variation est illustrée par le graphe de droite de la figure (5.20).

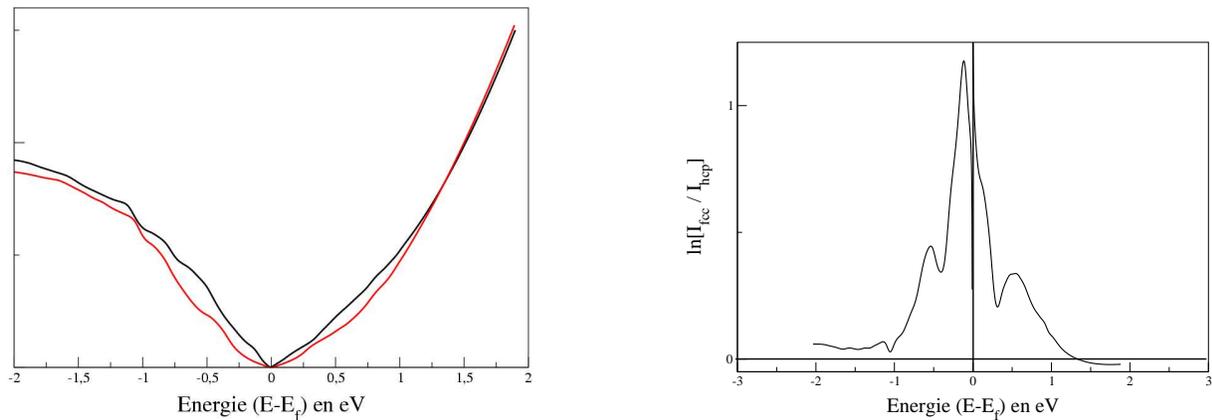


FIG. 5.20 – A droite : variation des densités d'états intégrées sur l'énergie ou encore des courants moyens  $\bar{I}_{fcc}$  (en noir) et  $\bar{I}_{hcp}$  (en rouge). A gauche : variation du logarithme du rapport des courants fcc et hcp avec l'énergie.

Les deux principales observations qui peuvent être faites sont les suivantes :

- de -2 eV à 0 eV  $\rightarrow \Delta h$  est globalement croissante et positive ; La courbe présente un maximum aux alentours de -0.15 eV
- de 0 eV à 2 eV  $\rightarrow \Delta h$  est globalement décroissante, dans un premier temps positive, puis devient négative aux alentours de 1.4 eV.

### 5.3.4 Comparaison des résultats

Si nous superposons nos résultats théoriques aux résultats de C. Busse *et al.*, nous obtenons le graphe de la figure (5.21) sur lequel le tracé continu modélise les résultats issus des calculs de la différence de hauteur de pointe, tandis que les carrés modélisent les résultats expérimentaux présentés précédemment. Bien sur, il est utilisé ici un facteur de conversion qui permet de comparer ces deux grandeurs physiques de dimensions différentes que sont le logarithme des courant moyens et la différence de hauteur. L'accord entre la courbe théorique et les points expérimentaux est remarquable. En effet, nous retrouvons que pour les tensions négatives,  $\Delta h$  est toujours positive, tandis que pour des tensions positives,  $\Delta h$  est négative à partir d'une certaine énergie (assimilée ici à une tension).

Comme nous l'avions supposé, nous venons de montrer que la différence de hauteur de la pointe au dessus des îlots réguliers fcc ou présentant des défauts de type hcp est la conséquence d'une différence de structure électronique des deux types d'empilement des atomes d'iridium sur la surface d'Ir(111). Le succès de cette étude conjointe théorie/expérience ainsi que de celle faite sur le platine nous conforte sur la puissance de l'approche FLAPW. Elle permet d'envisager l'étude de surfaces plus complexes telle que

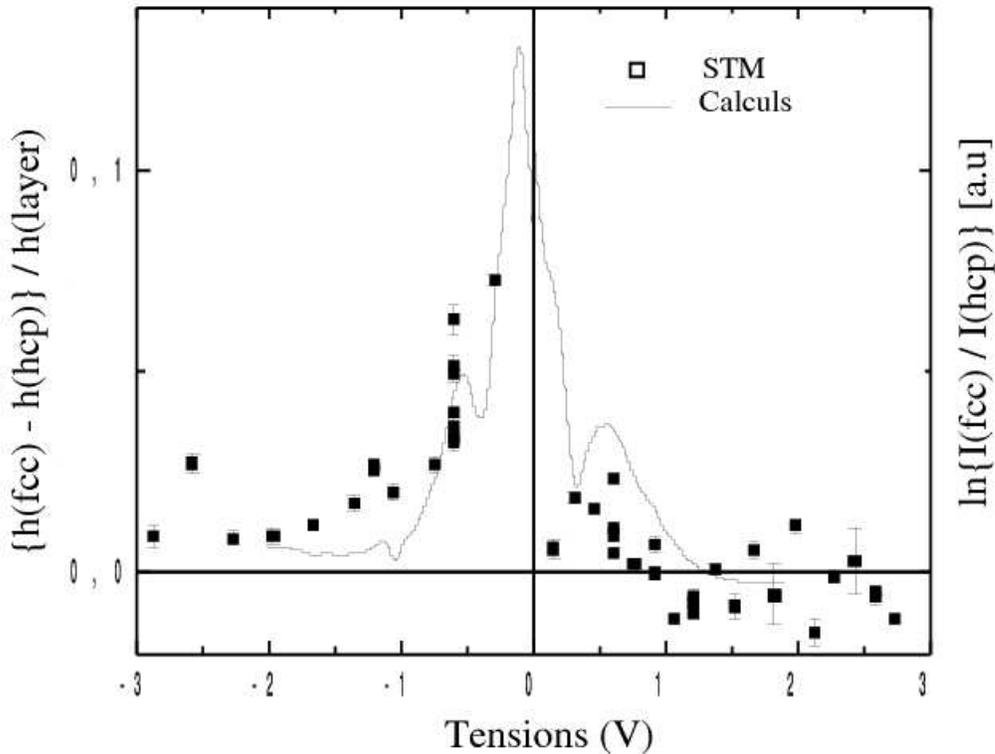


FIG. 5.21 – Comparaison des résultats théoriques (courbe) et expérimentaux (carrés noirs).

la surface de Gadolinium qui présente un moment magnétique. En conséquence, l'étude expérimentale doit être menée avec un STM utilisé en spin polarisé, tandis que les calculs théoriques doivent être mis en œuvre dans le cadre de l'approximation de la densité locale polarisée en spin également.

### 5.3.5 Corrélation avec la structure de bande.

Dans ce court paragraphe, nous aimerions analyser un peu plus avant l'image de droite de la figure (5.20). Comme nous l'avons fait remarquer, la courbe présentant l'évolution du logarithme du rapport des courant présente deux pics assez caractéristiques aux alentours des énergies -0.5 eV et 0.5 eV. Pour chacune des deux structures relaxées nous avons donc procédé au calcul de la structure de bande. La figure (5.22) montre que globalement suivant la direction de projection ( $\bar{\Gamma}\bar{M}\bar{K}\bar{\Gamma}$ ), les deux structures de bande se superposent relativement bien. Nous notons bien quelques légères différences parfois, par exemple au niveau des points  $\bar{M}$  et  $\bar{K}$ . Si par contre nous menons une étude plus pointue à proximité

du point  $\bar{\Gamma}$  suivant la direction  $(\bar{M}\bar{\Gamma}\bar{K})$ , et sur l'intervalle d'énergie  $[-2 \text{ eV}; 2 \text{ eV}]$ , alors il est aisé de mettre en lumière quelques disparités. Et notamment, aux alentours des énergies  $-0.5$  et  $0.5 \text{ eV}$  où il est possible d'observer des décalages significatifs entre les bandes fcc et les bandes hcp dans ce domaine très peu dispersif.

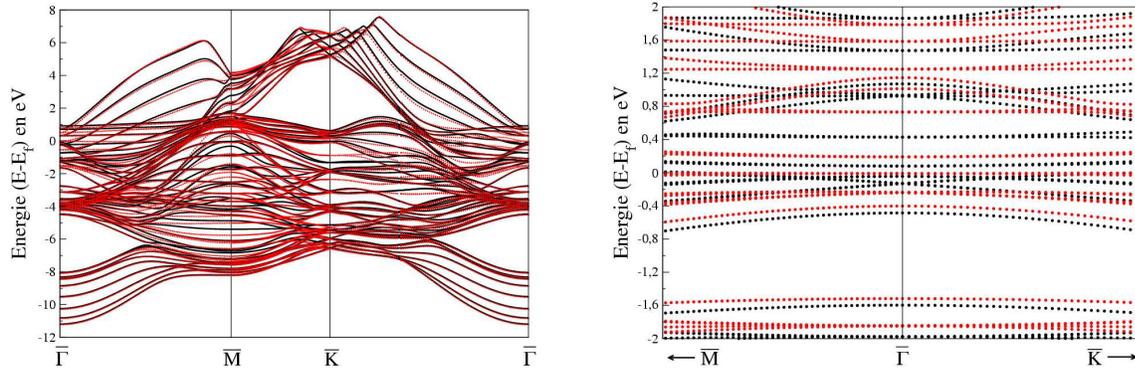


FIG. 5.22 – Superposition des structures de bande des deux surfaces d'iridium. En noir la structure de bande de l'empilement régulier fcc et en bleu la structure de bande de l'empilement irrégulier hcp. A gauche, la projection a été effectuée selon la direction  $(\bar{\Gamma}\bar{M}\bar{K}\bar{\Gamma})$ . A droite, nous présentons les résultats obtenus à proximité du point  $\bar{\Gamma}$  suivant la direction de projection  $(\bar{M}\bar{\Gamma}\bar{K})$ .

## 5.4 Article : Tunneling voltage dependent heights of faulted and unfaulted Ir islands on Ir(111)

# Chapitre 6

## FLAPW et magnétisme des fils de Cobalt

### 6.1 Introduction

L'étude des propriétés magnétiques de systèmes de basses dimensions est un champ de recherche très actif à la fois dans les milieux industriels et les laboratoires de recherche. Si beaucoup d'éléments possèdent des moments magnétiques à l'état atomique, très peu à part le fer, le cobalt et le nickel restent magnétiques à l'état solide 3D. Il existe donc une logique d'investigation des propriétés magnétiques des systèmes de plus basses dimensions.

Dans le domaine des films magnétiques ultra minces, un bon nombre d'expériences et de calculs a été réalisé. Les calculs utilisant la DFT ont montré qu'ils étaient un outil performant pour prédire le comportement de ces matériaux bidimensionnels. Du fait de leurs propriétés spécifiques et de l'essor des techniques de dépôt, les films ultra minces et les structures en couche ont d'abord été étudiés. La fabrication de nanostructures comme les fils ou plots magnétiques est maintenant à l'ordre du jour. La croissance contrôlée de réseaux de fils atomiques sur des surfaces à marche ou des surfaces de semi-conducteurs permet l'étude de telles structures à une dimension. Expérimentalement, le ferromagnétisme des chaînes de cobalt adsorbées sur les surfaces vicinales de platine (997) a été mis en évidence par l'équipe de Lausanne [167]. Gambardella *et al* ont déterminé un moment orbital pour les chaînes de Co sur le Pt(997) égal à  $0.68 \mu_B$ , l'axe facile d'aimantation étant tourné de  $43^\circ$  par rapport à la normale de la surface avec une énergie d'anisotropie de l'ordre de 2 meV par atome à la température de 45 K. A la suite de ces résultats, plusieurs études théoriques se sont focalisées sur ces travaux [168, 169, 170, 171, 172]. Ils mettent ainsi en lumière la complexité des approches. Les calculs donnent des moments orbitaux compris

entre 0.1 et 0.2  $\mu_B$ , et les anisotropies d'énergie varient quant à elles entre 1.4 et 4.5 meV par atome. L'axe d'aimantation facile est perpendiculaire à la chaîne, bien qu'avec plusieurs orientations par rapport au plan du substrat. Ces différences peuvent être reliées aux différentes techniques de calcul ainsi qu'aux différents modèles utilisés pour décrire le substrat et les chaînes. Peu de choses ont été faites sur les structures à une dimension. Il faut noter également que dans la plupart des études, les relaxations sont négligées.

Bien que ces résultats soient en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux, de nombreux problèmes demeurent :

(i) les valeurs des moments orbitaux déterminées théoriquement sont trop petites.

(ii) puisque les anisotropies d'énergie obtenues en LDA se situent dans le bon intervalle d'ordre de grandeur, une augmentation du moment orbital pourrait facilement conduire à un dépassement des valeurs expérimentales.

(iii) pour finir, l'introduction des relaxations devrait de nouveau réduire le moment orbital associé à la chaîne.

Comme nous pouvons le voir, certains travaux ont déjà été réalisés sur les chaînes dans le but de déterminer les anisotropies d'énergie et les moments orbitaux. Néanmoins, du fait qu'aucun résultat d'étude complète (en particulier incluant la relaxation) ne peut être trouvé dans la littérature, il nous a semblé intéressant de traiter le système Co/Pt(233) en utilisant la méthode FLAPW.

## 6.2 Paramètres de calculs

### 6.2.1 Modélisation du fil non supporté

Pour modéliser le fil non supporté nous utilisons une géométrie 2D, c'est à dire que nous considérons un film d'épaisseur atomique dont les paramètres de maille sont 5.315 a.u (=2.81 Å paramètre de maille GGA du platine) suivant la direction  $y$  et 20 a.u ( $\approx 10.6$  Å) suivant la direction  $x$ . Cette grande valeur du paramètre de cellule unitaire suivant  $x$  doit permettre aux fils répétés de manière périodique de ne pas interagir entre eux. La figure (6.1) illustre la géométrie du système et permet de repérer les deux angles  $\theta$  et  $\varphi$  qui sont utilisés pour spécifier l'orientation de l'axe d'aimantation.

