HAL
open science

Propriétés électroniques, magnétiques et de transport de la surface de chrome Cr(001). Modélisation d'images de microscope à effet tunnel polarisé en spin.

Parwana Habibi

▶ **To cite this version:**

Parwana Habibi. Propriétés électroniques, magnétiques et de transport de la surface de chrome Cr(001). Modélisation d'images de microscope à effet tunnel polarisé en spin.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00787302

HAL Id: tel-00787302

https://theses.hal.science/tel-00787302v1

Submitted on 11 Feb 2013

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.

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE-CURIE

ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE & CHIMIE DES MATERIAUX

SPECIALITE : PHYSIQUE

Présentée par

Parwana Habibi

Propriétés électroniques, magnétiques et de transport de la surface de chrome Cr(001). Modélisation d'images de STM polarisé en spin

Directeur de thèse : **Cyrille Barreteau**

Co-direction : **Alexander Smogunov**

Soutenue le 17 octobre 2012

Devant la Commission d'Examen

JURY

M. Lionel Calmels	Professeur d'Université	Rapporteur
Mme Christine Goyhenex	Chargée de Recherche au CNRS	Rapporteur
Mme Chu-Chun Fu	Ingénieur-Chercheur au CEA	Examinateur
M. William Sacks	Professeur d'Université	Examinateur
M. Andres Saul	Directeur de Recherche au CNRS	Examinateur

A ma mère,

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années passées au sein du SPCSI. Je remercie de tout cœur Cyrille Barreteau, Alexander Smogunov et Sylvain Latil qui ont dirigé mes recherches, m'ont fait bénéficier de leur compétence, de leurs connaissances et de leur écoute bienveillante.

Je remercie également les membres de mon jury pour leur lecture attentive de mon manuscrit : les rapporteurs Christine Goyhenex et Lionel Calmels, les examinateurs Chu-Chun Fu, Andres Saul et enfin le président Williams Sacks.

Je n'oublierai pas ceux qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont apporté leur collaboration et leur amical soutien : Sylvain Foucquart, Yasmina, Laurent, Amandine et Yannick.

Il va sans dire que je remercie également tous les membres du SPCSI, des ses plus hautes sphères jusqu'aux stagiaires, qui ont contribué à l'excellente ambiance de travail. Enfin, je remercie mes amis, au CEA ou en dehors : les footballeurs, les autres sportifs et les musiciens.

"By the rivers of CEA" : ce travail est la barque qui conduit d'un monde d'idées à un monde inconnu, plus riche encore...

Table des matières

Liste des acronymes **1**

Introduction générale **3**

I Méthodologies **9**

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 10
1.1 Hamiltonien du système 11
1.2 Équation de Schrödinger stationnaire 12
1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité 13
1.4 Fonctionnelles d'échange et de corrélation 14
1.5 Pseudopotentiels 19
2 Modèle des liaisons fortes (TB) 21
2.1 La base d'orbitales atomiques 21
2.2 Potentiel effectif 22
2.3 Hamiltonien du système 23
2.4 Équation de Schrödinger 25
2.5 Charge et neutralité locale 26
2.6 Magnétisme : Le modèle de Stoner 27
2.7 Détermination des paramètres du modèle de liaisons fortes 28
3 Densité d'états 29
3.1 Densité d'états totale 29
3.2 Densité d'états projetée 30
3.3 Les bases non orthogonales 31

3.4 Densité d'états locale 31

II Surface de Chrome **35**

1 Structure électronique et magnétique du chrome bcc 36

1.1 Du chrome non magnétique au chrome antiferromagnétique 36

1.2 Onde de densité de spin (SDW) 39

2 États électroniques d'un système semi-infini 40

2.1 États électroniques de volume "adaptés à la surface" 40

2.2 États de surface localisés 41

2.3 Surface (001 du Chrome) 45

2.3.1 Méthode du slab 45

2.3.2 Magnétisme par couche atomique 45

2.3.3 Antiferromagnétisme ou Onde de densité de spin ? 46

2.3.4 Structure de bande de la surface Cr(001) 47

2.3.5 Densité de population des états de surface 50

2.3.6 Densité d'états à la surface du chrome (001) 52

2.3.7 Sensibilité vis-à-vis du moment magnétique de surface 58

III Transport électronique : méthodes de calcul **65**

1 Formalisme de Landauer-Büttiker 65

1.1 Modélisation du système 65

1.2 Probabilité de transmission 66

1.3 Courant 67

1.4 Expression du courant après l'application d'une différence de potentiel . . 69

2 Calcul de la transmission $T(E)$ 69

2.1 Un exemple simple : le fil infini 69

2.2 *ab initio* 71

2.2.1 Électrodes 71

2.2.2 Contact 73

2.2.3 Calcul de la conductance 73

2.3 Méthode des fonctions de Green 74

3 Transport tunnel : un pas vers le STM 77

3.1 Formalisme de Bardeen 77

3.2 Méthode de Tersoff et Hamann 79

3.2.1 Tersoff et Hamann en liaisons fortes 80

4 Développement analytique : de Landauer à Tersoff-Hamann 81
4.1 Développement au premier ordre 82
4.2 A partir de la formulation de Bardeen 85
4.3 Au-delà du premier ordre 87

IV Vers la simulation de véritables images STM 93

1 Première utilisation du SP-STM 94
2 Présentation des systèmes étudiés et de leur géométrie en fonction de la méthode de calcul utilisée 95
2.1 Géométrie du système adaptée au transport électronique 95
2.1.1 Périodicité dans le plan (xy) 95
2.1.2 Traitement des électrodes et du contact 96
2.2 Convention pour les courants de spin 97
2.3 Systèmes traités 98
3 Introduction d'une différence de potentiel 99
4 Analyse des résultats 101
5 Étude du chrome et du fer en volume 102
5.1 Le chrome en volume 102
5.1.1 Résultats de l'approche *ab initio* 102
5.1.2 Résultats de l'approche liaisons fortes 105
5.2 Le fer en volume 107
5.2.1 Résultats de l'approche *ab initio* 107
5.2.2 Précision sur les résultats de l'approche TB 112
6 Étude de l'interface plate Fe(001)-Cr(001) 114
6.1 Interface continue Fe(001)-Cr(001) 114
6.2 Transmission en fonction de l'énergie et de la distance entre les interfaces 116
6.3 Étude de l'interface en fonction de la tension appliquée 119
6.4 Image STM 120
6.5 Étude spectroscopique de l'interface à $d = 5.76$Å. 121
7 Système pointe de fer - surface Cr(001) 122
7.1 Résultats de l'approche *ab initio* 123
7.2 Résultats de l'approche TB 124
7.3 Étude en fonction de la tension appliquée 126
7.4 Image STM calculée 126

Conclusion générale et perspectives **135**

Appendices **141**

A Analyse des courbes de transmission de l'interface plate Fe(001)-Cr(001) **143**
1 Pour une distance d=4.32Å. 144
1.1 Cas AF 146
1.2 Cas FM 147
2 Pour une distance d=5.76Å. 148
2.1 Cas AF 148
2.2 Cas FM 148

B Analyse des courbes de transmission et de STS du système pointe-surface. **151**
1 Pour une distance d=4.32Å. 151
1.1 Cas AF 151
1.2 Cas FM 153
2 Pour une distance d=5.76Å. 154
2.1 Cas AF 154
2.2 Courbe STS à d=5.76Å. 155

Liste des acronymes

Abréviations

- AF : Antiferromagnétique
- cc, bcc : cubique centré
- DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory)
- FM : Ferromagnétique
- GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
- GMR : Magnétorésistance Géante (Giant MagnetoResistance)
- LDA : Approximation de la densité locale (Local-Density Approximation)
- NM : Non magnétique
- SDW : Onde de Densité de Spin (Spin Density Wave)
- STM : Scanning Tunneling Microscopy
- STS : Scanning Tunneling Spectroscopy
- TB : Liaisons fortes (Tight-Binding)
- TMR : Magnétorésistance Tunnel (Tunnel MagnetoResistance)
- US : (Pseudopotentiel) Ultra Soft

Symboles et notations

- h : constante de Planck 6.626×10^{-34} Js
- $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 1.055×10^{-34} Js
- m_e masse de l'électron 9.11×10^{-31} kg
- e charge de l'électron 1.602×10^{-19} C

- $\mu_B = \frac{e^2\hbar}{2m_e}$ magnéton de Bohr 9.274×10^{-24} Am^2
- k vecteur d'onde (m^{-1})
- H Hamiltonien (electron-Volt eV)
- T énergie cinétique (electron-Volt eV)
- V énergie potentielle (electron-Volt eV)
- S recouvrement (sans dimension)
- $n(\mathbf{r})$ densité électronique (eV^{-1})
- $D(E)$ densité d'états (eV^{-1})
- E_f, E_F niveau de Fermi (eV)
- a_0 paramètre de maille d'équilibre (Å)
- I paramètre de Stoner (eV)

Introduction générale

L'étude de la matière condensée est une branche de la physique qui offre une vision double : on voit à grande échelle l'influence du monde microscopique. Leucippe et ses disciples dont faisait partie Démocrite soutenaient que le monde est fait de particules, les atomes, et le reste n'est que vide. Leur philosophie s'est en partie avérée : alors, de tous temps, on a voulu comprendre les mécanismes qui régissent l'échelle atomique. De quoi sont constitués les atomes ? A quoi ressemblent-ils ? Nous devons les premières visualisations à l'échelle atomique à la mise au point du microscope électronique en transmission (TEM) par Knoll et Ruska en 1931, dont les résolutions peuvent aller de nos jours jusqu'à 0.08nm. L'invention du microscope à effet tunnel par Binnig et Rohrer en 1982 [1] [2] [3], quant à elle, a permis de faire un bond gigantesque pour la physique des surfaces. Dans leur célèbre publication, Binnig et Rohrer décrivent le STM et son fonctionnement : deux électrodes séparées par une barrière tunnel constituée de vide, auxquelles on applique une différence de potentiel. Les électrons sont alors mis en mouvement par effet tunnel entre les deux électrodes. Cet effet permet de sonder la densité d'états locale de la surface à étudier, ainsi de visualiser les atomes qui la constituent. Pour des distances faibles (typiquement de 5Å à 15Å), en appliquant une différence de potentiel, on amorce le courant tunnel. Ensuite, en conservant une valeur constante de ce courant tunnel, on peut obtenir une image topographique de la surface [3]. Le STM a été également utilisé dans plusieurs modes différents, et plus particulièrement le mode spectroscopique, qui permet de visualiser la densité d'états dans l'espace réel en exprimant la conductance différentielle (affranchissement de la dépendance en tension par observation de cartes $\frac{dI}{dV}(x, y)$).

En outre, le concept du microscope à effet tunnel a été enrichi par l'ajout du magnétisme. La première description du principe du microscope à effet tunnel polarisé en spin (SP-STM) a été faite par Pierce [4]. Il suffit de prendre une pointe magnétique ; on peut alors imager la

structure magnétique du substrat avec une résolution atomique.

Aujourd'hui, la miniaturisation des composants électroniques est un enjeu majeur. Pour cette raison, le magnétisme à l'échelle atomique devient primordial, et la capacité à visualiser des éléments à l'échelle atomique prend alors toute son ampleur. Nous pouvons prendre l'exemple des matériaux pour le stockage massif de données. La caractérisation de ces matériaux par SP-STM permet par ailleurs de s'assurer de la qualité de conservation des données, tout en aspirant à une densité de stockage toujours plus grande.

Un des effets du magnétisme les plus importants de la dernière décennie est la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) dans des multicouches Fe/Cr à la fin des années 80 par Fert [5] et Grünberg [6] simultanément. Le matériau originel associé est un assemblage multicouches de fer ferromagnétique séparé par du chrome antiferromagnétique. L'application d'un champ magnétique externe permet de contrôler l'aimantation des couches de fer, et induit une variation brutale de la résistivité électrique du système. Dans ces systèmes, la taille des couches est inférieure au libre parcours moyen des électrons : cela a donné naissance à une nouvelle physique, l'électronique de spin ou la spintronique.

En outre, le SP-STM est une manifestation de la magnétorésistance tunnel à l'échelle atomique. Cette dernière autorise, selon les orientations respectives de l'aimantation de la pointe et de l'échantillon, d'avoir un courant différent. Le phénomène grâce auquel le SP-STM permet de visualiser le magnétisme est la présence de la pointe magnétique et de son orientation respective par rapport à l'échantillon.

Le SP-STM est un outil de plus en plus utilisé, notamment avec le développement de la spintronique moléculaire. L'équipe de V. Repain a visualisé récemment des contrastes magnétiques originaux de molécules de C_{60} sur chrome, ainsi que des effets quantiques tels que l'effet Kondo [7] (avec un STM simple néanmoins). Ces résultats sont intrinsèquement liés au magnétisme de la surface sur laquelle sont déposées les molécules ou les adatomes : le chrome, et leur visualisation grâce au SP-STM.

Ainsi, plusieurs motivations ont encouragé notre étude. D'une part, il apparaît nécessaire de comprendre au mieux le fonctionnement d'un SP-STM par les différentes physiques qui se conjuguent avec son utilisation : magnétisme, spintronique et effet tunnel. D'autre part, la simulation de nos jours, en ce qui concerne le STM, est encore simpliste : on utilise le modèle de Tersoff et Hamann [8] qui, en somme, est une visualisation de la densité d'états de la surface étudiée, avec une approximation de la pointe (perturbation au premier ordre et simplification de la pointe qui n'existe presque plus). Cependant, la pointe est une part importante de l'imagerie STM et possède une influence non négligeable sur l'image, et de manière encore plus cruciale pour le SP-STM.

Il existe aujourd'hui peu de modélisations qui vont au-delà du modèle de Tersoff et Hamann. Le but ultime de ce travail est de pouvoir fournir ces modélisations à partir du modèle de Landauer-Büttiker, pour comprendre, reproduire et interpréter des images de SP-STM, à l'aide des outils que nous avons en main : le magnétisme, la spintronique et l'effet tunnel. Des méthodes de simulation assez courantes sont à notre disposition : *ab initio* avec le code QUANTUM ESPRESSO, et la méthode semi-empirique des liaisons fortes.

La plupart des résultats présentés dans cette étude sont basés sur des cas courants de matériaux magnétiques : le fer pour son ferromagnétisme naturel, et le chrome, car il est antiferromagnétique ; il représente le matériau idéal pour simuler le contraste magnétique de terrasse, en plus d'être le matériau étudié en premier lieu par SP-STM [9]. Coupler ces deux matériaux offre une situation simple à mettre en place pour un SP-STM.

Grâce aux deux méthodes de calcul à portée de main, nous pouvons décrire la structure électronique des matériaux que nous souhaitons étudier. C'est une étape des plus importantes avant de pouvoir entamer un quelconque calcul de transport électronique balistique conduisant à une imagerie SP-STM. La combinaison de ces deux méthodes complémentaires permet d'envisager l'application à des systèmes plus réalistes en taille.

La méthode des liaisons fortes est calibrée sur les calculs *ab initio*. Cela permet de traiter des systèmes plus réalistes qu'une interface car cette méthode est beaucoup moins gourmande en temps de calcul.

Pour apporter des réponses à la problématique proposée, le travail ci-présenté sera divisé en quatre parties. Dans la première, nous exposerons les détails des différentes méthodes de calcul de la structure électronique que nous avons utilisées. Nous y examinerons les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à la base des calculs *ab initio*, et la méthode des liaisons fortes calibrée sur les calculs DFT. Nous aborderons aussi les différentes caractéristiques qu'il est possible de tirer de ces calculs, comme la densité d'états locale ou projetée, utiles pour l'interprétation d'images STM. Ensuite nous présenterons les résultats principaux issus des calculs de structure électronique sur les systèmes étudiés, comme les structures de bande de surface, les densités d'états et l'analyse d'états de surface ou résonants, qui sont susceptibles de participer au transport électronique.

Le chapitre suivant explicitera les méthodes utilisées pour le calcul du transport électronique balistique : d'une part les calculs issus de la méthode *ab initio*, et d'autre part les calculs semi-empiriques liaisons fortes. Nous avons également tenté de comprendre les liens qui unissent le modèle de Landauer-Büttiker au modèle de Bardeen au travers d'un développement analytique utilisant la perturbation au premier ordre. Enfin, le dernier chapitre exposera les résultats de transport électronique obtenus, par l'étude de plusieurs configurations typiques et progressives :

l'interface plate, puis la pointe couplée à une surface. L'approche vers le setup SP-STM se fait donc de manière croissante.