Le potentiel utilisé est le potentiel LDA de Moruzzi, Janak et Williams [118]; ceci pour des raisons de commodité par rapport à la convergence. En effet, le fait de diminuer la dimension du système peut conduire à quelques problèmes au niveau de la convergence

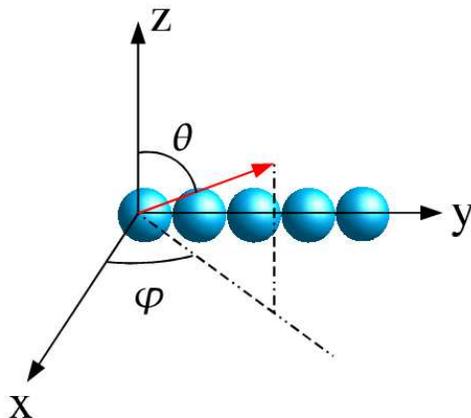


FIG. 6.1 – Géométrie utilisée pour modéliser la chaîne de cobalt non supportée. En rouge, l’axe d’aimantation introduit dans les calculs avec couplage spin-orbite. Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  permettent de spécifier l’orientation relative de cet axe.

et il est alors plus simple de prendre un potentiel LDA plutôt que GGA. Ceci n’est pas gênant dans le cas du cobalt comme cela pourrait l’être avec le fer (qui, rappelons-le n’est pas obtenu avec la bonne structure en LDA). Le rayon muffin-tin du cobalt a été pris égal à 2.6 a.u (1.376 Å) de façon à ce qu’il n’y ait aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Les calculs sont menés avec un fichier de 40 points  $\vec{k}_{\parallel}$  choisis dans la moitié de la zone de brillouin 2D. Les résultats ont été obtenus en utilisant des fonctions de base dont la valeur maximale en vecteur d’onde est  $k_{max}=3.4$  a.u. Ce qui revient à considérer  $\approx 900$  fonctions de base par atome. Les paramètres de coupure pour les développements en ondes planes du potentiel de coulomb et de la densité ( $G_{max}$ ) et du potentiel d’échange et de corrélation ( $G_{maxxc}$ ) sont égaux à 12.0 a.u et 9.0 a.u respectivement. La température électronique de broadening a été prise inférieure à 3 meV.

## 6.2.2 Modélisation du fil supporté

Expérimentalement, les équipes de H. Brune ou K. Kern, utilisent le plus souvent des surfaces vicinales telles que le Pt(997) pour former des réseaux de chaînes de cobalt, de fer ou de nickel. Comme nous l’avons déjà mentionné précédemment, il est plus aisé d’un point de vue numérique d’utiliser une surface possédant des terrasses moins larges. Comme nous l’avons fait lors de l’étude du platine, nous utilisons ici une surface de Pt(233). L’atome de platine de l’arête a été substitué par un atome de cobalt. Ce dernier se trouve donc répété de façon périodique le long de la marche, ce qui revient à considérer l’adsorption

de chaînes de Co sur la surface. La figure (6.2) permet de visualiser la composition et la géométrie du système utilisé. Comme pour le fil non supporté, nous spécifions les angles  $\theta$  et  $\varphi$  utilisés afin de définir la direction de l'aimantation. Nous précisons ici que la direction  $y$ , comme pour la chaîne non supportée est prise comme étant celle du fil de cobalt. La direction  $z$  est perpendiculaire au plan de la surface (233) et non au plan des terrasses de type (111).

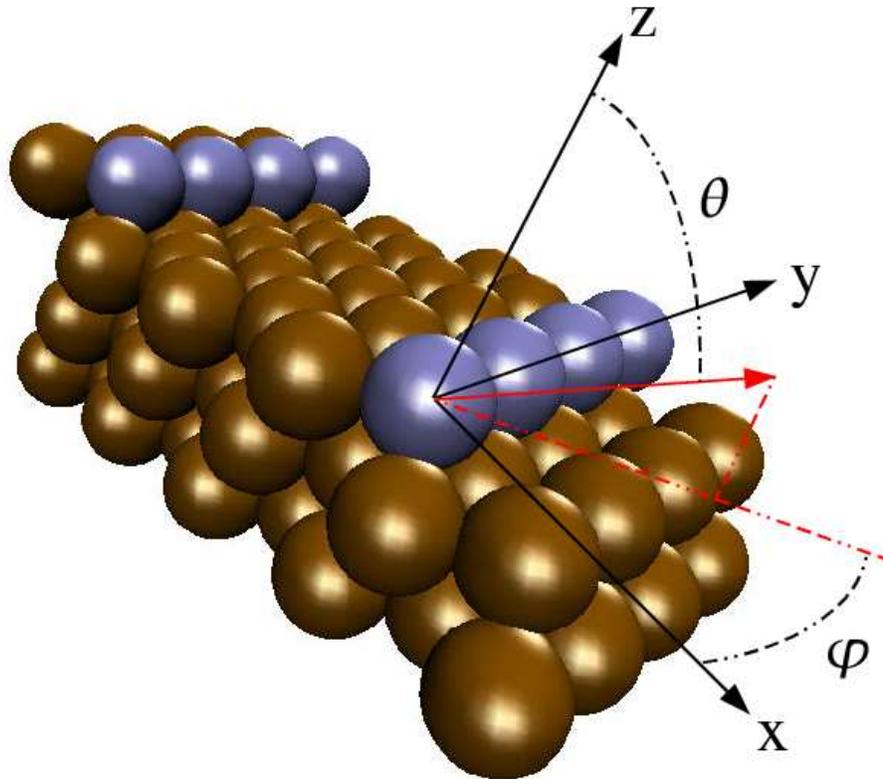


FIG. 6.2 – Géométrie utilisée pour modéliser la chaîne de cobalt supportée. L'atome de cobalt est modélisé par une sphère de couleur bleue. En rouge, l'axe d'aimantation introduit dans les calculs avec couplage spin-orbite. Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  permettent de spécifier l'orientation relative de cet axe.

Le potentiel utilisé est le potentiel GGA de Perdew et Wang [100]. Le rayon muffin-tin des atomes de platine ainsi que celui de l'atome de cobalt est choisi égal à 2.2 a.u (1.164 Å) de façon à ce qu'il n'y ait aucun recouvrement des sphères muffin-tin, et compte tenu du système considéré, afin également de ne pas trop alourdir les calculs. La convergence de l'énergie électronique et des valeurs de spin est menée avec un fichier de 5 points  $\vec{k}_{\parallel}$  choisis dans la moitié de la zone de brillouin 2D. Les résultats ont été obtenus en utilisant des fonctions de base dont la valeur maximale en vecteur d'onde est  $k_{max}=3.2$  a.u. Ce

qui revient à considérer  $\approx 80$  fonctions de base par atome. Les paramètres de coupure pour les développements en ondes planes du potentiel de coulomb et de la densité ( $G_{max}$ ) et du potentiel d'échange et de corrélation ( $G_{maxxc}$ ) sont égaux à 12.0 a.u et 9.5 a.u respectivement. La température électronique de broadening considérée pour ce système est plus élevée que dans le cas de la chaîne non supportée puisqu'elle est alors de l'ordre de 30 meV. Ceci n'est pas très important en ce qui concerne les divers paramètres tels que la relaxation, le calcul de l'énergie électronique, mais si par contre nous nous focalisons sur des grandeurs plus fines telles que l'anisotropie du moment orbital ou l'anisotropie de l'aimantation, cette température de distribution relativement élevée peut avoir des conséquences non négligeables. On voit ici une fois de plus tout l'art de pouvoir faire des compromis entre rapidité de calcul et de convergence et fiabilité des résultats. La structure de bande ainsi que les densités d'états locales du système sont obtenues en utilisant des fichiers de 40 points  $\vec{k}_{\parallel}$  distribués le long de la direction ( $\bar{\Gamma}\bar{Z}$ ) ou dans la zone irréductible de brillouin. Concernant des quantités telles que l'anisotropie d'énergie ou les moments orbitaux, nous avons également mené des calculs basés sur le théorème de force. Pour ce faire un fichier de 20 points  $\vec{k}_{\parallel}$  a été utilisé et la température électronique de broadening a été ramenée bien en dessous de 3 meV.

Le système supporté a été relaxé afin de caractériser l'effet du changement des distances inter-atomiques sur les propriétés magnétiques du système considéré. Cette relaxation a été opérée avec 5 points  $\vec{k}_{\parallel}$  jusqu'à ce que les forces exercées sur les atomes appartenant aux deux premiers plans de surface soient inférieures à 3 meV/a.u.

### 6.3 Evolution du moment magnétique avec la dimension du système

Dans cette section, nous présentons des résultats concernant l'évolution du moment magnétique de spin du cobalt avec l'évolution de la dimension du système considéré. Bien que le cobalt soit un système relativement bien connu des expérimentateurs tout comme des théoriciens, il semble néanmoins intéressant, surtout pour nous qui ne sommes pas experts des propriétés magnétiques de suivre cette évolution. Dans cette partie, nous considérons uniquement des systèmes non relaxés.

Considérons d'un point de vue théorique un atome de cobalt isolé, compte tenu de sa configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$  et de la première règle de Hund (*la valeur de spin total est le maximum autorisé par le principe d'exclusion*), ce dernier possède

un moment magnétique de spin  $M_S$  égal à  $3 \mu_B$  (voir figure (6.3)). Le cobalt fait parti des trois métaux de transition de la série  $3d$  avec le fer et le nickel qui présentent un ordre magnétique (ce sont des matériaux ferromagnétiques) en volume. Toutefois comme cela a déjà été mentionné dans l'introduction, comparé à sa valeur atomique le moment magnétique de spin par atome  $M_S$  diminue presque de moitié puisqu'en utilisant le potentiel LDA de Moruzzi, Janak et Williams ainsi que le paramètre de maille expérimental ( $2.51 \text{ \AA}$ ), nous obtenons un moment magnétique de spin égal à  $1.65 \mu_B$  par atome, très proche de la valeur expérimentale ( $1.61 \mu_B$ ) [178]. La figure (6.3) présente également la densité d'états en spin majoritaire et minoritaire associée à ce même système. Tandis que la bande majoritaire est totalement remplie puisque située sous le niveau de Fermi, la bande minoritaire au contraire n'est que partiellement remplie, ce qui est à l'origine de l'apparition du moment magnétique.

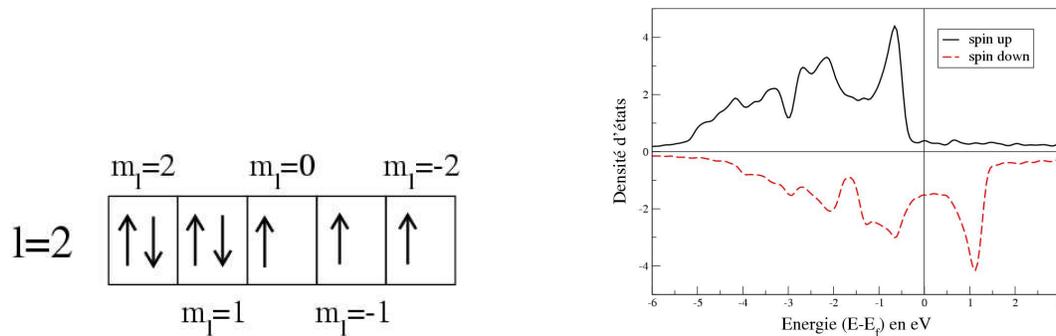


FIG. 6.3 – Remplissage de la couche atomique  $3d$  de l'atome de cobalt (à gauche). Densité d'états du cobalt volumique (à droite).

Le critère de Stoner est très pratique pour comprendre qualitativement la diminution de  $M_S$  avec l'augmentation de la dimension. Celui-ci peut être formulé de la façon suivante :

$$In(E_F) > 1 \quad (6.1)$$

L'équation (6.1) exprime la compétition entre l'interaction d'échange en terme d'intégrale d'échange  $I$  qui amène le système dans un état ferromagnétique pour de larges valeurs de  $I$  et l'énergie cinétique en terme de densité d'états au niveau de Fermi  $n(E_F)$  qui augmente dans les états magnétiques. Une grande intégrale d'échange et une large densité d'états au niveau de Fermi vont favoriser l'apparition d'un état ferromagnétique.

(i) L'intégrale d'échange  $I$  est une quantité spécifique intra-atomique et peut en première approximation être considérée comme indépendante de l'environnement local, de la structure et du site d'un atome donné (à savoir atome de volume ou de surface).

Parmi les différentes séries des métaux de transition, la tendance générale qui peut être observée est la suivante [179, 180] :

$$I_{3d} > I_{4d} > I_{5d} \quad (6.2)$$

(ii) La densité d'états  $n(E)$  dépend à la fois du nombre de coordination et des éléments de la matrice de saut des électrons  $d$  (cf. chapitre 4 et la partie rappel de la méthode des liaisons fortes). Dans l'approximation la plus simple, la densité d'états locale est inversement proportionnelle à la largeur de bande  $W$  [93]. De manière générale, la densité d'états est la somme des contributions des électrons appartenant aux états  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ . Mais, dans le cas des métaux de transition, la contribution la plus importante vient des électrons  $d$ , et l'hybridation  $d-d$  détermine la forme de la densité d'états. Nous pouvons donc écrire :

$$n(E_F) \approx n_d(E_F) \sim \frac{1}{W_d} \quad (6.3)$$

La largeur de bande moyenne  $\overline{W}_d(\vec{R}_i)$  localisée sur un atome  $i$  peut être estimée dans un modèle de liaisons fortes et dans l'approximation des plus proches voisins comme :

$$W_d \approx \overline{W}_d(\vec{R}_i) = 2\sqrt{N_{nn}(\vec{R}_i)} h_d(R_{nn}) \quad (6.4)$$

D'après cette équation, la largeur de bande dépend donc de deux paramètres qui sont l'élément de matrice de saut  $h_d$  des électrons  $d$  et le nombre d'atomes plus proches voisins (nombre de coordination)  $N_{nn}$ . L'élément de matrice de saut dépend du recouvrement des fonctions d'onde  $d$ ; il est décroissant lorsque le paramètre de maille ou la distance  $R_{nn}$  entre atomes plus proches voisins augmentent. Pour un paramètre de maille donné, il croît avec l'extension de la fonction d'onde ou encore du nombre de noeuds. Parmi les séries  $d$ , la tendance généralement observée est la suivante :

$$h_{3d} < h_{4d} < h_{5d} \implies W_{3d} < W_{4d} < W_{5d} \implies n_{3d} > n_{4d} > n_{5d} \quad (6.5)$$

La réduction du nombre de coordination conduit à une hybridation  $d-d$  plus faible, donc à un rétrécissement de la bande, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement la tendance au magnétisme. La réduction du nombre de coordination est par conséquent responsable du fait que le magnétisme des surfaces est renforcé par rapport au magnétisme de volume. En résumé, nous pouvons écrire que :

$$M_S \propto \frac{1}{W} \quad \text{comme } W \propto \sqrt{N_{nn}} \quad \text{et il vient } M_S \propto \frac{1}{\sqrt{N_{nn}}} \quad (6.6)$$

chaîne non supportée	Pt(233)						monocouche supportée	
	1	2	3	4	5	6	fcc	hcp
2.33	2.140	2.080	2.082	2.078	2.078	2.036	2.066	2.071
	(-)	2.090	2.052	2.045	2.041	2.023		
	(-)	(-)	2.094	2.044	2.039	2.040		
	(-)	(-)	(-)	2.092	2.047	2.043		
	(-)	(-)	(-)	(-)	2.096	2.059		
	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	2.022		

TAB. 6.1 – Evolution du moment magnétique  $M_S$  (en  $\mu_B$ ) de l'atome de cobalt pour différents systèmes considérés allant de la chaîne non supportée à la monocouche supportée.