Références bibliographiques

[1] G. Binnig and H. Rohrer. 3

[2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Surface studies by scanning tunneling microscopy.* Phys. Rev. Lett. **49**, 57–61 (1982). 3

[3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *7×7 reconstruction on si(111) resolved in real space.* Phys. Rev. Lett. **50**, 120–123 (1983). 3

[4] Daniel T Pierce. *Spin-polarized electron microscopy.* Physica Scripta **38**, 291 (1988). 3

[5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices.* Phys. Rev. Lett. **61**, 2472–2475 (1988). 4

[6] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange.* Phys. Rev. B **39**, 4828–4830 (1989). 4

[7] S. L. Kawahara, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, J. Klein, and S. Rousset. *Kondo peak splitting on a single adatom coupled to a magnetic cluster.* Phys. Rev. B **82**, 020406 (2010). 4

[8] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Theory and application for the scanning tunneling microscope.* Phys. Rev. Lett. **50**, 1998–2001 (1983). 4

[9] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf. *Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope.* Phys. Rev. Lett. **65**, 247–250 (1990). 5

Chapitre I

Méthodologies

Le chapitre qui suit permet de poser les fondements théoriques des calculs effectués au cours de cette thèse. Nous avons essentiellement utilisé deux méthodes complémentaires : une méthode *ab initio* (DFT), et une méthode semi-empirique, à savoir la méthode des liaisons fortes. Nous détaillerons dans un premier temps les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, puis nous expliciterons la méthode des liaisons fortes.

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes dites *ab initio* sont dénommées de la sorte, car elles ne s'appuient sur aucun paramètre extérieur. Toutefois, un certain nombre d'approximations sont effectuées, à plusieurs niveaux, qui permettent de résoudre numériquement les systèmes étudiés que nous détaillerons.

Un grand nombre de propriétés microscopiques et macroscopiques de la matière peut être déduit des équations fondamentales régissant le comportement des électrons. Parmi ces propriétés on peut citer entre autres : la cohésion de la matière, la conductivité électrique, le magnétisme, etc.

Les premières tentatives d'explication commencent avec le modèle de Drude. Ce dernier a proposé une vision classique de l'électron dont le point de départ est la théorie cinétique des gaz appliquée à l'électron. Cette approche est très instructive et importante sur le plan historique. De manière surprenante, certains comportements physiques sont correctement décrits mais parfois de manière fortuite. En effet, la mécanique quantique est indispensable pour traiter les problèmes électroniques. Pauli a apporté une amélioration au modèle de Drude en introduisant la notion de fermions dans son modèle. Le principe d'exclusion de Pauli dit que deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique. Puis, Fermi a développé les conséquences du principe d'exclusion de Pauli vers une formule générale de la statistique de particules indépendantes :

$$f_i^\sigma = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i^\sigma - \mu)} + 1} \tag{I.1}$$

Ici, la population f_i d'un état propre i d'énergie ϵ_i dépend de la température ($\beta = \frac{1}{kT}$) tout en respectant le principe d'exclusion.

Dans les modèles de Drude puis de Pauli, la structure cristallographique était ignorée et les électrons traités comme un "gaz" d'électrons. Par la suite, c'est le théorème de Bloch qui a instauré les bases de l'étude de la structure électronique de la matière condensée. Ce théorème dit que pour tout potentiel périodique $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r_0})$, les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger peuvent s'écrire $\psi(r) = e^{(i\mathbf{k}.\mathbf{r})}.u_\mathbf{k}(r)$. On les dénomme alors "ondes de Bloch". De ce théorème découle la notion de structure de bandes. Dans un cristal périodique le "bon" nombre quantique est alors le vecteur $\mathbf{k}$ [1]. Nous sommes ramenés à résoudre l'équation de Schrödinger pour un vecteur $\mathbf{k}$ quelconque dans la première zone de Brillouin :

$$\hat{H}\Psi_k = E(k)\Psi_k \tag{I.2}$$

1. Pour un potentiel sphérique, les "bons" nombres quantiques sont n, m, l et s, mais pour un potentiel périodique caractéristique d'un cristal ces nombres quantiques ne sont plus adaptés.

Cependant, ce théorème n'est valable en réalité que pour des systèmes mono-électroniques. Tout l'art de la DFT est de pouvoir ramener l'hamiltonien du système, c.-à-d. l'ensemble des interactions subies par le système, qui est multi-électronique, à un hamiltonien monoélectronique.

Plusieurs méthodes ont vu le jour pour résoudre ce problème. Ainsi, les premiers calculs effectués sur un système multi-électronique furent ceux de Hartree [1]. Ce dernier développa la première méthode auto-cohérente, résolvant numériquement les équations pour chaque électron en mouvement dans un potentiel central généré par le noyau et les autres électrons. Dans ces premiers calculs seul le potentiel de Coulomb était pris en compte. La méthode de Hartree-Fock va un cran plus loin en prenant en compte l'antisymétrisation des fonctions d'ondes et définit le potentiel d'échange. En revanche, la corrélation est ignorée. D'autres méthodes ont ensuite vu le jour, mais les plus répandues sont celles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, avec des hamiltoniens monoélectroniques, et le traitement approché de l'échange et la corrélation.

Aujourd'hui, le plus gros défi concerne encore l'énergie d'échange et corrélation. En ce qui nous concerne, à savoir l'étude de matériaux magnétiques, l'apparition du magnétisme est une conséquence directe de l'interaction électron-électron. On la rassemble sous le terme d'"énergie d'échange". Cette dernière dépend de l'état de spin de l'électron et aussi du fait que la fonction d'onde change de signe lorsque deux électrons s'échangent. La corrélation, quant à elle, représente les plus grandes difficultés de la structure électronique. Elle est soupçonnée être à l'origine de transitions de phase avec des symétries brisées, des ordres à longue portée ou encore d'autres comportements collectifs.

Nous décrirons dans ce qui suit la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui correspond à la méthode qui nous a permis d'obtenir les résultats de structure électronique de cette thèse, et de calibrer la méthode des liaisons fortes.

1.1 Hamiltonien du système

Pour un système d'électrons et de noyaux en interaction, le Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r_i}-\mathbf{R_I}|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r_i}-\mathbf{r_j}|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R_I}-\mathbf{R_J}|} \tag{I.3}$$

Les minuscules désignent les électrons et les majuscules les noyaux. Le premier terme est l'énergie cinétique des électrons, le second l'interaction électrons-noyaux, le troisième l'interac-

tion électron-électron, viennent ensuite l'énergie cinétique des noyaux et l'interaction noyaux-noyaux. Nous avons donc répertorié toutes les interactions possibles dans le système multi-électronique.

On peut d'ores et déjà souligner que le terme d'énergie cinétique des noyaux est négligeable, du fait de leur masse importante : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer dite hypothèse adiabatique ; cette approximation est relativement bonne (en ordre de grandeur un noyau est au moins deux mille fois plus lourd qu'un électron). De plus, l'interaction noyaux-noyaux est alors une constante, notée E_{II},qui interviendra dans l'énergie finale des électrons mais qui ne participe pas à leur description. On peut alors réécrire l'hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II} \tag{I.4}$$

où $\hat{T}$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons, $\hat{V}_{ext}$ est l'opérateur de potentiel d'interaction électrons-noyaux (et peut éventuellement inclure également une interaction extérieure autre) et $\hat{V}_{int}$ est l'opérateur d'interaction électron-électron.

L'équation fondamentale à résoudre est alors l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d\Psi(\{\mathbf{r_i}\}, t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\{\mathbf{r_i}\}, t) \tag{I.5}$$

La fonction d'onde du système $\Psi(\{\mathbf{r_i}\}, t)$ solution de l'équation précédente est à trouver. C'est elle qui, par son analyse, permet la description des matériaux étudiés.

1.2 Équation de Schrödinger stationnaire

Pour les méthodes *ab initio* "classiques" qui sont basées sur la recherche de l'état fondamental (on oublie les effets dépendant du temps), l'enjeu est de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r_i}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r_i}\}) \tag{I.6}$$

Où $\hat{H}$ est l'hamiltonien du système décrit précédemment. Cette équation n'est pas soluble analytiquement pour des cas avec plus d'un électron. Plus grave encore, la solution numérique de cette équation avec plus de quelques électrons est hors de portée des ordinateurs les plus puissants. Il faut donc se "résigner" à faire des approximations. De nombreuses méthodes ont été développées, que nous avons évoquées, afin de fournir une solution numérique "tractable" et suffisamment représentative du comportement réel du matériau.

1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, est un outil puissant qui a permis de passer de systèmes multi-électroniques à des systèmes dépendant de la densité électronique de l'état fondamental du système [2].

Elle est fondée sur deux articles : le premier de Hohenberg et Kohn en 1964 pose les bases de la théorie de fonctionnelle de la densité. Le deuxième, un an après, de Kohn et Sham propose un schéma de résolution "pratique" pour résoudre numériquement le problème sous forme d'une équation de Schrödinger mono-électronique (dépendant de la densité) [3] [4].

L'article fondateur de Hohenberg et Kohn repose sur deux théorèmes (relativement simples à démontrer). D'une part, pour tout système d'électrons interagissant soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, Hohenberg et Kohn montrèrent que ce potentiel est unique pour une densité donnée correspondant à l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. De plus, on peut définir pour l'énergie $E[n]$ une *fonctionnelle universelle* en termes de densité $n(\mathbf{r})$, valide quel que soit le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour un $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum global de cette fonctionnelle, et la densité $n(\mathbf{r})$ qui minimise la fonctionnelle, est l'exacte densité du niveau fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Ce premier article théorique fut accompagné de son "corollaire pratique" basé sur l'ansatz de Kohn et Sham qui consiste à dire que la densité électronique du système d'électrons interagissant peut être écrite comme la somme de densités d'électrons non interagissant. En procédant de la sorte, le problème initial est transformé en un problème auxiliaire de particules indépendantes soumises à un Hamiltonien auxiliaire :

$$\hat{H}^{\sigma}_{aux} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V^{\sigma}(r) \tag{I.7}$$

Où σ représente le spin. Ici, $V^{\sigma}(r)$ n'est pas encore spécifié mais dépend explicitement de la densité électronique qui s'écrit pour le système auxiliaire d'électrons non interagissant comme la somme des carrés des orbitales pour chaque spin σ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\Psi^{\sigma}_i(\mathbf{r})|^2 \tag{I.8}$$

La figure I.1 représente schématiquement la résolution d'un calcul de structure électronique d'un système, avec l'utilisation des théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Kohn et Sham.

$$\boxed{\begin{array}{ccccccc} V_{ext}(\mathbf{r}) & \overset{HK}{\Longleftarrow} & n_0(\mathbf{r}) & \overset{KS}{\Longleftrightarrow} & n_0(\mathbf{r}) & \overset{HK_0}{\Longrightarrow} & V_{KS}(\mathbf{r}) \\ \Downarrow & & \Uparrow & & \Uparrow & & \Downarrow \\ \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) & & \Psi_{i=1,N_e}(\mathbf{r}) & \Leftarrow & \Psi_i(\mathbf{r}) \end{array}}$$

Figure I.1 – Schéma de fonctionnement des théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Kohn et Sham.

L'énergie cinétique des particules indépendantes s'écrit :

$$T_s = -\frac{1}{2}\sum_{\sigma}\sum_{i=1}^{N^\sigma}\langle\Psi_i^\sigma|\nabla^2|\Psi_i^\sigma\rangle \tag{I.9}$$

Et l'énergie d'interaction de Coulomb (ou énergie de Hartree en référence à la méthode de Hartree décrite précédemment) s'écrit :

$$E_{Coulomb}[n] = \frac{1}{2}\int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{I.10}$$

Avec l'approche de Kohn et Sham, on peut réécrire l'expression de Hohenberg et Kohn de la fonctionnelle de l'énergie fondamentale sous la forme :

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Coulomb}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \tag{I.11}$$

Si $E_{xc}[n]$ était connue, on pourrait connaître de manière exacte l'énergie de l'état fondamental, et la densité électronique du problème à N électrons pourrait être trouvée en résolvant les équations de Kohn et Sham.

1.4 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

L'énergie d'échange et corrélation, regroupée sous le terme $E_{xc}[n]$, représente la plus grande difficulté de la théorie. Dans ces deux termes sont regroupés toutes les effets à N-corps électron-électron qui sont la source des difficultés de traitement des systèmes multi-électroniques. De manière plus explicite on peut écrire $E_{xc}[n]$ sous la forme :

$$E_{xc}[n] =< \hat{T} > -T_s[n] + < \hat{V_{int}} > -E_{Coulomb}[n] \tag{I.12}$$

qui met clairement en évidence ce que recouvre exactement l'énergie d'échange et corrélation. Si cette fonctionnelle était connue exactement le problème à N-corps pourrait être résolu en utilisant la procédure de Kohn-Sham qui consiste à diagonaliser un Hamiltonien effectif.

En outre, nous pouvons affirmer, toujours d'après Kohn et Sham, qu'en séparant explicitement l'énergie cinétique des particules indépendantes, et les termes de Hartree à longue portée (Eq. I.12), l'énergie d'échange et corrélation est une fonction "presque" locale de la densité électronique. Forts de ce résultat, nous aborderons deux catégories de fonctionnelles : les fonctionnelles LDA (LSDA ou Local (Spin) Density Approximation) et les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation), que nous avons utilisées au cours de cette thèse.

Fonctionnelles LDA

La densité électronique n'est pas constante dans un solide. Néanmoins, le modèle du jellium (gaz d'électrons libres) permet d'effectuer des calculs précis et même exacts de l'énergie d'échange. Pour ce qui est de la corrélation, des calculs de Monte Carlo quantique [5] [6] ont permis d'en obtenir des expressions très précises qui sont par la suite ajustées par des expressions analytiques. Les fonctionnelles LDA consistent à écrire que l'énergie d'échange et corrélation du système d'électrons en interaction est simplement une intégrale sur tout l'espace de l'énergie d'échange et corrélation d'un gaz d'électron de même densité, soit une expression du type :

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}^{hom}\ (n(\mathbf{r}))d^3r \tag{I.13}$$

Où XC est l'échange-corrélation, et hom symbolise le gaz homogène d'électrons équivalent, et où en fait $n(\mathbf{r}) = 2 \times n^{\uparrow}(\mathbf{r}) = 2 \times n^{\downarrow}(\mathbf{r}) = 2 \times \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i^{\downarrow}(\mathbf{r})|^2$

Ici, l'avantage est qu'on n'effectue le calcul que sur la moitié des états accessibles par les électrons, puisqu'il y a autant d'électrons dans un état de spin que dans l'autre.

Les valeurs de l'échange sont tabulées pour le gaz d'électrons libre. En revanche, l'énergie de corrélation est inconnue hormis à basse et à haute densité électronique. Des calculs précis par des méthodes Monte-Carlo quantique [5] [6] ont permis de déterminer numériquement la valeur de l'énergie de corrélation, auxquelles on réfère les fonctionnelles LDA.

Fonctionnelles LSDA

Les fonctionnelles LSDA prennent en compte le magnétisme. Cela revient à introduire dans le système une dissymétrie entre les populations de spin différent et définir les densité électroniques "up" $n^{\uparrow}(\mathbf{r})$ et "down" $n^{\downarrow}(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange-corrélation se généralise immédiatement au cas d'un système polarisé :

$$E_{XC}^{LDA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d^3rn(\mathbf{r})\epsilon_{XC}^{hom}\ (n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r}))$$
$$= \int d^3rn(\mathbf{r})[\epsilon_X^{hom}\ (n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r})) + \epsilon_C^{hom}(n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r}))] \quad \text{(I.14)}$$

En pratique, on préfère souvent utiliser comme variables la densité totale $n(\mathbf{r}) = n^{\uparrow}(\mathbf{r}) + n^{\downarrow}(\mathbf{r})$ et la polarisation de spin $m(\mathbf{r}) = n^{\uparrow}(\mathbf{r}) - n^{\downarrow}(\mathbf{r})$, ou plus précisément la fraction de polarisation de spin :

$$\xi = \frac{n^{\uparrow}(\mathbf{r}) - n^{\downarrow}(\mathbf{r})}{n^{\uparrow}(\mathbf{r}) + n^{\downarrow}(\mathbf{r})} \quad \text{(I.15)}$$

L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{XC}^{LSDA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = E_{XC}^{LDA}[n] + f(\xi)(E_{XC}^{LDA,\xi=1} - E_{XC}^{LDA,\xi=0}) \quad \text{(I.16)}$$

où $\xi = 0$ correspond à un cas non magnétique et l'on retrouve le cas LDA simple tandis que $\xi = 1$ correspond à un cas totalement polarisé ($n = n^{\uparrow}$). La fonction $f(\xi)$ valant 0 pour $\xi = 0$ et 1 pour $\xi = 1$.