### 6.3.1 Du fil non supporté à la monocouche

Le tableau (6.1) donne les valeurs du moment magnétique de l'atome de cobalt pour différents systèmes considérés. Nous avons utilisés les paramètres de calcul présentés dans la section précédente pour chacun des fils (supporté ou non). Les résultats consignés dans la dernière colonne ("monocouche supportée") sont issus de calculs effectués sur des films de 9 couches de platine de type (111) sur lesquels est adsorbée une monocouche de cobalt au dessus des sites fcc ou des sites hcp. Dans ce tableau, les résultats qui concernent le cobalt adsorbé sur la surface de Pt(233) sont présentés de la sorte : les indices horizontaux de 1 à 6 donnent le nombre de chaînes de cobalt présentes sur la surface vicinale, et verticalement, on peut alors lire le moment magnétique de la chaîne placée en bord de marche (première ligne) et des suivantes (lignes 2 à 6 pour les chaînes 2 à 6).

Comme nous l'attendions, le moment magnétique par atome de cobalt décroît au fur et à mesure que la dimension croît. Il passe, pour le système non supporté de  $3 \mu_B$  pour l'atome isolé à  $2.33 \mu_B$  dans la chaîne puis à  $2.09 \mu_B$  environ pour la monocouche non supportée et finalement à  $1.65 \mu_B$  en volume. Ces variations reflètent bien l'évolution de  $M_S$  avec la coordination de l'atome comme indiqué par l'équation (6.6). En effet, de la chaîne non supportée à la monocouche, le nombre de voisins passe de 2 à 6, puis à 12 en volume.

L'adsorption sur le platine confirme globalement cette règle. En effet, nous observons que

$$M_S(\text{Co}/\text{Pt}(233)) > M_S(\text{Co}_{\text{ML}}/\text{Pt}(111)) \quad (6.7)$$

Dans ce cas, le dénombrement des voisins donne 7 pour la chaîne supportée et 9 pour la

monocouche. Ceci est très original car les atomes de platine sont ici comptabilisés de la même manière que les atomes de cobalt. Il faut toutefois pondérer cet aspect qualitatif en remarquant que malgré les changements drastiques du nombre de coordination du cobalt (on passe notamment de 2 à 9), les moments  $M_S$  présentés dans la table (6.1) ne montrent que des variations maximales de  $\pm 15\%$ . Ceci est typique des matériaux ferromagnétiques forts dont la bande  $d$  est pleine en spins majoritaires, ce qui est justement le cas du cobalt (voir figure (6.3)). De manière générale, il est reconnu que le magnétisme des ferromagnétiques forts est assez robuste vis à vis des changements d'environnement.

Cette règle de la coordination la plus faible qui donne l'aimantation la plus forte est défaillante si on inspecte plus finement les systèmes supportés à  $N$  lignes. En effet, si le moment moyen  $\langle M_S \rangle = 1/N \sum_{i=1}^N M_S(i)$  diminue lorsque  $N$  augmente et que le système tend vers la monocouche, l'analyse particulière des lignes est surprenante. Lorsque plusieurs lignes de cobalt sont présentes sur la surface, nous notons de légères variations dans les valeurs des moments suivant la ligne considérée et notamment tant que  $1 < N < 6$ , les moments magnétiques des lignes de cobalt 1 et  $N$  sont toujours les plus élevées. Un fait intrigant est que  $M_S(N) > M_S(1)$  alors que d'après la figure (6.4), les atomes de cobalt de la ligne 1 possèdent une coordination moins élevée ( $N_{nn}=7$ ) que les atomes de la ligne  $N$  ( $N_{nn}=9$ ). Nous réalisons ici que le moment magnétique peut dépendre alors de paramètres plus subtils tels que l'environnement électronique. En effet, si le nombre de voisins est différent pour un atome de Co appartenant à la ligne 1 ou  $N$ , la nature des voisins les plus proches l'est également. Tandis que Co(1) possède 7 voisins dont 4 sont des atomes de cobalt, Co( $N$ ) possède 9 voisins dont 4 sont aussi des atomes de cobalt. On voit ici l'utilité d'une analyse plus fine en terme de densité d'états et de structures électroniques.

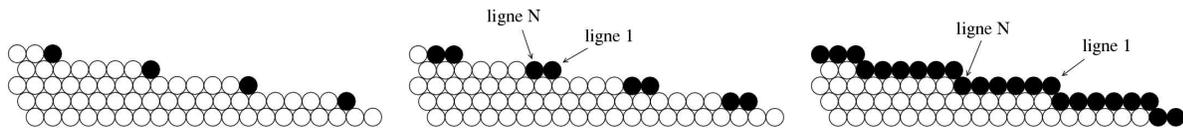


FIG. 6.4 – Illustration du remplissage des lignes de cobalt de la surface de Pt(233). Les atomes de cobalt sont symbolisés par les ronds pleins. Les schémas illustrent l'état du système avec 1 ligne (à gauche), 2 lignes (au milieu) et enfin 6 lignes (à droite) de Co déposées.

### 6.3.2 Etude des structures de bande

La figure (6.5) présente les différentes structures de bande obtenues dans le cas d'un fil de cobalt non supporté (a) ou supporté (b), ainsi que la superposition des bandes associées

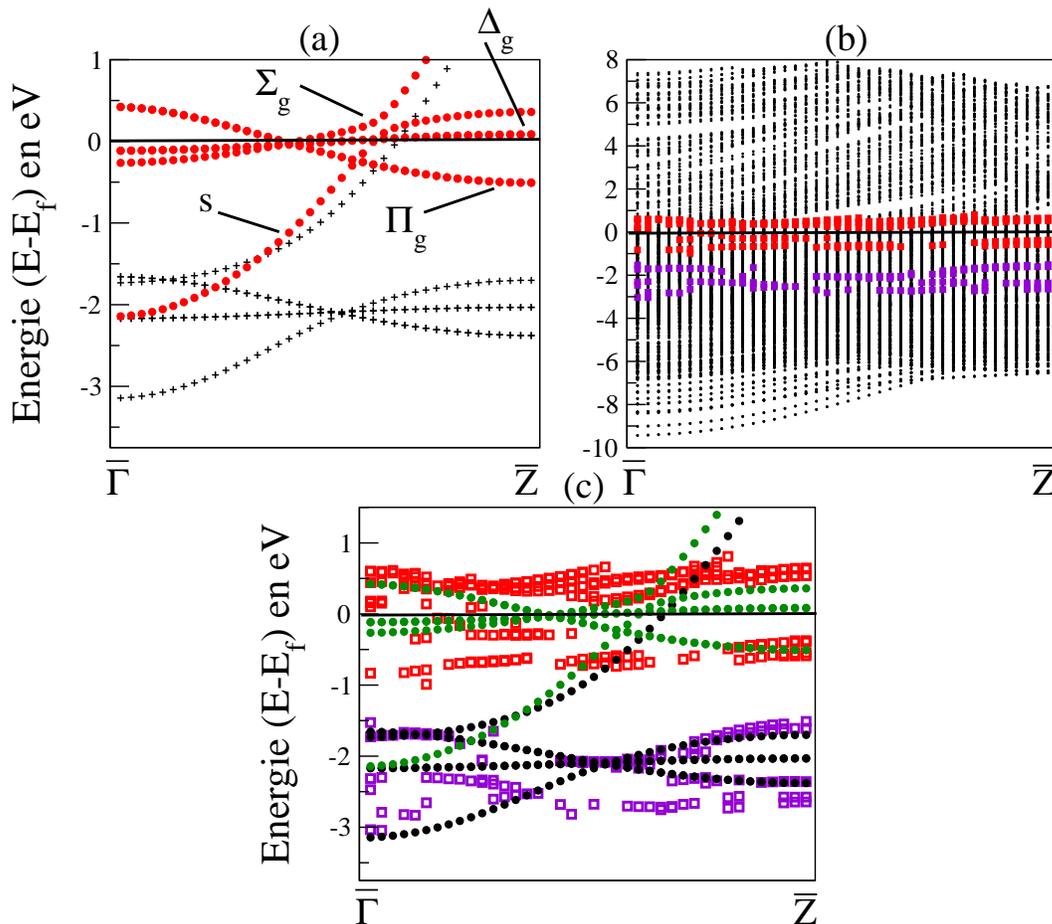


FIG. 6.5 – Structures de bande de la chaîne de cobalt non supportée (a), du système Co/Pt(233) (b) et comparaison des structures de bandes des chaînes supportées et non supportées (c). (a) les croix correspondent au spin majoritaire tandis que les ronds correspondent au spin minoritaire. (b) les carrés rouges et violets correspondent à des états dont la localisation sur l’atome de cobalt est supérieure à 30% pour les spins minoritaires et majoritaires respectivement. (c) superposition des états de la chaîne non supportée (ronds noirs et verts) et des états marqués du graphe (b) correspondant à la chaîne de Co supportée (carrés rouges et violets).

à la chaîne supportée avec celles de la chaîne non supportée (c).

Dans un environnement à symétrie sphérique, les cinq orbitales  $d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ ) possèdent la même énergie. En revanche dans un environnement à symétrie cubique, ces orbitales ne possèdent plus la même énergie et sont alors décomposées en orbitales que l’on a coutume d’appeler  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$ ) et  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , et  $d_{zx}$ ) (figure (6.6)). Il se trouve que lorsque l’on se place dans le cadre de l’étude d’une chaîne d’atomes, l’environnement considéré pour un atome donné possède alors une symétrie cylindrique. Partant de la figure (6.6), il est aisé de comprendre que si l’axe de la chaîne

est orienté suivant la direction  $z$ , dans ce cas la dégénérescence est levée non plus en deux mais en trois niveaux différents :

⇒ un niveau correspondant à l'orbitale  $d_{3z^2-r^2}$

⇒ un niveau correspondant aux orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  qui sont équivalentes par rotation dans un plan perpendiculaire à l'axe de la chaîne.

⇒ un niveau correspondant aux orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  qui sont équivalentes par rotation autour de l'axe de la chaîne.

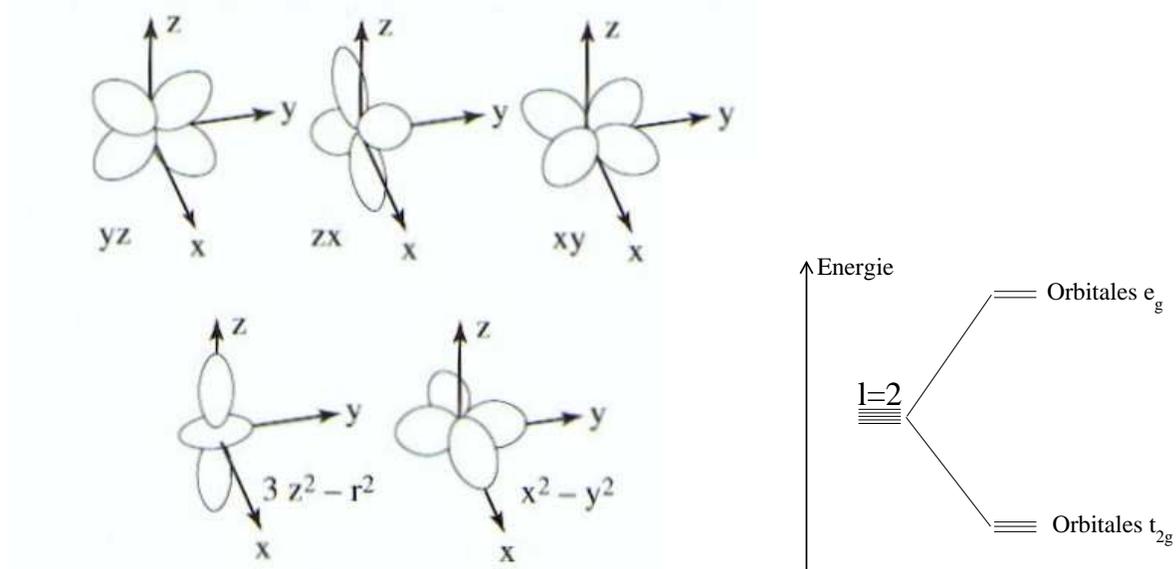


FIG. 6.6 – Représentation des 5 orbitales  $d$  (à gauche), et illustration de la levée de dégénérescence induite par un environnement cubique (à droite).

Cette levée de dégénérescence due à la symétrie cylindrique peut être directement observée sur le graphe (a) de la figure (6.5). En effet sur ce graphe, en plus de la bande  $s$  très large, nous pouvons identifier 3 bandes  $d$  différentes. En se référant à la figure (4.1) on constate que justement le recouvrement des orbitales  $d_{3z^2-r^2}$  est de type  $\sigma$ , celui des orbitales  $d_{yz}$  ou  $d_{xz}$  de type  $\pi$  et enfin celui des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_{yx}$  de type  $\delta$ . Nous savons également d'après la théorie des liaisons fortes appliquée aux métaux de transition [93] que :

$$\begin{aligned} dd\sigma < 0, \quad dd\pi > 0, \quad dd\delta < 0 \\ |dd\sigma| > dd\pi \gg |dd\delta| \end{aligned} \quad (6.8)$$

A partir de ces considérations, nous pouvons donc identifier les états  $\Sigma_g^+$  et  $\Delta_g$  dont la dispersion est positive quand on se déplace vers les vecteurs  $\vec{k}$  croissants, et les états  $\Pi_g$  qui présentent une dispersion négative. Parmi ces niveaux,  $\Sigma_g^+$  et  $\Pi_g$  peuvent être impliqués dans des liaisons de type liantes (anti-liantes), formant ainsi des bandes de

largeur appréciable. Au contraire les états  $\Delta_g$  caractérisés par un recouvrement  $ddd$  très faible sont très plats. Toutes les bandes  $d$  sont approximativement à moitié pleines. Nous pouvons également noter que la bande  $s$  est hybridée avec l'état  $d_{3z^2-r^2}$  ou  $\Sigma_g^+$ .