Fonctionnelles GGA

Les fonctionnelles de gradient généralisé (GGA), sont en somme une amélioration des fonctionnelles LDA décrites précédemment. Le terme de gradient généralisé vient du fait qu'on "corrige" l'expression LDA de l'énergie d'échange-corrélation par une expression dépendante du gradient de la densité électronique, en jouant sur la portée du gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées.

$$E_{XC}^{GGA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d^3rn(\mathbf{r})\epsilon_{XC}\ (n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, ...)$$
$$\equiv \int d^3rn(\mathbf{r})\epsilon_x^{hom} F_{XC}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, ...) \quad \text{(I.17)}$$

où F_{XC} est un facteur sans dimension d'amélioration de l'échange, et $\epsilon_x^{hom}(n)$ est l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons non polarisé.

F_{XC} est une sorte de facteur de forme qui permet, en étant ajusté, de reproduire le gradient de densité recherché dans l'étude des matériaux. Pour des fonctionnelles de type Perdew and

Wang (PW91) [7], ou Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) [8], ce facteur est légèrement différent d'une fonctionnelle à l'autre ; nous avons, en l'occurrence, utilisé essentiellement des fonctionnelles PBE. En général, le facteur F_{XC} est supérieur ou égal à 1, ce qui implique que l'énergie d'échange est plus faible qu'en LDA.

LSDA versus GGA

En principe, on pourrait penser que la GGA est toujours meilleure que la LDA du fait de la prise en compte du gradient. En pratique, ce n'est pas toujours évident et il est indispensable de tester les fonctionnelles. De manière générale, la LDA a tendance à surestimer la force de la liaison et conduit à des paramètres de maille un peu trop faibles par rapport à l'expérience. Cette tendance de la LDA est particulièrement marquée pour les métaux $3d$, en revanche pour les matériaux $5d$ elle est beaucoup moins nette. Pour les matériaux $3d$ magnétiques cet effet a des conséquences dramatiques sur le magnétisme : en effet, l'aimantation étant fortement dépendante des distances interatomiques (l'aimantation chute avec une contraction du paramètre de maille), cela influe sur le diagramme de phase des matériaux. Il est bien connu que la phase la plus stable du fer traité en LDA est le cubique à faces centrées non magnétique, ce qui est en contradiction complète avec l'expérience. Une étude approfondie des différentes fonctionnelles pour le fer et le chrome a été effectuée par Romain Soulairol [9] au cours de sa thèse. Elle a permis de montrer que la fonctionnelle GGA-PBE est mieux adaptée que la LDA, et ce également pour le chrome. En effet, le chrome est trouvé non-magnétique en LDA [10] et son paramètre de maille est trop petit.

L'utilisation de fonctionnelles GGA n'est cependant pas optimale dans le cas du chrome car le moment magnétique par atome est trop fort ($1,2\mu_B$ au lieu de $0,6\mu_B$ expérimentalement) [11]. Par ailleurs nous verrons dans le chapitre suivant que le véritable état fondamental du chrome qui est une onde de densité de spin n'est pas non plus reproduite correctement par la DFT, qui la trouve plus haute en énergie [9].

Fonctionnelles LDA+U

Nous avons vu que les fonctionnelles LDA et GGA possèdent des limitations. Il n'existe malheureusement pas de solution miracle pour le moment permettant d'améliorer systématiquement le traitement de l'énergie d'échange et corrélation. Le problème est exacerbé dans certains matériaux dont les électrons sont fortement localisés, comme des oxydes de métaux de transition, ou des terres rares (éléments $4f$). Par exemple, pour des oxydes de métaux de

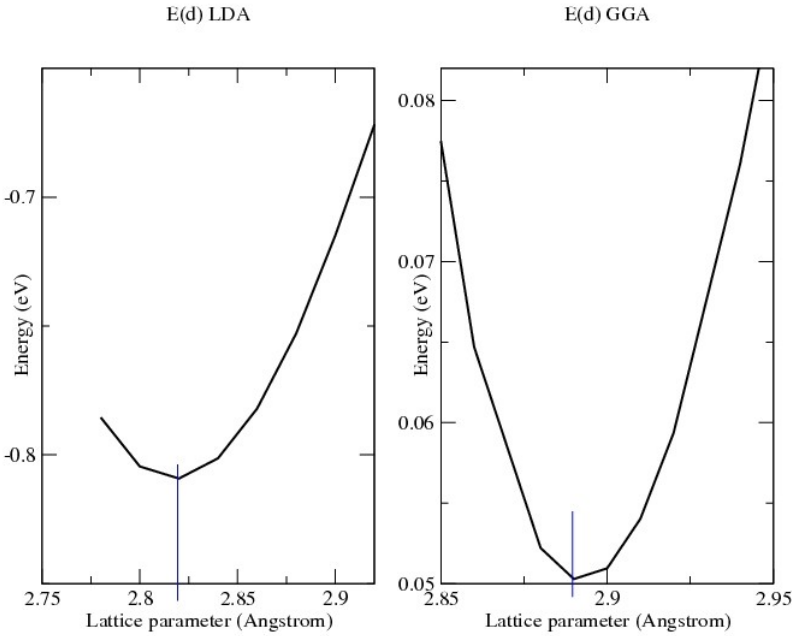

Figure I.2 – Paramètre de maille d'équilibre du chrome, fonctionnelle LDA (gauche) vs fonctionnelle GGA (droite).

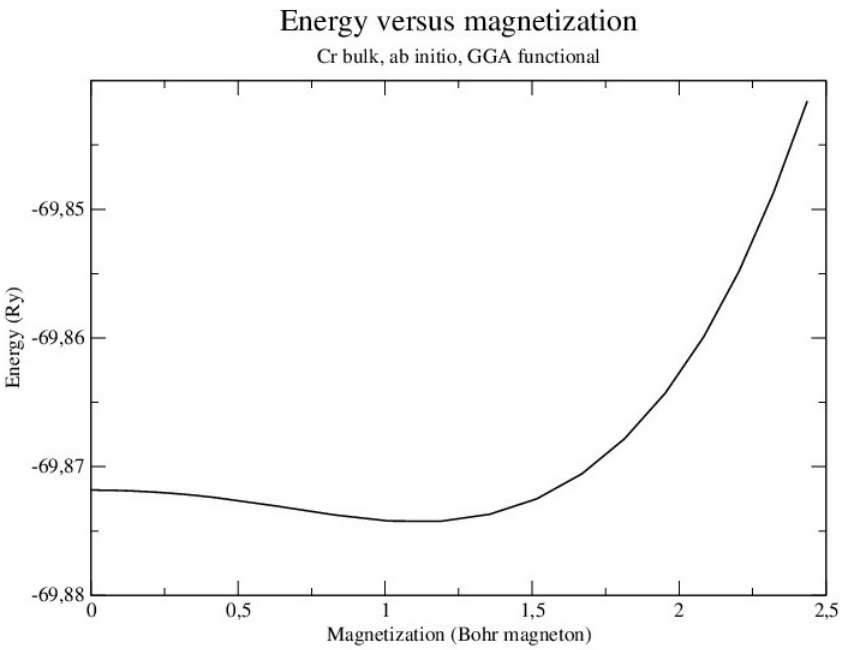

Figure I.3 – Énergie en fonction du moment magnétique, fonctionnelle GGA, chrome volume.

transition tels que FeO ou CoO, un calcul LDA conduit à des matériaux métalliques, alors qu'en réalité, ce sont des isolants à grand gap. Plusieurs méthodes ont été développées pour

prodiguer des solutions à ces problèmes comme la méthode LDA+U.

La LDA(ou GGA)+U consiste à rajouter à la fonctionnelle LDA un Hamiltonien de type Hubbard traité en champ moyen (c'est à dire un Hamiltonien de type Hartree-Fock). Le terme "U" désigne l'interaction de Coulomb intra-atomique s'appliquant aux orbitales localisées (en général d ou f) pour corriger des erreurs de la DFT. Cela permet notamment d'ouvrir des gaps dans les matériaux dits "fortement" corrélés comme les oxydes de métaux de transition. Il a également été montré que les approches DFT+U prenant en compte de manière complète l'anisotropie orbitalaire de l'interaction de Coulomb permettent de décrire les effets de polarisation orbitale et jouent un rôle très important sur l'anisotropie magnétique.

1.5 Pseudopotentiels

Un pseudopotentiel permet de s'affranchir des électrons de cœur et "remplacer" le potentiel de Coulomb du noyau entouré de ses électrons de cœur par un potentiel ionique effectif qui agira ensuite sur les électrons de valence des systèmes étudiés (molécules, solides, ions, etc). Le principe consiste à remplacer le potentiel nucléaire (divergent de manière coulombienne en $r = 0$) par un potentiel dont les premières valeurs propres coïncident avec les états de valence qui seraient obtenus avec un calcul "tous électrons". L'utilisation d'un pseudopotentiel permet non seulement de s'affranchir des électrons de cœur qui ne participent pas à la liaison chimique mais cela permet aussi dans le cas de méthodes basées sur un développement en ondes planes (comme le code QUANTUM ESPRESSO [12]) de définir des potentiels plus "doux" qui nécessitent beaucoup moins d'ondes planes dans leur développement en série de Fourier. De nombreuses "recettes" ont été proposées pour obtenir de bons pseudopotentiels efficaces numériquement et aussi précis et transférables que possible. Il existe diverses classes de pseudopotentiels que nous avons énumérées ci-dessous :

- pseudoptentiels empiriques,
- pseudoptentiels à norme conservée,
- pseudoptentiels ultradoux.

Les premiers pseudopotentiels étaient empiriques mais une amélioration importante a été apportée par l'introduction de la condition de conservation de la norme [13], qui a permis de définir des pseudopotentiels sans paramètres ajustables, et qui a eu pour conséquence directe une meilleure précision et une meilleure transférabilité. Mais un problème numérique de taille persistait du fait de la "dureté" de ces pseudopotentiels, qui nécessitait un très grand nombre

d'ondes planes [2]. L'approche "*ab initio* norm-conserving" a été étendue notamment par David Vanderbilt [14], avec la création des pseudopotentiels ultra-doux.

USPP

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé des pseudopotentiels ultrasoft de type Vanderbilt. Nous expliciterons ci-dessous ce qu'est un pseudopotentiel ultrasoft (USPP). Créer un pseudopotentiel relève du compromis entre la précision du pseudopotentiel et sa "douceur". Cette dernière correspond en réalité à la limite à partir de laquelle les électrons sont considérés comme électrons de valence. D'un point de vue calculatoire, cela signifie que pour des calculs en ondes planes, les électrons de valence sont exprimés en composantes de Fourier ; le coût du calcul est proportionnel en une puissance du nombre de composantes de Fourier.

Un USPP atteint un résultat précis, du fait qu'on réexprime le problème en termes d'une fonction lissante et d'une fonction auxiliaire centrée autour de chaque noyau atomique correspondant à la partie à variation rapide de la densité.

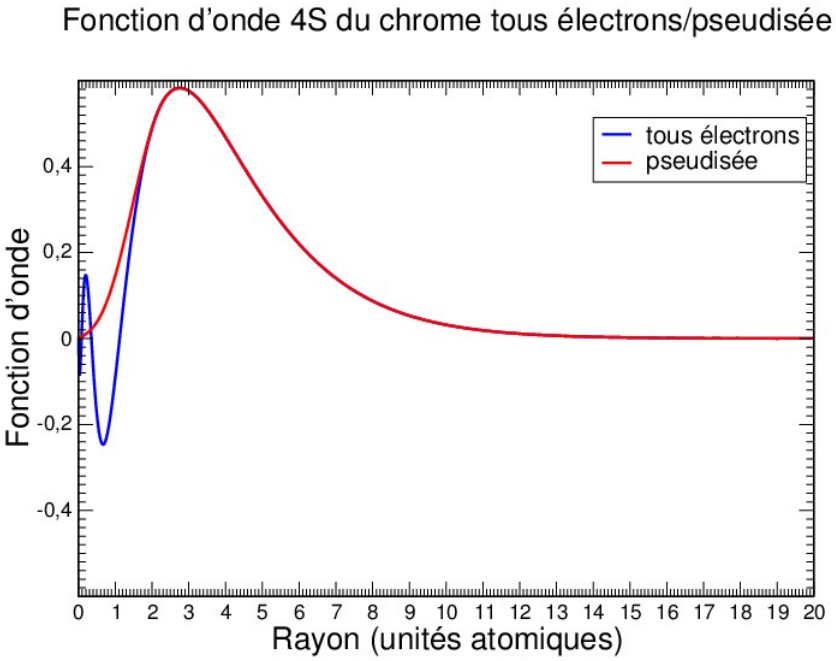

Figure I.4 – Fonction d'onde radiale $r \times R(r)$ $4s$ (bleu) et pseudisée (rouge) de l'atome de chrome (unités atomiques). A noter que la fonction $R(r)$ est non nulle en $r = 0$ pour les fonctions s.

Sur la figure I.4, la partie variante est remplacée par la partie en rouge, qui évite les nœuds de

2. Notons que cette notion de "dureté" ne s'applique qu'aux méthodes utilisant les bases d'ondes planes et n'est pas pertinente pour les bases localisées.

la fonction et ainsi les changements de signes. A longue portée, les deux courbes sont identiques.

2 Modèle des liaisons fortes (TB)

Précédemment, nous avons présenté les principes de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et quelques aspects de son implémentation dans les codes *ab initio*. La méthode des liaisons fortes semi-empirique est basée sur une développement des fonctions d'ondes dans une base d'orbitales atomiques localisées mais ces fonctions d'onde ne sont pas définies explicitement. En revanche les éléments de matrice du Hamiltonien (termes diagonaux et intégrales de saut) dans cette base sont écrits de manière explicite en fonction d'un certain nombre de paramètres qui sont déterminés par ajustement sur des résultats de calculs *ab initio* (structure de bandes et énergie totale).

Cette méthode est particulièrement adaptée à des systèmes dont les tailles atteignent quelques centaines/milliers d'atomes. En effet, de tels systèmes seraient beaucoup trop coûteux en temps de calcul par une méthode *ab initio*. Cela permet l'étude de systèmes plus réalistes.

Les détails techniques de l'outil liaisons fortes que nous avons utilisé sont regroupés dans les travaux de thèse de G. Autès [15].

2.1 La base d'orbitales atomiques

Pour décrire les fonctions d'onde électroniques, il nous faut choisir une base d'orbitales atomiques localisées sur les atomes du système. Par définition, les lettres latines correspondront aux sites atomiques, tandis que les lettres grecques concerneront les orbitales de la base de calcul.

Comme nous étudions en général les électrons de valence, et dans notre cas ceux des métaux de transition $3d$, le nombre d'orbitales que nous allons choisir est de neuf : une orbitale $4s$, trois orbitales de type $4p$ ($4p_x$,$4p_y$,$4p_z$) et cinq orbitales $3d$ ($3d_{xy}$,$3d_{xz}$,$3d_{yz}$,$3d_{x^2-y^2}$,$3d_{z^2}$). Cette base est plus complète qu'une base minimale d [16] et permet un traitement plus fin de la structure électronique, et autorise les transferts de charge intra-atomiques.