Nous nous intéressons maintenant à la structure de bande (b) de la figure (6.5) caractéristique du système Co/Pt(233). Nous avons marqué les états dont la localisation sur les atomes de cobalt est supérieure à 30% par des carrés rouges ou violets. Nous retrouvons des bandes correspondant aux spins minoritaires (niveau de fermi) et majoritaires (bandes pleines sous le niveau de fermi). Sur le graphe (c) de la même figure, nous superposons les structures de bande obtenues pour les fils supportés et non supportés. On observe alors la concordance de certains points qui appartiennent aux deux structures de bandes, dans le cas de la bande majoritaire comme dans le cas de la bande minoritaire. Toutefois, il est clair que la présence du substrat de platine altère de façon non négligeable l'allure de la structure de bande associée au fil de cobalt seul. Ceci est compréhensible puisqu'il est plus que probable que certaines orbitales du cobalt se recouvrent alors avec des orbitales du platine.

### 6.3.3 Distribution des moments magnétiques des systèmes supportés

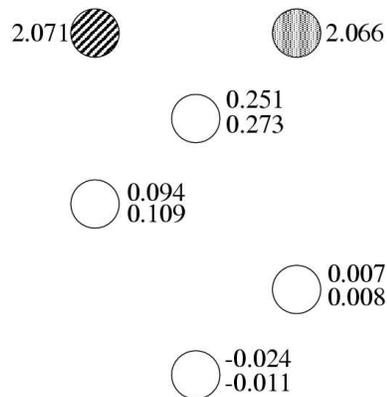


FIG. 6.7 – Distribution des moments magnétiques de spin  $M_S$  pour les monocouches fcc et hcp. Les ronds pleins représentent les atomes de cobalt situés au dessus d'un site fcc (remplissage homogène) ou au dessus d'un site hcp (rayures). Les cercles vides représentent les atomes de platine, et les nombres s'y rapportant donnent les valeurs de  $M_S$  pour une monocouche en site fcc (haut) ou en site hcp (bas).

Comme nous venons de le voir, le platine est un bon support pour exalter les propriétés magnétiques du cobalt. Inversement, le cobalt modifie aussi les propriétés des atomes de

platine. Les figures (6.7) et (6.8) donnent les valeurs des moments magnétiques de chaque atome des systèmes Co/Pt(111) (monocouche) et Co/Pt(233) (fil atomique) respectivement. Les valeurs des moments magnétiques induits par l'atome de cobalt sur les atomes de platine ne sont plus nulles. En effet, alors qu'il est bien vérifié expérimentalement et théoriquement que le platine est un élément de transition non magnétique, il se trouve que les atomes du substrat (surface (111) parfaite ou bien surface vicinale (233)) directement liés aux atomes de cobalt présentent un moment magnétique  $M_S$  non nul.

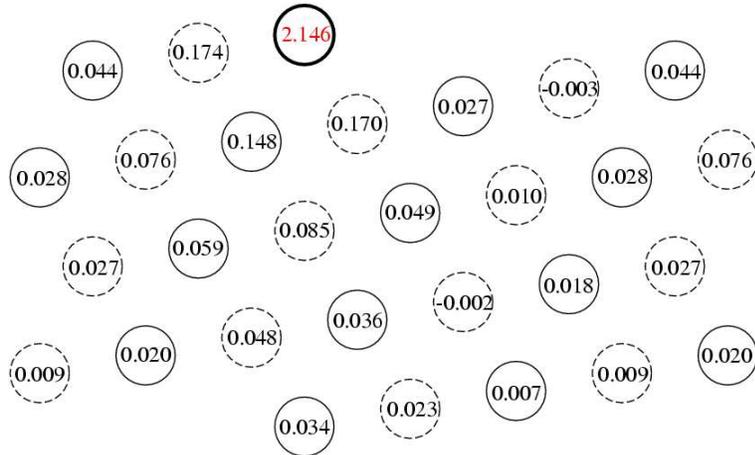


FIG. 6.8 – Distribution des moments magnétiques de spin  $M_S$  sur les atomes du système Co/Pt(233) non relaxé. Le cercle rouge correspond à l'atome de cobalt, et les traits pleins (pointillés) désignent les atomes appartenant au plan  $y=0$  ( $1/2$ ).

Dans le cas de la monocouche de cobalt, le moment induit sur la couche de surface de platine est égal à  $0.251 \mu_B$  ou  $0.273 \mu_B$  suivant que les atomes de Co se trouvent sur des sites fcc ou hcp. Lorsqu'on s'enfonce dans les couches internes le moment magnétique du platine diminue de manière significative et devient très vite négligeable. En ce qui concerne le système vicinal, les trois premiers voisins de l'atome de cobalt (Pt<sub>21</sub>, Pt<sub>17</sub> et Pt<sub>16</sub> si l'on se réfère aux notations de la figure (6.9)) présentent un moment magnétique non nul au maximum égal à  $0.174 \mu_B$  qui est inférieur à celui induit sur les atomes de platine de surface de la face (111). Tandis que chacun des trois atomes de platine 21, 17 ou 16 ne possède que deux atomes de Co plus proches voisins, un atome de la face (111) possède 6 atomes de Co plus proches voisins ce qui explique que l'effet magnétisant du cobalt sur le platine soit plus important dans cette configuration.

## 6.4 Effet de la relaxation sur le moment magnétique de spin

Jusqu'à présent nous n'avons pas envisagé la relaxation des systèmes. Nous avons pu voir dans les chapitres précédents que celle-ci avait déjà un rôle prépondérant pour les énergies de surface ou de marche. Nul doute, que la relaxation soit importante pour une approche quantitative des moments magnétiques des chaînes de cobalt adsorbées sur platine.

### 6.4.1 Modification des distances inter-atomiques

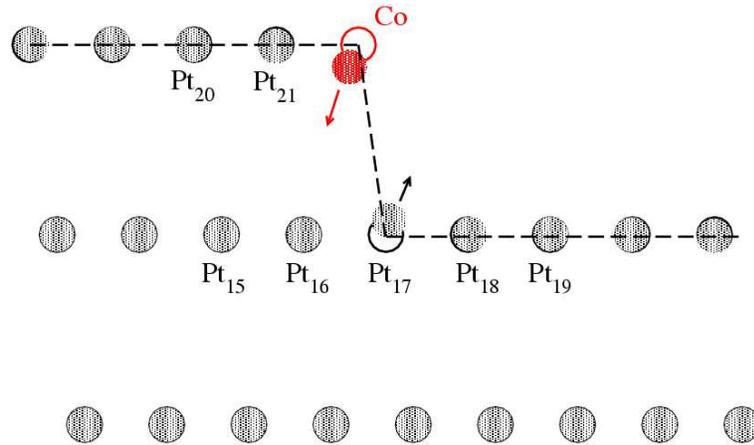


FIG. 6.9 – Illustration de la relaxation du fil de cobalt déposé sur la surface de platine (233). La couleur rouge permet de repérer l'atome de Co. Les cercles pleins correspondent aux positions relaxées et les cercles vides aux positions non relaxées.

La figure (6.9) et le tableau (6.2) illustrent et présentent les résultats issus de la relaxation du système Co/Pt(233). Tout comme pour la surface de Pt(233), l'atome de bord (Pt<sub>21</sub>) qui est ici un atome de cobalt présente une relaxation interne en  $x$  et en  $z$  très prononcée. L'atome Pt<sub>17</sub> quant à lui relaxe extérieurement avec à peu près la même amplitude que l'atome magnétique. Ces deux atomes mis à part, nous retrouvons les caractéristiques de la surface de platine (111), à savoir compte tenu de la densité de cette face, des relaxations de surface de faibles amplitudes voire inexistantes.

nature de la liaison	Variation de la distance inter-atomique
Co et Pt <sub>21</sub>	-7.26%
Co et Pt <sub>16</sub>	-13.29%
Co et Pt <sub>17</sub>	-7.42%

TAB. 6.2 – Variation relative des distances  $\Delta d$  entre le cobalt et les atomes de platine qui l’entourent.  $\Delta d$  est donnée par :  $\frac{d_{ij}-d_0}{d_0}$  où  $d_{ij}$  est la distance entre l’atome de Co et un des atomes de Pt plus proches voisins et  $d_0$  est la distance entre plus proches voisins en volume.

## 6.4.2 Modification des moments magnétiques de spin

La figure (6.10) donne la distribution des moments magnétiques sur les différents sites du système Co/Pt(233) relaxé. Comparé au cas non relaxé, le moment du cobalt passe de  $2.146 \mu_B$  à  $2.105 \mu_B$  soit une très faible diminution de l’ordre de 2%. En revanche, les moments magnétiques induits sur les atomes de platine 21, 17 et 16 passent à des valeurs de  $0.239$ ,  $0.231$  et  $0.220 \mu_B$  respectivement. Ces valeurs correspondent à des augmentations de l’ordre de 37% pour les atomes 21 et 17 et de l’ordre de 48% pour l’atome 16. La diminution du moment magnétique du Co illustre le fait que la diminution des distances avec ses plus proches voisins est équivalente à une augmentation de sa coordination. Pour les atomes de platine, la diminution des distances plus proches voisins avec le cobalt a un effet contraire puisque le moment magnétique de spin de ces atomes augmente du fait d’une intégrale de saut plus grande.

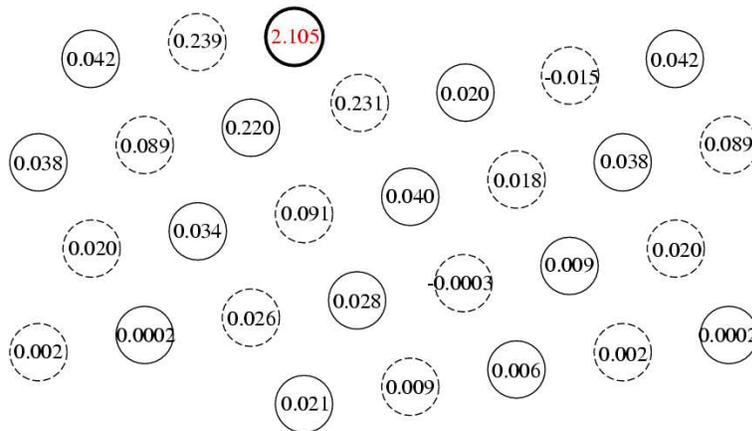


FIG. 6.10 – Distribution des moments magnétiques de spin  $M_S$  sur les atomes du système Co/Pt(233) relaxé. Le cercle rouge correspond à l’atome de cobalt, et les traits pleins (pointillés) désignent les atomes appartenant au plan  $y=0$  ( $1/2$ ).

## 6.4.3 Evolution des densités d'états locales

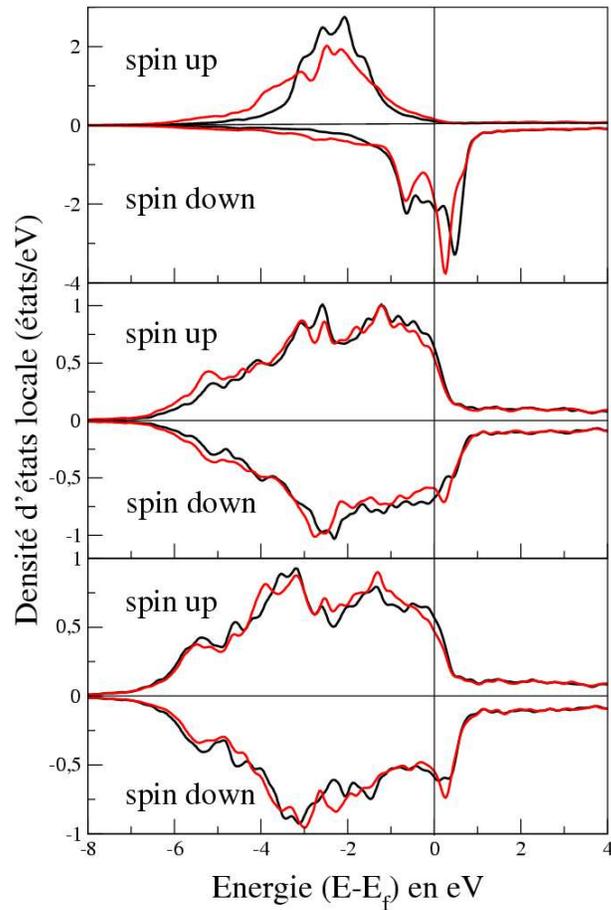


FIG. 6.11 – Evolution des LDOS pour l'atome de Co (haut), Pt(21) (milieu) et Pt(17) (bas) pour les structures relaxées (rouge) et non relaxées (noir).

Si nous nous référons à l'équation (6.6), les variations des moments magnétiques sont liées aux variations de la largeur de bande  $W_d$ . Afin de corroborer cette équation, nous présentons sur la figure (6.11) les densités d'états locales associées aux atomes Co, Pt<sub>21</sub> et Pt<sub>17</sub> des structures relaxées (tracés rouges) et non relaxées (tracés noirs). Comme il se doit ces dernières sont disparates. Les plus grandes différences sont observées dans le cas de l'atome de Co. La relaxation entraîne un élargissement notable de la largeur de la densité d'état ainsi qu'une diminution de la densité d'état maximale pour le spin majoritaire. Pour la densité d'état correspondant au spin minoritaire, nous ne pouvons pas mettre en évidence un élargissement de la densité d'état probant. De plus, il s'opère un déplacement du pic présent au dessus du niveau de Fermi qui se rapproche du niveau de Fermi. En ce qui concerne les atomes de platine, nous constatons un léger élargissement

des bandes associées aux spins majoritaires et minoritaires pour le Pt<sub>21</sub>, et seulement quelques déplacements et variations de hauteur des pics pour l'atome Pt<sub>17</sub>.