Cette base est a priori non orthogonale. La matrice recouvrement des orbitales est représentée par la matrice **S** d'éléments :

$$S_{i\lambda j\mu} = \langle i\lambda | j\mu \rangle. \tag{I.18}$$

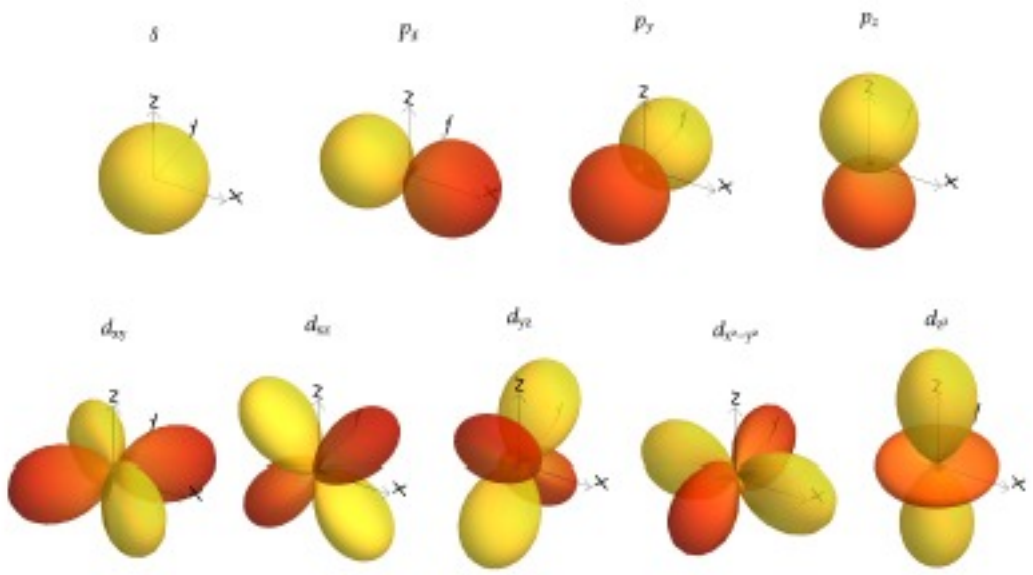

Figure I.5 – Base d'orbitales localisées *spd*.

2.2 Potentiel effectif

Comme avec la méthode *ab initio*, les électrons sont considérés comme indépendants. Un électron se déplace alors dans le champ effectif créé par les noyaux atomiques et l'ensemble des autres électrons. Nous sommes ramenés à la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \tag{I.19}$$

où $\hat{T}$ est l'opérateur énergie cinétique du système. Le potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}$ peut être approché par la somme des potentiels $\hat{V}_i^{at}$ produits par chaque atome neutre.

$$\hat{V}_{eff} = \sum_{i=1}^{N_{at}} \hat{V}_i^{at} \tag{I.20}$$

On se place alors dans la base des orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$, qui sont solutions de l'équation de Schrödinger pour le "pseudo"atome i isolé.

$$\left(-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_i^{at}(\mathbf{r})\right)|i\lambda\rangle = \epsilon_{i\lambda}^{at}|i\lambda\rangle. \tag{I.21}$$

$\epsilon_{i\lambda}^{at}$ est le niveau électronique de l'orbitale de type λ. Il dépend du type d'atome se trouvant

sur le site i.

2.3 Hamiltonien du système

On peut écrire l'Hamiltonien du système sous la forme d'une matrice **H** dont les éléments de matrice $H_{i\lambda j\mu}$ sont :

$$H_{i\lambda j\mu} = \langle i\lambda|\hat{H}|j\mu\rangle = \langle i\lambda|\hat{T} + \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \hat{V}_i^{\text{at}}|j\mu\rangle \tag{I.22}$$

Il existe deux types de termes dans cette matrice : les termes intra-atomiques, et les termes inter-atomiques.

Les termes intra-atomiques ($i = j$) contiennent un premier terme qui correspond aux niveaux des orbitales $\epsilon_{i\lambda}^{at}$ et un terme de champ cristallin.

$$H_{i\lambda i\mu} = \langle i\lambda|\hat{T} + \hat{V}_i|i\mu\rangle + \langle i\lambda| \textstyle\sum_{k\neq i} \hat{V}_k|i\mu\rangle \tag{I.23}$$

$$= \epsilon_{i\lambda}^{\text{at}}\delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda| \textstyle\sum_{k\neq i} \hat{V}_k|i\mu\rangle. \tag{I.24}$$

Les termes inter-atomiques ($i \neq j$) sont composés de termes à deux centres ($i = k$) et de termes à trois centres ($i \neq k \neq j$). Ces termes sont faibles car les fonctions d'ondes $|i\lambda\rangle$, $|j\mu\rangle$ et le potentiel V_k décroissent rapidement quand on s'éloigne de leurs sites respectifs. Ces termes sont donc négligés. On ne conserve que les termes à deux centres, appelés intégrales de saut :

$$\underset{i\neq j}{H_{i\lambda j\mu}} =< i\lambda|\hat{V}_i|j\mu >= \beta_{ij}^{\lambda\mu}. \tag{I.25}$$

L'intérêt de ne garder que les intégrales à deux centres est qu'il existe des règles de transformation simples (lorsque le potentiel atomique est supposé à symétrie sphérique) qui permettent d'exprimer les intégrales de saut entre deux atomes dont la direction de liaison est quelconque en fonction des intégrales de saut pour une direction de haute symétrie (par exemple z) En orientant la liaison ij selon l'axe z les intégrales de saut prennent en effet une forme simple, dont

seuls dix termes sont non nuls par symétrie. On les appelle paramètres de Slater-Koster [17].

$$\bar{\boldsymbol{\beta}}(R) = \begin{pmatrix} ss\sigma & 0 & 0 & sp\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & sd\sigma \\ 0 & pp\pi & 0 & 0 & 0 & 0 & pd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & pp\pi & 0 & 0 & pd\pi & 0 & 0 & 0 \\ -sp\sigma & 0 & 0 & pp\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & pd\sigma \\ 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -pd\pi & 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -pd\pi & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 \\ sd\sigma & 0 & 0 & -pd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma \end{pmatrix}, \tag{I.26}$$

dans la base $(s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$.

On peut ainsi décrire chaque liaison atomique orientée de manière quelconque par une rotation de cette matrice d'intégrales de saut. Le Hamiltonien d'un système dans la base TB est ainsi complètement déterminé par les paramètres ϵ_λ^{at} et $\beta_{\lambda\mu}(R)$ correspondants. Ils sont déterminés par ajustement sur des calculs *ab initio*, pour une structure et un paramètre de maille donnés. Pour rendre ces paramètres aussi transférables que possible il est nécessaire d'utiliser une paramétrisation qui modélise la variation des intégrales de saut et des niveaux électroniques en fonction de la géométrie. En pratique les ajustements sont effectués sur plusieurs structures cristallographiques et à plusieurs distances interatomiques. La paramétrisation que nous avons utilisée dans nos calculs a été proposé par Papaconstantopoulos [18].

Dans cette paramétrisation, on essaie de reproduire au mieux la variation des intégrales de saut de Slater-Koster en affinant le modèle simple de la décroissance exponentielle. On suppose qu'elles sont de la forme :

$$\bar{\beta}_\gamma(R) = (e_\gamma + f_\gamma R + g_\gamma R^2)\exp[-{h_\gamma}^2 R]F_c(R), \tag{I.27}$$

où γ représente le type de liaisons considérées ($ss\sigma$,$sp\sigma$,...). $F_c(R)$ est une fonction de coupure :

$$F_c(R) = \frac{1}{1 + \exp[(R - R_0)/l]} \tag{I.28}$$

et où l est une longueur caractéristique. Cette fonction de coupure permet de déterminer la distance à partir de laquelle les interactions seront considérées comme nulles. R_c est fixé à $R_c = R_0 + 5l$, ce qui donnera par la suite une distance d'environ 16.5 Bohr, ou environ trois paramètres de maille d'équilibre du fer ou du chrome cc.

Les intégrales de saut, du fait que la base choisie est non-orthogonale, sont paramétrées de la même façon :

$$S_\gamma(R) = [e'_\gamma + f'_\gamma R + g'_\gamma R^2) \exp[-{h'_\gamma}^2 R] F_c(R) \tag{I.29}$$

où $e'_\gamma, f'_\gamma, g'_\gamma, h'_\gamma$ sont aussi à déterminer.