## 6.5 Evaluation des moments orbitaux et des anisotropies d'énergie magnétique

Nous nous intéressons maintenant à la direction de l'aimantation et aux moments magnétiques orbitaux qui, nous allons le voir, sont des quantités beaucoup plus difficiles à déterminer.

### 6.5.1 Rappel sur le couplage spin-orbite

Le spin de l'électron qui est la quantité que nous avons observée jusqu'à présent peut entraîner de plus amples implications en ce qui concerne l'énergies des atomes. Compte tenu du fait que l'électron possède un moment angulaire de spin et que les charges en mouvement génèrent un champ magnétique, l'électron voit un champ magnétique qui provient de son spin (figure (6.12)). De façon similaire, un électron possédant un moment angulaire orbital (c'est à dire se trouvant dans une orbitale dont  $l > 0$ ) est en fait un courant circulant, et possède un moment magnétique dû à son moment orbital.

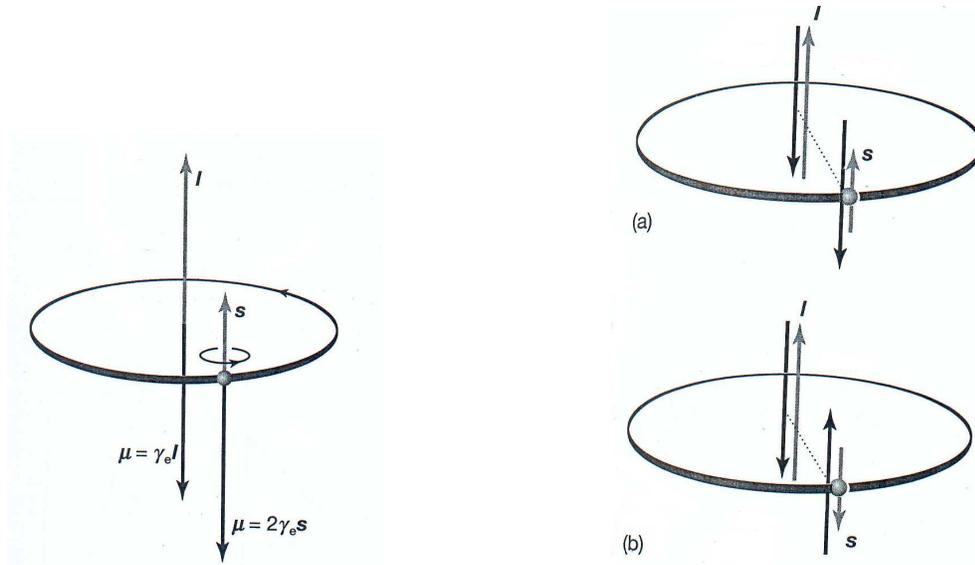


FIG. 6.12 – A gauche :Le moment angulaire est à l'origine d'un moment magnétique ( $\mu$ ). A droite : Le couplage spin-orbite est une interaction magnétique entre un moment magnétique de spin et un moment magnétique orbital. Quand les moments angulaires sont parallèles (a), les moments magnétiques sont défavorablement alignés; quand ils sont opposés (b), l'interaction devient alors favorable.

L'interaction du moment magnétique de spin avec le champ magnétique issu du moment angulaire orbital est appelé couplage spin-orbite. L'intensité de ce couplage, ainsi que son influence sur les niveaux d'énergie atomiques dépend des orientations relatives des moments de spin et orbitaux, et par conséquent des orientations relatives des deux moments angulaires (figure (6.12)).

Une façon d'exprimer la dépendance de l'interaction spin-orbite relativement à l'orientation des moments de spin et orbitaux est de dire qu'elle dépend du moment angulaire total de l'électron qui est la somme des deux précédents. Ainsi, quand le moment de spin et le moment orbital sont presque parallèles (anti-parallèles) le moment angulaire total est élevé (faible). Le moment angulaire total d'un électron est décrit par les nombres quantiques  $j$  et  $m_j$ , avec  $j = l + \frac{1}{2}$  (quand les deux moments angulaires sont dans la même direction) ou  $j = l - \frac{1}{2}$  (quand les deux moments angulaires ont des directions opposées). Un calcul de l'énergie avec les nombres quantiques  $s$ ,  $l$  et  $j$  conduit à l'expression suivante :

$$E_{s,l,j} = \frac{1}{2}hcA \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \quad (6.9)$$

où  $h$  est la constante de Planck ;  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $A$  la constante de couplage spin-orbite.

La force du couplage spin-orbite dépend de la charge du noyau. Pour comprendre cela, il faut considérer le déplacement sur l'orbitale électronique et voir la charge du noyau apparemment en rotation autour de l'électron. Ainsi l'électron se trouve au centre d'un anneau de courant. Plus la charge nucléaire est importante, plus le courant et par conséquent le champ magnétique ressenti par l'électron le sont également. Puisque le moment magnétique de spin de l'électron interagit avec le champ magnétique orbital, il s'en suit que plus la charge nucléaire est grande, plus l'interaction de couplage spin-orbite est forte. Ce couplage croît rapidement avec le numéro atomique (dépendance en  $Z^4$ ) ce qui explique que pour des éléments légers tels que l'atome d'hydrogène il ne soit pas pris en considération, tandis que pour des éléments plus lourds comme le plomb ( $Z=82$ ), sa prise en compte soit rendue nécessaire pour bien décrire les différents niveaux énergétiques.

### 6.5.2 Energie d'anisotropie magnétocristalline

Dans un matériau magnétique, la direction de l'aimantation est déterminée par l'énergie d'anisotropie magnétique qui traduit la différence de l'énergie libre lorsque l'on change la direction de l'aimantation d'une direction facile (la direction énergétiquement la plus favorable) à une direction difficile (la direction énergétiquement la moins favorable). L'énergie d'anisotropie magnétique est un paramètre fondamental puisqu'elle gouverne, entre autres,

l'ensemble des processus de renversement de l'aimantation dans un matériau. L'origine de l'anisotropie magnétique ne peut pas être expliquée par l'interaction d'échange car cette dernière est invariante lorsque l'on change la direction des moments de spin. Il y a donc d'autres interactions qui couplent les moments de spin au réseau.

En 1937, van Vleck [173] suggéra que le couplage entre l'aimantation et le réseau pouvait s'expliquer par l'existence d'un moment magnétique orbital et par le couplage spin-orbite. En d'autres termes, on comprend intuitivement que le moment magnétique orbital soit sensible à la symétrie cristalline via le champ électrique créé par les ions environnants et puisse transférer cette "information" au moment magnétique de spin (c'est à dire la contribution la plus importante au moment magnétique pour les métaux de transition  $3d$ ) via l'interaction spin-orbite. Cette contribution, dominante pour les systèmes de basse symétrie, est appelée l'énergie d'anisotropie magnétocristalline EMCA. L'expression générale de cette énergie, pour un système cubique, par exemple est de la forme :

$$E = K_1(a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2) + K_2 a_1^2 a_2^2 a_3^2 + \dots \quad (6.10)$$

où les deux premiers termes suffisent généralement et font apparaître deux constantes phénoménologiques  $K_1$  et  $K_2$ . De plus,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux trois axes du cristal. Ces constantes  $K_i$  peuvent être déterminées à partir de mesures macroscopiques ou être déduites théoriquement de calculs de structure électronique plus ou moins complexes (qui consistent à déterminer la différence de l'énergie totale entre deux directions différentes de l'aimantation). Puisque l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est relativement faible pour les métaux de transition à symétrie cubique (de l'ordre du meV par atome), ces calculs sont un véritable "tour de force" (l'énergie totale est de l'ordre de quelques centaines d'eV par atome)

Motivés dans la recherche de nouveaux supports d'enregistrement magnétique et magnéto-optique à haute densité (et nécessitant une très forte anisotropie magnétique perpendiculaire), les chercheurs se sont attachés ces dernières années à comprendre précisément les phénomènes mis en jeu - à l'échelle microscopique - dans l'apparition d'une forte anisotropie magnétique dans les films minces : pour cela, il fallait posséder un modèle simple qui permette d'expliquer de manière claire et quantitative l'origine de l'anisotropie magnétocristalline.

Ainsi, Bruno montra [176, 177] que l'anisotropie magnétocristalline, dans les métaux de transition  $3d$ , pouvait être reliée à l'anisotropie du moment magnétique orbital  $\Delta M_L$  et à l'interaction spin-orbite  $\xi$  (EMCA  $\sim \xi \Delta M_L$ ). Puisque l'anisotropie du moment magnétique orbital trouvée expérimentalement n'est que d'environ  $10^{-1} \mu_B$  dans les films

minces les plus anisotropes, l'utilisation de techniques expérimentales très performantes est requise. A ce jour, le dichroïsme circulaire est la seule technique capable de déterminer avec précision, dans les films minces, l'anisotropie du moment magnétique orbital.

D'un point de vue numérique, dans de nombreux calculs, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est calculée en utilisant le théorème de force qui suppose que la différence entre deux directions cristallographiques principales de l'énergie totale est égale à la somme des différences des énergies de chaque électron. Cette approche qui permet d'améliorer la convergence ne tient pas compte des corrélations électroniques. Si la méthode la plus correcte pour calculer l'énergie d'anisotropie magnétocristalline consiste à calculer l'énergie du système de manière auto-cohérente dans un formalisme complètement relativiste et à déterminer la différence de l'énergie totale de manière rigoureuse (sans utiliser le théorème de force); elle demande encore, à l'heure actuelle, des temps de convergence extrêmement longs.

### 6.5.3 Etude de la chaîne non supportée

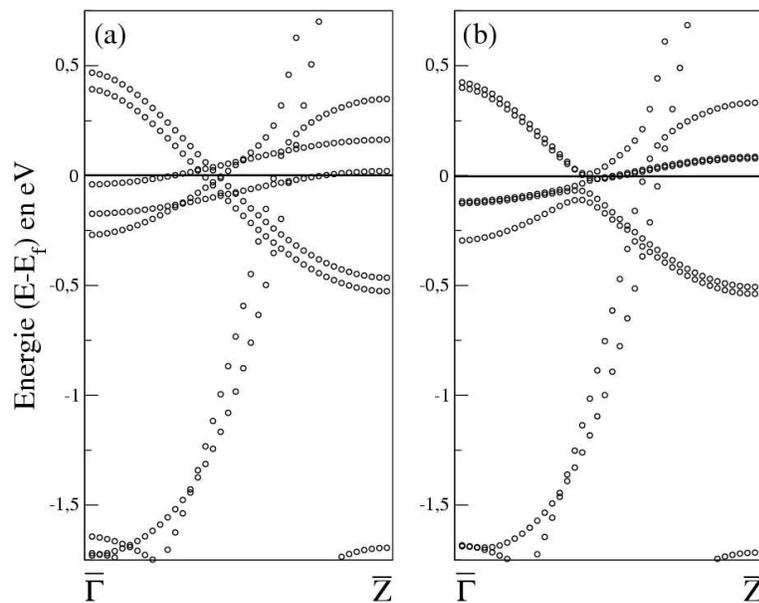


FIG. 6.13 – Structures de bande de la chaîne non supportée pour un axe de moment de spin parallèle à l'axe de la chaîne (a) ou bien perpendiculaire à celui-ci (b).

Dans un premier temps, nous reconsidérons la chaîne de cobalt non supportée en introduisant cette fois dans les calculs le couplage spin-orbite. L'introduction d'effets relativistes tels que le couplage spin-orbite induit une diminution de la symétrie du système, ce qui engendre une nouvelle levée de la dégénérescence des bandes  $d$  comme nous pou-

vons l'observer sur la figure (6.13). Lorsque l'axe d'aimantation est choisi parallèle à celui de la chaîne, nous observons une séparation des bandes  $\Delta_g$  et  $\Pi_g$  en deux composantes correspondant à des nombres quantiques  $m_l$  positifs et négatifs. Selon la troisième règle de Hund (*la valeur du moment cinétique  $J$  est égale à  $|L - S|$  quand la couche n'est pas encore remplie à moitié et à  $L + S$  quand la couche est plus qu'à moitié remplie*), les bandes correspondant à des  $m_l$  positifs seront plus basses en énergie. Pour cette configuration du système, le moment de spin  $M_S$  est égal à  $2.33 \mu_B$  et le moment orbital  $M_L$  égal à  $0.977 \mu_B$ . Comparé au calcul précédent sans le couplage spin-orbite, nous ne notons aucun changement dans la valeur de  $M_S$ . Lorsque l'axe d'aimantation devient perpendiculaire à celui de la chaîne, nous observons alors la formation de bandes ( $\Sigma_g^+, \Pi_g$ ) aux alentours du niveau de Fermi caractéristiques d'une hybridation due à la diminution de la symétrie du système. Le moment orbital résultant est alors égal à  $0.759 \mu_B$ . Le moment de spin reste égal à  $2.33 \mu_B$ , ce qui témoigne de l'indépendance de son module vis à vis de son orientation.

Nous avons également étudié sur un domaine plus large les variations de l'anisotropie magnétocristalline  $\Delta E$  et du moment orbital  $M_L$  avec l'angle  $\alpha$  entre la chaîne et l'axe d'aimantation. Ces dernières sont présentées sur la figure (6.14). L'angle  $\theta$  a été fixé à  $\pi/2$  et  $\alpha$  est donné par  $\pi/2 - \varphi$  (voir figure (6.1)). Nous avons calculé  $\Delta E$  de la sorte :  $E_{\parallel} - E_{\alpha}$ , où  $E_{\parallel}$  est l'énergie électronique associée au système pour lequel  $\alpha = 0$  et  $E_{\alpha}$  est l'énergie électronique associée au système pour une valeur ( $\alpha$ ) quelconque. Les variations de  $\Delta E$  et  $M_L$  avec l'orientation de l'axe d'aimantation montrent que l'axe de facile aimantation est dirigé suivant l'axe de la chaîne. En effet, cette orientation est favorisée énergétiquement puisque  $\Delta E$  est alors égale à 0 meV et que l'anisotropie d'énergie entre une aimantation parallèle et perpendiculaire s'élève à -2.2 meV. Tandis que nos résultats sont en accord avec les études basées sur un modèle de liaisons fortes [174, 175] qui prévoit la même orientation de l'axe de facile aimantation, ils sont en désaccord avec d'autres études *ab initio* utilisant un potentiel GGA. Les deux graphes de la figure (6.14) corroborent l'hypothèse de Bruno selon laquelle les anisotropies d'énergie magnétocristalline et les variations des moments orbitaux sont corrélées. En effet, nous pouvons constater que les deux graphes présentent une évolution similaire en fonction de l'orientation relative de l'axe d'aimantation par rapport à la chaîne. En particulier  $\Delta E$  présente un minimum lorsque  $M_L$  est minimum et  $\Delta E$  est maximum lorsque  $M_L$  est maximum. De plus  $\Delta E$ , tout comme  $M_L$  présente des singularités aux alentours de  $\alpha=60^\circ$ . Afin de nous assurer que ces singularités ne sont pas dues à un artéfact de calcul, nous avons vérifié que l'utilisation d'une cellule primitive différente ne modifiait en rien l'allure de ces courbes. Pour ce faire, nous avons utilisé

une cellule de type "bulk" qui permet de "créer" la chaîne suivant la direction  $z$ . Dans le cas de la chaîne non supportée les deux graphes de la figure (6.14) confirment donc que d'après nos calculs l'axe de facile aimantation d'un tel système est orienté suivant l'axe de la chaîne puisque dans ce cas le moment orbital  $M_L$  est maximum.

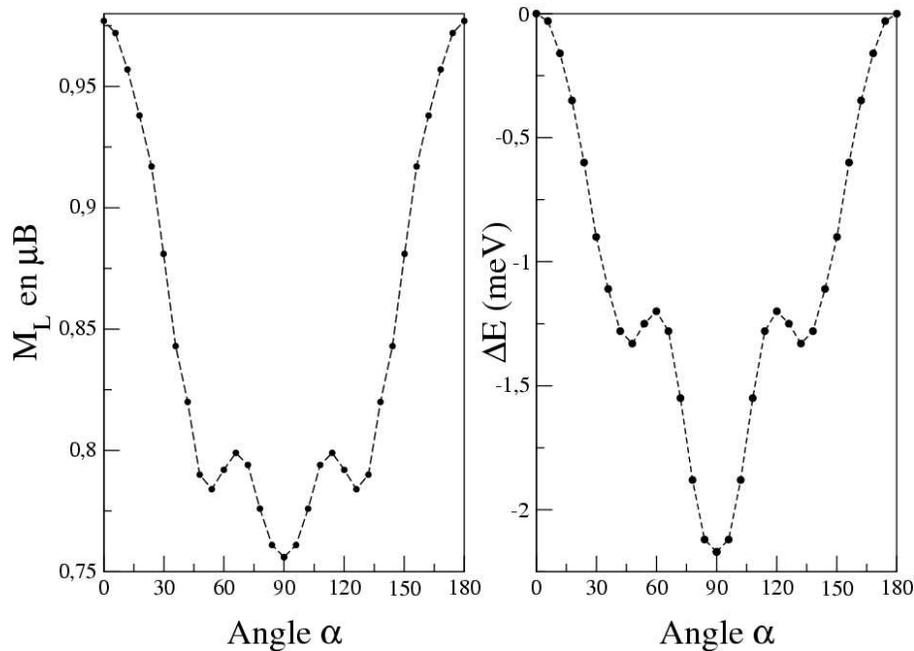


FIG. 6.14 – Evolution du moment orbital  $M_L$  d'un atome de cobalt de la chaîne non supportée (à gauche) et de l'anisotropie d'énergie  $\Delta E$ .  $\Delta E_\alpha$  est définie en prenant comme référence l'énergie électronique associée à la configuration parallèle  $\alpha = 0$  :  $\Delta E_\alpha = E_{\parallel} - E_\alpha$ . L'angle  $\theta$  est alors fixé à  $\pi/2$  et  $\alpha = \pi/2 - \varphi$  (voir figure (6.1)).

#### 6.5.4 Etude de la chaîne supportée

Compte tenu des résultats expérimentaux, qui prédisent un axe de facile aimantation en dehors de l'axe de la chaîne, il est donc important de prendre en compte l'effet du substrat et de la relaxation.

##### Effet de la relaxation sur $M_L$

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution du moment orbital des atomes de cobalt avec la relaxation de la position de ces derniers vis à vis du substrat. Le tableau (6.3) recense les moments orbitaux ainsi que les anisotropies en énergie pour trois configurations différentes de l'axe d'aimantation à la fois pour une chaîne non relaxée et

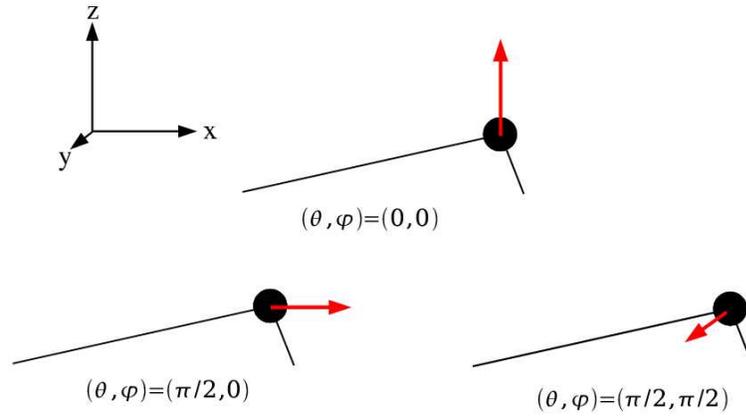


FIG. 6.15 – Représentation des trois orientations de  $M_S$  étudiées. Les cercles noirs symbolisent les atomes de cobalt.

relaxée. Les trois configurations considérées correspondent à différentes valeurs des angles  $\theta$  et  $\varphi$ . Trois couples de valeurs ont été choisis (figure (6.15)) :

$$(\theta, \varphi) = \begin{cases} (0, 0) \\ (\pi/2, 0) \\ (\pi/2, \pi/2) \end{cases}$$

$\theta$	$\varphi$	Chaîne non relaxée		Chaîne relaxée	
		$M_L$ (en $\mu_B$ )	$\Delta E$ (en meV)	$M_L$ (en $\mu_B$ )	$\Delta E$ (en meV)
0	0	0.123	-2.99	0.089	-3.53
$\pi/2$	0	0.149	-0.27	0.091	0.82
$\pi/2$	$\pi/2$	0.124	0	0.058	0

TAB. 6.3 – Moment orbital de l'atome de cobalt déposé sur Pt(233), et anisotropie magnétocristalline  $\Delta E_{\theta, \varphi}$  du système.  $\Delta E_{\theta, \varphi}$  est définie par :  $(E_{\parallel} - E_{\theta, \varphi})$ , avec  $E_{\parallel} = E_{\pi/2, \pi/2}$  (voir figure (6.2)).

Les anisotropies d'énergie sont calculées par rapport à l'énergie électronique du système pour un couple  $(\theta, \varphi)$  correspondant à une orientation de l'axe d'aimantation parallèle à l'axe de la chaîne, soit  $(\theta, \varphi) = (\pi/2, \pi/2)$ . Comme pour la chaîne non supportée, la structure non relaxée présente un axe de facile aimantation dirigé suivant l'axe de la chaîne. En revanche au contraire de la chaîne non supportée, ce n'est pas suivant cet axe que le moment orbital de l'atome de cobalt est le plus élevé. Parmi les trois cas

que nous avons considérés, c'est lorsque  $M_S$  est dirigé perpendiculairement à la chaîne dans le plan de la surface vicinale que la projection du moment orbital suivant l'axe d'aimantation est la plus forte ( $0.149 \mu_B$ ). La relaxation des atomes de cobalt est à l'origine de légères modifications dans les valeurs des projections du moment orbital suivant l'axe d'aimantation. Comparées aux valeurs non relaxées nous observons une diminution relative des moments orbitaux variant de -28% à -50%. Cette diminution des valeurs des moments orbitaux est accompagnée par un changement de l'axe de facile aimantation. Parmi les trois orientations sondées, celle qui est maintenant favorisée correspond à l'axe perpendiculaire à la chaîne contenu dans le plan (233). De plus, nous remarquons que la présence du platine est à l'origine d'une très forte diminution des moments orbitaux du cobalt. Nous voyons donc ici tout l'intérêt de prendre en compte la relaxation des atomes de surface.

### Cas de la structure relaxée

Nous poussons les calculs un peu plus loin en ce qui concerne l'étude de la structure relaxée. Dans un premier temps afin de poursuivre dans une voie un peu plus quantitative, nous augmentons le nombre de points  $\vec{k}_{\parallel}$  pris en compte dans la zone irréductible de brillouin.

$\theta$	$\varphi$	$\Delta E$ (en meV)	$M_L$ (en $\mu_B$ )
0	0	-2.28	0.097
$\pi/2$	0	+0.72	0.100
$\pi/2$	$\pi/2$	0	0.060

TAB. 6.4 – Moment orbital de l'atome de cobalt, et anisotropie en énergie  $\Delta E$  du système. Le système est relaxé et le théorème de force est appliqué.  $\Delta E_{\theta,\varphi}$  est de nouveau définie par :  $E_{\parallel} - E_{\theta,\varphi}$ , avec  $E_{\parallel} = E_{\pi/2,\pi/2}$  (voir figure (6.2)).

**Application du théorème de force** Comme le système Co/Pt(233) reste relativement lourd à faire converger et que nous voulons prendre un nombre de points  $\vec{k}_{\parallel}$  égal à 20, dans cette partie nous ne présenterons que des résultats issus de calculs réalisés en appliquant le théorème de force. Le tableau (6.4) donne les résultats issus de ces différents calculs. Nous notons que les tendances observées précédemment restent les mêmes, à la différence que les anisotropies  $\Delta E$  diminuent légèrement et que les moments orbitaux eux, par contre augmentent à peine. Toutefois, l'axe préférentiel reste celui correspondant à  $(\theta, \varphi) = (\pi/2, 0)$ .

**Evaluation de la contribution des différents atomes** Pour finir, il est intéressant d'évaluer la contribution de quelques uns des atomes à l'anisotropie d'énergie magnétocristalline. Bien sûr, nous allons considérer la contribution de l'atome de cobalt puisqu'il constitue la chaîne; de plus, il est bien connu que tandis que le Co favorise un axe d'aimantation parallèle à la surface, le Pt au contraire favorise une orientation de l'aimantation perpendiculaire à la surface. En conséquence, nous allons appliquer de nouveau le théorème de force pour différents couples de valeur  $(\theta, \varphi)$  en supprimant successivement la contribution au couplage spin-orbite de tous les atomes excepté l'atome de Co, de Pt<sub>17</sub> et de Pt<sub>21</sub>. Le choix de ces atomes de platine est justifié par le fait que ce sont des atomes plus proches voisins de l'atome de cobalt.

$\theta$	$\varphi$	$\Delta E$ (en meV)		
		atome de Co	Pt <sub>17</sub>	Pt <sub>21</sub>
0	0	+0.62	+0.87	-0.46
$\pi/2$	0	+1.08	-0.49	+1.16
$\pi/2$	$\pi/2$	0	0	0

TAB. 6.5 – Contribution de différents atomes à l'anisotropie d'énergie magnétocristalline. Pour évaluer ces contributions nous avons utilisé le théorème de force et annulé les paramètres de couplage spin-orbite de tous les atomes du système exceptés ceux du Co, puis successivement ceux de Pt<sub>17</sub> et Pt<sub>21</sub>.

D'après les résultats présentés dans le tableau (6.5), la contribution de l'atome de cobalt à l'anisotropie d'énergie est toujours positive ce qui revient à dire que l'axe de facile aimantation, parmi les trois couples de valeurs considérés serait suivant la même direction que celle obtenue dans le paragraphe précédent, à savoir :  $(\theta, \varphi) = (\pi/2, 0)$ . En revanche, la direction  $(\pi/2, \pi/2)$  n'est plus favorisée vis à vis de la direction  $(0, 0)$ . En ce qui concerne les atomes de Pt<sub>17</sub> et Pt<sub>21</sub>, nous pouvons observer deux tendances différentes. Le premier contribue à une aimantation suivant la direction  $(0,0)$  tandis que le second contribue à une aimantation suivant la direction  $(\pi/2, 0)$ . Cette différence de contribution peut être reliée au fait que l'environnement de chacun de ces deux atomes de platine est différent. En effet l'atome 17 appartient à la fois à la terrasse de type (111) et à la facette de la marche de type  $(\bar{1}11)$ , tandis que l'atome 21 lui, n'appartient qu'à la terrasse de type (111).

## 6.6 Conclusion

L'étude de la chaîne de cobalt non supportée et adsorbée nous a permis de nous familiariser avec un des nombreux aspects du code FLAPW. En plus des calculs de structures électroniques, nous avons vu qu'il était possible d'explorer les propriétés magnétiques d'un système aussi complexe qu'une chaîne de cobalt adsorbée sur une surface de platine vicinale. Nous pourrions retenir en particulier que tandis que les résultats se rapportant au moments de spin  $M_S$  sont satisfaisants et cohérents avec d'autres résultats, les résultats associés aux calculs des moments orbitaux et des anisotropies d'énergie sont plus discutables. Notre étude, ainsi que les différents résultats trouvés dans la littérature montrent que si l'une des deux quantités calculées ( $M_L$  ou  $\Delta E$ ) est en accord avec les résultats expérimentaux alors le plus souvent l'autre ne l'est pas du tout. En effet, nous déterminons pour la chaîne de cobalt supportée un moment orbital qui au maximum est de l'ordre de  $0.1 \mu_B$  et une anisotropie  $\Delta E$  de l'ordre de  $2.2 \text{ meV}$ . Or expérimentalement, le moment orbital est déterminé égal à  $0.68 \mu_B$  et l'anisotropie d'énergie magnétique égale à  $2 \text{ meV/atome}$ . Il existe donc un écart très prononcé entre les moments orbitaux théoriques et expérimentaux. Pour remédier à ce problème, nous pourrions, comme certains auteurs [169, 175] l'ont fait, introduire un terme de corrélation dans nos calculs, typiquement appliquer l'approximation LDA+U qui consiste à introduire les termes de couplage de Hubbard intra et inter-orbitaux. L'introduction de ces termes n'est pas trivial pour des systèmes de basses dimensions tels que les fils monoatomiques et la convergence n'est donc pas très évidente à atteindre. Certains calculs tests ont néanmoins été menés sur le dimère de cobalt et nous montrons que l'utilisation de la LDA+U conduit à une augmentation des moments orbitaux ainsi déterminés (voir la figure (6.16)). Nous avons même montré dans ce cas, que l'introduction d'effets de corrélation induisait un changement de l'axe de facile aimantation qui passait d'un axe parallèle à celui du dimère à un axe perpendiculaire à celui du dimère. Bien que très puissants, on peut se questionner sur la capacité des calculs DFT à prédire des quantités physiques aussi fines que la variation des moments orbitaux ou encore l'anisotropie d'énergie magnétique.

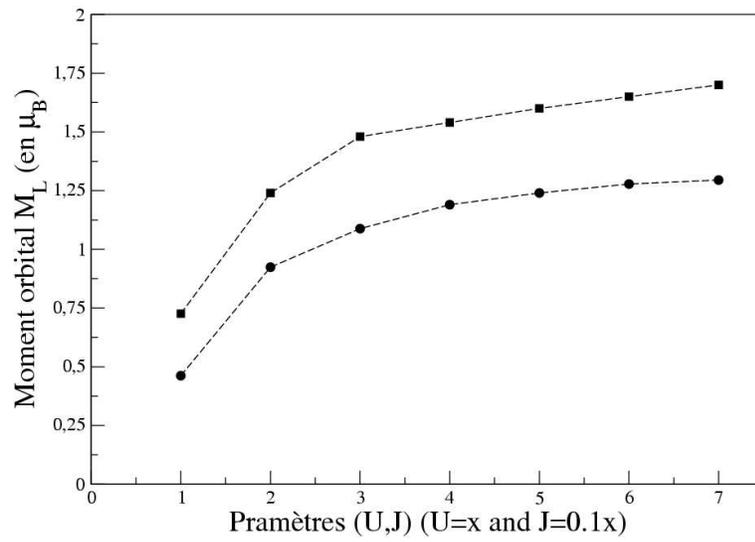


FIG. 6.16 – Evolution du moment orbital du dimère de Co en fonction des paramètres  $(U, J)$  du modèle LDA+U. Les cercles pleins correspondent à un axe d'aimantation orienté à  $45^\circ$  de l'axe du dimère et les carrés pleins à un axe d'aimantation orienté à  $90^\circ$  de l'axe du dimère.



## Quatrième partie

### Conclusion et perspectives



---

Le but de mon travail de thèse était l'élaboration et l'étude des propriétés physiques de structures nanométriques susceptibles de se former sur des surfaces intentionnellement nanostructurées de métaux de transition. Sur des surfaces vicinales (qui présentent des successions régulières de marches monoatomiques), on peut observer la formation de nanofils le long des marches qui, lorsqu'ils sont formés d'un élément ferromagnétique, pourraient avoir des propriétés magnétiques particulières. Cependant, même si les méthodes d'auto-organisation permettent d'obtenir un grand nombre de nanostructures, la qualité des fils est très dépendante des conditions de préparation (température, taux de recouvrement, confinement) et de la statistique du dépôt couramment utilisé en MBE. L'idée originale de mon travail consistait à assister la croissance en utilisant une pointe comme celle d'un microscope STM en balayant la surface à hauteur constante. Mon travail comportait principalement deux volets. D'une part, il s'agissait de construire un programme de croissance de type KMC permettant de tenir compte à la fois de défauts fixes et étendus comme les marches et de défauts ponctuels comme la présence d'une pointe fixe ou mobile. D'autre part, les précédents travaux effectués au laboratoire montraient que l'utilisation de potentiels semi-empiriques simples trouvait ses limites dès lors qu'on considérait la croissance hétéroépitaxiale de métaux de transition. La modélisation des mouvements de diffusion des adatoms sur une surface en présence d'une pointe nécessitait donc des calculs plus complexes effectués à l'aide de code *ab initio*. Dans une première approche, nous avons étudié les surfaces plates ou vicinales de platine par DFT/FLAPW avant de nous pencher sur le problème des chaînes adsorbées. Nous avons en particulier abordé les effets de la relaxation sur l'énergie de surface et de marche. Cette méthode très performante nous a aussi permis d'étudier les propriétés magnétiques de chaîne de cobalt. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

(i) La pointe STM lorsqu'elle est mobile agit comme un balai. Elle repousse ou attire suivant le mode de manipulation (répulsif ou attractif) les adatoms vers la marche et modifie en quelque sorte la diffusion aléatoire des atomes. Nous avons ainsi montré qu'elle permettait d'améliorer notablement les distributions en taille des nanofils. Lorsque la pointe reste fixe, elle enregistre un courant tunnel qui subit des variations caractéristiques des mouvements de diffusions des adatoms dans son voisinage. L'analyse de ces fluctuations permet d'en déduire des renseignements sur la valeurs des coefficients de diffusion. Néanmoins, la forte interaction possible entre l'adsorbat et la pointe peut induire dans certains cas des difficultés dans l'interprétation des résultats (des corrugations notamment).

(ii) Pour l'étude des surfaces de platine, plusieurs approximations (LDA

---

ou GGA), plusieurs faces cristallographiques ( (100), (110) et (111)) relaxées ou non, ont été testées. Les structures de bandes, les densités d'état locales (LDOS) et les énergies de surfaces et de marches ont pu être calculées. Les résultats sont en bon accord avec les calculs en liaisons fortes réalisés au LPS et au SPCSI. Les structures de bandes et les densités d'états sont semblables mais les énergies de surface qui déterminent la stabilité des surfaces vicinales sont différentes. Cependant, les rapports des énergies de surface des faces (111), (100) et (110) sont très proches. De plus des calculs ont été effectués sur une surface vicinale d'orientation (233) permettant de comprendre les images STM de la surface Pt(997) obtenues à l'EPFL (Lausanne, équipe de K. Kern et H. Brune). Ni la relaxation (vers l'intérieur), ni la densité d'état locale au voisinage de la marche ne permettent de comprendre la protubérance observée à cet endroit sur certains clichés expérimentaux. Ceci ne veut pas pour autant dire que nos calculs sont erronés et la protubérance peut être due à une erreur expérimentale (temps de réponse de la pointe). Une deuxième application du calcul d'images STM est relative à l'adsorption d'atomes d'Iridium sur un substrat (111) de même espèce. Les calculs FLAPW et les expériences du groupe de T. Michely (RWTH, Aachen) montrent sans ambiguïté que la pointe peut distinguer deux types d'empilements (hcp et fcc) d'énergie comparable mais présentant des densités d'états différentes autour du niveau de Fermi.

(iii) Pour finir, nous avons abordé l'étude des propriétés magnétiques de nanofils de cobalt non supportés ou adsorbés au pied des marches de platine. Dans un premier temps, nous avons calculé la décroissance du moment magnétique avec l'augmentation de la dimension du système. En particulier pour le système non supporté, ce moment magnétique passe de  $3 \mu_B$  pour l'atome de cobalt isolé, à  $2.33 \mu_B$  pour la chaîne, à  $2.09 \mu_B$  pour la monocouche et  $1.65 \mu_B$  pour le volume. Le calcul a ensuite été fait pour une succession périodique de fils de cobalt supportés par le platine (233) et relaxés. Ces fils ont un comportement ferromagnétique prononcé. Les calculs montrent également que le substrat a peu d'influence sur le moment de spin. Par contre, on observe un blocage fort du moment magnétique orbital par le champ cristallin créé par les atomes de platine. Les moments magnétiques de spin et orbital sont égaux respectivement à  $2.105 \mu_B$  et  $[0.058-0.091] \mu_B$  selon la direction de l'aimantation. Le calcul de l'anisotropie magnétique semble montrer que l'axe de facile aimantation est dirigé selon les fils lorsque le système n'est pas relaxé. Seule la relaxation permet d'expliquer le fait que l'axe de facile aimantation sorte de la chaîne.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses puisque celui-ci est essentiellement de nature prospective. Nous avons mis en place des outils performants grâce notamment à

---

l'appui de groupes expérimentaux (LNS EPF Lausanne, RWTH Aachen, Université de Linz) et théoriques (IFF Jülich, LPS Orsay et SPCSI Saclay). Nous souhaiterions par la suite conforter ces premiers résultats et aborder des systèmes physiques réels tels que les alliages. En effet, préliminairement à ce travail de thèse, les théoriciens du LPM, du SPCSI et du LPS avaient réussi à interpréter la formation d'alliages adsorbés en bord de marches observée par ailleurs à l'EPFL. Il avait été montré par le biais de potentiels semi-empiriques simples que des alliages filiformes ordonnés ou désordonnés pouvaient être obtenus. Ce modèle a cependant des limites. En particulier, la détermination des énergies d'adsorption, des barrières à la diffusion est peu précise et discutable. De plus, il ne peut pas prendre en compte l'inter-diffusion des atomes d'espèces chimiques différentes qui romprait la régularité des fils pour les températures élevées. Ce type de calculs a été réalisé à l'IFF pour des systèmes semi-conducteurs [181]. Par ailleurs, il est évident que les alliages filiformes comportant du cobalt pourraient avoir des propriétés magnétiques singulières. Les premières expériences réalisées par Gambardella et al. sur l'adsorption du cobalt et du nickel sur la surface Pt(997) montrent que les échanges s'effectuent sur la marche et non en terrasse. Mon travail va dans ce sens et l'utilisation d'une pointe en tant que sonde ou outil pourrait être un allié de choix pour mener à bien ces études futures.



# Bibliographie

- [1] R. W. Siegel, in *Materials Science and Technology*, Edited by R. W. Cahn (VCH, Weinheim, Germany) Vol 15, p584 (1991).
- [2] R. W. Siegel, in *Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications*, Edited by A. S. Edelstein and R. C. Cammarata (IOP Bristol) (1996).
- [3] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater* **1**, 1(1992).
- [4] A. S. Edelstein, and R. C. Cammarata, *Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications* (IOP Bristol) (1996).
- [5] E. Rubinstein, *Science* **271**, 920 (1996).
- [6] K. Sattler, Ed, *Cluster Assembled, Materials*, Mater. Sci. Forum (Trans Tech Publications, Zurich, Switzerland) (1996).
- [7] R. E. Palmer, *New Sci.* **2070**, 38 (1997).
- [8] J. H. Fendler, Ed, *Nanoparticles and Nanostructured Films* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany) (1998).
- [9] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [10] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [11] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [12] H. Röder, E. Hahn, J. Bucher and K. Kern, *Nature* **366**, 141 (1993).
- [13] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars and P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993).
- [14] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke and K. Kern, *Phys. Rev. B* **61**, **2254** (2000).
- [15] M. Crommie, C. Lutz and D. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993).
- [16] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5370 (1998).

- [17] I. M. L. Billas, A. Chatelain and W. A. de Herr, *Science* **265**, 1682 (1994).
- [18] F. Himpsel, J. E. Ortega, G. Mankey and R. Willis, *Adv. in Phys.* **47**, 511 (1998) and references therein.
- [19] G. Rubio, N. Agrait and S. Vieira. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996) ; A.I. Yanson, G. Rubio-Bollinger, H.E. van den Brom, N. Agrait and J.M. van Ruitenbeek. *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
- [20] F. Picaud, V. Pouthier, C. Girardet and E. Tosatti, *Surf. Sci.* **547**,249 (2003).
- [21] R. Guirado-López,D. Spanjaard and M. C. Desjonquères, *Phys. Rev.* **57**, 6305 (1998).
- [22] S. Blügel, *Magnetism of Surfaces and Ultrathin Films*, non publié.
- [23] S. Burger, K. Bongs, S. Dettmer, W. Ertmer, K. Sengstock, A. Sanpera1, G. V. Shlyapnikov, and M. Lewenstein, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5198 (1999).
- [24] J. Denschlag, D. Cassettari, and J. Schmiedmayer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2014 (1999).
- [25] H. Hinderthür, A. Pautz, V. Rieger, F. Ruschewitz, J. L. Peng, K. Sengstock, and W. Ertmer, *Phys. Rev. A* **56**, 2085 (1997) ; H. Hinderthür, A. Pautz, F. Ruschewitz, K. Sengstock, and W. Ertmer, *Phys. Rev. A* **56**, 4730 (1998).
- [26] R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, (Noyes, Park Ridge, New Jersey] (1994).
- [27] D. A. Glocker, *Handbook of Thin Film Process Technology* (IOP, Bristol Philadelphia) (1995).
- [28] V. M. Shalaev and M. Moskovits, Eds, *Nanostructured Materials : Clusters, Composites, and Thin Films*, ACS Symposium series **679** (American Chemical Society Edition, Washington DC) (1997).
- [29] C. C. Koch, in *Materials Science and Technology*, edited by R. W. Cahn (VCH, Weinheim, Germany) Vol 15, p584 (1991).
- [30] P. Melinon, P. Jensen, J. Hu, A. Hoareau, B. Cabaud, and D. Guillot, *Phys. Rev. B* **44**, 12562 (1991).
- [31] Il existe sur internet de nombreux exemples comme dans la galerie du site d'IBM Almaden [http ://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html](http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html)
- [32] V. Repain, J. M. Berroir, B. Croset, S. Rousset, Y. Garreau, V. H. Etgens, and J. Lecoœur *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5367 (2000).
- [33] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, *Nature* **394**, 451 (1998).

- [34] J. Villain, A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*, (Aléa Saclay, Eyrolles, 1995).
- [35] P. Jensen, Review of Modern Physics **71**, 1695 (1999).
- [36] C. Mottet, R. Ferrando, F. Hontinfinde and A. C. Levi, Surf. Sci. **417**, 220 (1998).
- [37] M. Dienwiebel, P. Zeppenfeld, J. Einfeld, G. Comsa, F. Picaud, C. Ramseyer and C. Girardet, Surf. Sci. **446** L113, (2000).
- [38] P. Gambardella, M. Blanc, L. Bürgi, K. Kuhnke and K. Kern, Surf. Sci. **449**, 93 (2000) ; Pietro Gambardella and Klaus Kern, Surf. Sci. **475**, L229 (2001).
- [39] F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, and P. Jensen, Phys. Rev. B, **61**, 16154 (2000).
- [40] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, and R. J. Wilson, Phys. Rev. Lett. **59**, 2879 (1987).
- [41] J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, and R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. **62**, 59 (1989).
- [42] K. Bobrov, A. J. Mayne, and G. Dujardin, Nature **413**, 616 (2001).
- [43] D. M Eigler and E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [44] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim, Phys. Rev. Lett. **87**, 088302 (2001).
- [45] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, S. Gao, M. Persson, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **78**, 4410 (1997).
- [46] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, Science **279**, 1907 (1998).
- [47] G. Binnig, H. Fuchs, and E. Stoll, Surf. Sci. Lett. **169**, L295 (1986).
- [48] M. Sumetskii, and A. A. Kornyshev, Phys. Rev. B **48**, 17493 (1993).
- [49] M. Sumetskii, A. A. Kornyshev, and U. Stimming, Surf. Sci. **307-309**, 23 (1994).
- [50] A. Wander, J. Harrison, and D. A. King, Surf. Sci. **397**, 406 (1998).
- [51] X. Bouju, Ch. Girard, H. Tang, C. Joachim, and L. Pizzagalli, Phys. Rev. B **55**, 16498 (1997).
- [52] F. Picaud, C. Ramseyer, and C. Girardet, Surf. Sci. **454-456**, 106 (2000).
- [53] S. C. Wang and G. Ehrlich, Phys. Rev. Lett. **67**, 2509 (1991).
- [54] R. Ferrando and G. Tréglià, Phys. Rev. B **50**, 12104 (1994).
- [55] A. B. Bortz, M. H. Kalos, and J. Lebowitz, J. Comput. Phys **17**, 10 (1973).

- [56] C. Ramseyer, C. Girardet, P. Zeppenfeld, J. Goerge, M. Büchel, and G. Comsa, *Surf. Sci.* **313**, 251 (1994).
- [57] P. Sautet and C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 23 (1991).
- [58] C. Joachim, P. Sautet, and P. Lagier, *Europhys. Lett.* **20**, 697 (1992).
- [59] R. Landauer, *Phil. Mag.* **21**, 863 (1970).
- [60] B. Lehner, M. Hohage and P. Zeppenfeld, *Surf. Sci.* **454-456**, 251 (2000).
- [61] B. Lehner, M. Hohage and P. Zeppenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **336**, 123 (2001).
- [62] J. F. Fernández and J. Rivero, *Comput. Phys.* **10**, 1 (1996).
- [63] B. Lehner, M. Hohage and P. Zeppenfeld, *Phys. Rev. B* **65**, 165407 (2002).
- [64] P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, L. Bürgi, K. Kuhnke and K. Kern, *Surf. Sci.* **449**, 93 (2000).
- [65] P. Gambardella, M. Blanc, K. Kuhnke, K. Kern, F. Picaud, C. Ramseyer, C. Girardet, C. Barreateau, D. Spanjaard, and M. C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* **64**, 045404 (2001).
- [66] J. A. Stroscio and D. M. Eigler, *Science* **254**, 1319 (1991).
- [67] M. C. Payne, M.P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and D. Joannopoulos, *Rev. Modern Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [68] J. Hafner, *Acta Mater* **48**, 71 (2000).
- [69] E. Wimmer, *J. Phys. IV, France* **7**, C6-75 (1997).
- [70] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [71] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [72] J. P. Perdew, in *Density Functional Method in Physics.*, ed, Reiner M. Dreizler and Joao da Providencia, NATO ASI Series (1983).
- [73] W. Khon and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [74] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [75] V. L. Moruzzi, J. F. Janack, and A. R. Williams, Pergamon, New York (1978).
- [76] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [77] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [78] W. M. Temmerman, Z. Szotek and H. Winter, *Phys. Rev.* **47**, 11533 (1993).
- [79] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **44**, 943 (1991).

- [80] G. Onida, L. Reining, R. W. Godby, R. Del Sol and W. Andreoni, Phys. Rev. Lett. **75**, 818 (1995).
- [81] D. J. Singh. *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [82] P. Kurz. *Non-collinear magnetism of ultrathin magnetic films*. Master's thesis, RWTH Aachen, 1997.
- [83] L. D. Landau and E. M. Lifshits. *Quantum Mechanics*, volume 3 de la série *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, London-Paris, seconde édition, 1959.
- [84] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [85] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [86] S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, S. Rousset, H. Bulou, C. Goyhenex and L. Proville, Surf. Sci. **559**, 47 (2004).
- [87] S. Shiraki, H. Fujisawa, M. Nantoh and M. Kawai, Surf. Sci. **552**, 243 (2004).
- [88] S. Rüttinger, H. Magnan, H. Wende, P. Le Fèvre, K. Baberschke and D. Chandesris, Surf. Sci. **548**, 138 (2004).
- [89] P. Gambardella and K. Kern, Surf. Sci. **475**, L229 (2001)
- [90] J. Hamrle, J. Ferré, J. P. Jamet, V. Repain, G. Baudot and S. Rousset, Phys. Rev. B **67**, 155411 (2003).
- [91] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver and J. Kollár, Surf. Sci. **411**, 186 (1998)
- [92] F. Ducastelle. Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux de transition et de leurs alliages. Thèse de doctorat d'état (Orsay), (1972).
- [93] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* and references therein, Springer, (1995).
- [94] G. F. Koster and J. C. Slater, Phys. Rev. **96**, 1208 (1954).
- [95] C. Barreteau, D. Spanjaard and M. C. Desjonquères, Phys. Rev. B **58**, 9721 (1998).
- [96] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **54**, 4519 (1996).
- [97] N. Bernstein, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, N. I. Papanicolaou, M. Z. Bazant and E. Kaxiras, Phys. Rev. B **62**, 4477 (2000).
- [98] R. E. Cohen, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **50**, 14694 (1994).
- [99] P.O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).

- [100] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [101] B. Ozoliņš and M. Körling, Phys. Rev. B **48**, 18304 (1993).
- [102] A. Khein, D. J. Singh and C. J. Umrigar, Phys. Rev. B **51**, 4105 (1995).
- [103] G. Boisvert, L. J. Lewis and M. Scheffler, Phys. Rev. B **57**, 1881 (1997).
- [104] J. L. F. Da Silva, *The Nature and Behavior of Rare Gas Atoms on Metal Surfaces*, Ph.D. Thesis, Technical University Berlin, Berlin Germany (2002).
- [105] H. J. Monkhorst and J. D Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [106] S.L. Cunningham, Phys. Rev. B **10**, 4988 (1974).
- [107] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, Phys. Rev. B **46**, 7157 (1992).
- [108] P. J. Feibelman, Phys. Rev. B **56**, 2175 (1997).
- [109] M. Salmerón, S. Ferrer, M. Jazzar, and G. A. Somorjai, Phys. Rev. B **28**, 6758 (1983).
- [110] G. N. Derry and J.-Z. Zhang, Phys. Rev. B **39**, 1940 (1989).
- [111] A. Cassuto, M. Mane, M. Hugenschmidt, P. Dolle, and J. Jupille, Surf. Sci. **237**, 63 (1990).
- [112] M. Kaack and D. Fick, Surf. Sci. **342**, 111 (1995).
- [113] W. R. Tyson and W. A. Miller, Surf. Sci. **62**, 267 (1977).
- [114] I. Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, S. Blügel and P. H. Dederichs, Europhys. Lett. **58**, 751 (2002).
- [115] A.K. MacDonald and S. H. Vosko, J. Phys. C **12**, 2977 (1979).
- [116] N.V. Smith and L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B **9**, 1341 (1974).
- [117] F. Herman and S. Skillman, *Atomic structure calculations* Printice-Hall inc., Englewood Cliffs New Jersey (1963).
- [118] V. L. Moruzzi, J. F. Janack, and A. R. Williams, Phys. Rev. B **12**, 1257 (1975).
- [119] M. Alden, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard and B. Johansson, Phys. Rev. B **46**, 6303 (1992)
- [120] I. Galanakis, N. Papanikolaou and P. H. Dederichs, Surf. Sci. **511**, 1 (2002).
- [121] S. J. Jenkins, M. A. Peterson and D. A. King, Surf. Sci. **494**, 159 (2001).
- [122] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **325**, 207 (1995).

- [123] Ž. Crljen, P. Lazić, D. Šokčević and R. Brako, Phys. Rev. B **68**, 195411 (2003).
- [124] <http://www.fysik.dtu.dk/campos/Dacapo/manual/manual.html>
- [125] E. C. Sowa, M. A. Van Hove, and D. L. Adams, Surf. Sci. **199**, 174 (1988).
- [126] E. Vlieg, I. K. Robinson, and K. Kern, Surf. Sci. **233**, 248 (1990).
- [127] S. M. Foiles, Surf. Sci. **191**, L779 (1987).
- [128] K. M Ho and K. P. Bohnen, Euroys. Lett **4**, 345 (1987).
- [129] W. Moritz and D. Wolf, Surf. Sci. **163** L655 (1985).
- [130] I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. **50**, 1145 (1983).
- [131] L. D. Marks, Phys. Rev. Lett. **51**, 1000 (1983).
- [132] P. Fery, W. Moritz, and D. Wolf, Phys. Rev. B **38**, 7275 (1988).
- [133] S. Homlberg, H. C. Poon, Y. Jugnet, G. Grenet, and T. M. Duc, Surf. Sci. Lett. **254**, L475 (1991).
- [134] S. Speller, S. Parascandola, and W. Heiland, Surf. Sci. **383**, 131 (1997).
- [135] H. -J. Brocksch, and K. H. Bennemann, Surf. Sci. **161**, 321 (1985).
- [136] D. Tomanek, H. -J. Brocksch, and K. H. Bennemann, Surf. Sci. **138**, L129 (1984).
- [137] M. S. Daw, Surf. Sci. **166**, L161 (1986).
- [138] J. I. Lee, W. Mannstadt and A. J Freeman, Phys. Rev. B **59**, 1673 (1999).
- [139] L. Vitos, H. L. Skriver and J. Kollår, Surf. Sci. **425**, 212 (1999).
- [140] B. Salanon, F. Fabre, J. Lapujoulade, and W. Selke, Phys. Rev. B **38**, 7385 (1988).
- [141] J. W. M. Frenken and P. Stoltze, Phys. Rev. Lett. **82**, 3500 (1999).
- [142] M. C. Desjonquères, D. Spanjaard, C. Barreteau, and F. Raouafi, Phys. Rev. Lett. **88**, 056104 (2002).
- [143] F. Fabre, D. Gorse, B. Salanon, and J. Lapujoulade, J. Physique **48**, 1017 (1987).
- [144] F. Raouafi, C. Barreteau, M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, Surf. Sci. **505**, 183 (2002).
- [145] G. Schulze Icking-Konert, M. Giesen, and H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **83**, 3880 (1999).
- [146] M. Giesen, C. Steimer and H. Ibach, Surf. Sci. **471**, 80 (2001).
- [147] S. Baud, C. Ramseyer, G. Bihlmayer, S. Blügel, C. Barreteau, M. C. Desjonquères, D. Spanjaard, and N. Bernstein, soumis à Phys. Rev. B
- [148] T. Michely, M. Hohage, M. Bott, and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **70**, 3943 (1993).

- [149] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique I*, Edition Hermann.
- [150] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).
- [151] N. D. Lang, Phys. Lett. **55**, 230 (1985).
- [152] N. D. Lang, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [153] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [154] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [155] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [156] J. Tersoff, Phys. Rev. B. **41**, 1235 (1990).
- [157] W. Sacks and C. Noguera, Phys. Rev. B **43**, 11612 (1991).
- [158] C. J. Chen, Phys. Rev. B **42**, 8841 (1990).
- [159] P. Gambardella, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Lausanne (2000).
- [160] D. Wortmann, *Interpretation of Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Magnetic Metal Surfaces by Electron Theory*. Master's thesis, Universität de Dortmund, 2000.
- [161] A. L. Vázquez de Parga, F. J. García-Vidal and R. Miranda, Phys. Rev. Lett. **85**, 4365 (2000).
- [162] C. Busse, C. Polop, M. Müller, K. Albe, U. Linke and T. Michely, Phys. Rev. Lett. **91**, 056103 (2003).
- [163] J. Tersoff, A. W. Denier van der Gon and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **72**, 266 (1994).
- [164] C. Busse, S. Baud, G. Bihlmayer, C. Polop, T. Michely and S. Blügel, Phys. Rev. B **68**, 201401(R) (2003).
- [165] J. C. Hamilton, M. R. Sorensen and A. F. Voter, Phys. Rev. B **61**, R5125 (2000).
- [166] S. Heinze, R. Abt, S. Blügel, G. Gilarowski and dH. Niehus, Phys. Rev. Lett. **83**, 4808 (1999).
- [167] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone, Nature **416**, 301 (2002).
- [168] J. Hong and R. Q. Wu, Phys. Rev. B **67**, 020406(R) (2003).
- [169] M. Komelj, C. Ederer, J. W. Davenport, and M. Fähnle, Phys. Rev. B **66**, 140407(R) (2002).
- [170] C. Ederer, M. Komelj,<sup>2</sup> and M. Fähnle Phys. Rev. B **68**, 052402 (2003).

- [171] A. B. Shick, F. Máca, and P. M. Oppeneer, Phys. Rev. B **69**, 212410 (2004).
- [172] B. Lazarovits, L. Szunyogh, and P. Weinberger, Phys. Rev. B **67**, 024415 (2003).
- [173] J. H. van Vleck, Phys. Rev. **52**, 1178 (1937).
- [174] J. Dorantes-Dávila and G. M. Pastor, Phys. Rev. Lett. **81**, 208 (1998).
- [175] L. Zhou, D. Wang, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **60**, 9545 (1999).
- [176] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, R865 (1989).
- [177] P. Bruno. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud (1989).
- [178] M. P. Marder in *Condensed Matter Physics*, p762, A Wiley-Interscience Publication, JOHN WILEY and SONS, INC. (2000).
- [179] O. Gunnarsson, J. Phys : Met. Phys. **6**, 587 (1976).
- [180] J. F. Janak, Phys. Rev. B **16**, 255 (1977).
- [181] A. Antons, *First-Principles Investigation of Initial Stages of Surfactant Mediated Growth on the Si(111) Substrate*. PhD's thesis, Université de Aachen, 2002.