Pour les termes intra-atomiques ϵ_λ^{at}, la forme suivante est donnée :

$$\epsilon_{i\lambda} = a_\lambda + b_\lambda \rho_i^{2/3} + c_\lambda \rho_i^{4/3} + d_\lambda \rho_i^2 \tag{I.30}$$

Dans certains cas nous avons trouvé utile de rajouter un terme en $\rho^{1/3}$ pour notamment améliorer la description pour les grands paramètres de maille. ρ_i est proportionnel à la densité d'atomes présents autour de l'atome i et sert à décrire son environnement :

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \exp[-\alpha^2 R_{ij}] F_c(R_{ij}). \tag{I.31}$$

où α est un paramètre.

Cette dépendance du terme intra-atomique à l'environnement de l'atome i est primordiale pour définir l'énergie totale car si ce terme était constant, les interactions ne seraient qu'attractives. En effet, lorsqu'on rapproche des atomes dans un solide, on élargit les bandes et si le terme intra-atomique était constant, l'énergie de bande serait purement attractive. La dépendance à l'environnement permet alors d'introduire un terme répulsif à l'énergie de bande, nécessaire à la description de tout solide. Dans ce modèle proposé par Papaconstantopoulos *et al* l'énergie totale se réduit à l'énergie de bandes :

$$E_{TOT} = E_{bande} = \int_{-\infty}^{E_F} E D(E) dE \tag{I.32}$$

2.4 Équation de Schrödinger

Nous avons, dans ce qui précède, déterminé tous les paramètres du Hamiltonien du système. Dès lors, nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{I.33}$$

avec

$$|\psi\rangle = \sum_{i\lambda} C_{i\lambda} |i\lambda\rangle$$

En multipliant à gauche par $\langle i\lambda|$ et en décomposant $|\psi\rangle$ dans la base liaisons fortes, on obtient :

$$\sum_{j\mu} C_{j\mu}\langle i\lambda|\hat{H}|j\mu\rangle = \sum_{j\mu} C_{j\mu}E\langle i\lambda|j\mu\rangle,\ \forall i \tag{I.34}$$

Ou, sous forme matricielle :

$$\mathbf{H}\boldsymbol{\psi} = E\mathbf{S}\boldsymbol{\psi} \tag{I.35}$$

Il s'agit d'une équation aux valeurs propres généralisée. La diagonalisation de cette équation fournit $N_{at} \times N_{orb}$ vecteurs propres $\boldsymbol{\psi^{(n)}}$ d'énergie $E^{(n)}$. Ces vecteurs représentent les fonctions d'ondes des états propres $|\psi^{(n)}\rangle$ dans la base d'orbitales atomiques liaisons fortes.

2.5 Charge et neutralité locale

Il existe plusieurs façons de décrire la charge locale dans le formalisme liaisons fortes. L'approche que nous avons choisie est celle de Mulliken ($N_{i\lambda}$) :

$$N_{i\lambda} = 2\sum_n \sum_{j\mu} \frac{1}{2} f_n \left(C_{i\lambda}^{(n)*} C_{j\mu}^{(n)} S_{i\lambda j\mu} + C_{j\mu}^{(n)*} C_{i\lambda}^{(n)} S_{j\mu i\lambda} \right). \tag{I.36}$$

Cette formulation revient à répartir équitablement sur les orbitales $|i\lambda\rangle$ et $|j\mu\rangle$ les termes de la forme $C_{i\lambda}^{(n)*}C_{j\mu}^{(n)}S_{i\lambda j\mu}$ et $C_{j\mu}^{(n)*}C_{i\lambda}^{(n)}S_{i\lambda j\mu}$ de la charge totale. La charge de Mulliken donne alors une représentation de la charge locale. Notons par ailleurs que dans le cas d'une base orthogonale, la charge de Mulliken est bien identique à la charge nette $q_{i\lambda}^{net} = \sum_n f_n |C_{i\lambda}|^2$. Remarquons enfin que sur le plan numérique il est pratique de définir les coefficients $\tilde{C}_{i\lambda}^{(n)}$ obtenus par multiplication des coefficients $C_{i\lambda}^{(n)}$ par la matrice de recouvrement :

$$\tilde{C}_{i\lambda}^{(n)} = \sum_{j,\mu} S_{i\lambda j\mu} C_{j\mu}^{(n)} \tag{I.37}$$

Ce qui permet d'écrire la charge de Mulliken sous une forme plus sympathique :

$$N_{i\lambda} = 2\sum_n \sum_{j\mu} f_n \left(C_{i\lambda}^{(n)*} \tilde{C}_{i\lambda}^{(n)} + \tilde{C}_{i\lambda}^{(n)*} C_{i\lambda}^{(n)} \right). \tag{I.38}$$

Le traitement de la charge peut s'avérer problématique lors d'un calcul liaisons fortes. Ainsi, le potentiel effectif est fixé tout le long du calcul, alors qu'en DFT, il est traité de manière auto-cohérente. Cette approximation peut conduire à des transferts de charge importants, notamment lors de l'étude de systèmes non homogènes (chimiquement ou structurellement), ce qui est notre cas. Dans le cas des métaux l'écrantage fait que ce transfert doit être faible. C'est pourquoi

nous introduisons dans le formalisme liaisons fortes un terme de neutralité locale, dont le rôle est de limiter le transfert de charge inter-atomique. La condition de neutralité locale peut-être vérifiée en introduisant une "renormalisation" du Hamiltonien initial par un terme du type :

$$H^{\eta}_{i\lambda j\mu} = H_{i\lambda j\mu} + \frac{1}{2}(\delta V_i + \delta V_j) S_{i\lambda j\mu}. \tag{I.39}$$

avec

$$\delta V_i = 2\eta(N_i - N_0) = U_{\mathrm{NL}}(N_i - N_0). \tag{I.40}$$

où U_{NL} quantifie l'intensité de la contrainte locale imposée à l'atome i de charge N_i dans le système de charge initiale N_0. δV_i serait un simple décalage du terme intra-atomique si les recouvrements étaient nuls. Les recouvrements amènent à modifier également les termes non diagonaux de Hamiltonien. Plus U_{NL} est grand plus la condition neutralité locale sera vérifiée avec précision. En pratique nous avons constaté que $U_{NL} = 20eV$ est une valeur bien adaptée. La charge est alors déterminée de manière auto-cohérente par des algorithmes itératifs classiques (de type Broyden) en-deçà d'un critère de convergence ϵ. Finalement, l'énergie totale du système est aussi pénalisée, et n'est plus égale à l'énergie de bandes du système :

$$E_{TOT} = \int_{-\infty}^{E_F} ED(E)dE - \frac{U_{NL}}{2}\sum_i (N_i - N_0)^2 \tag{I.41}$$

Le terme correctif est dénommé double comptage.

2.6 Magnétisme : Le modèle de Stoner

En réalité, l'Hamiltonien décrit précédemment est valable pour un système non magnétique, et nous le noterons H_0. Nos études impliquent des matériaux possédant un ordre magnétique, nous allons introduire le magnétisme par le biais du modèle de Stoner.

L'Hamiltonien magnétique est modélisé par un champ magnétique de la forme suivante :

$$H_{Stoner} = \frac{I}{2}\hat{m}_s \tag{I.42}$$

où I est l'intégrale d'échange de Stoner.

Son effet sur les niveaux intra-atomiques $\epsilon_{i\lambda}$ revient en fait à un déplacement de ces niveaux :

$$\begin{aligned} \epsilon^{\uparrow}_{i\lambda} &= \epsilon_{i\lambda} - \tfrac{I_\lambda}{2}\mu_i \\ \epsilon^{\downarrow}_{i\lambda} &= \epsilon_{i\lambda} + \tfrac{I_\lambda}{2}\mu_i \end{aligned} \tag{I.43}$$

I_λ dépend de la nature de l'orbitale. Toutefois, pour les matériaux que nous étudions, à savoir des métaux de transition, le magnétisme est essentiellement dû aux électrons d, les électrons s ou p étant peu polarisés. En pratique nous avons pris un paramètre de Stoner dix fois plus petit pour les orbitales s et p que pour les orbitales d [19]. Les résultats sont très peu dépendants de la valeur exacte prise pour I_s et I_p.

Le moment magnétique est intimement lié à la charge par la relation $\mu = N_\uparrow - N_\downarrow$ et ainsi déterminé de manière auto-cohérente. On introduit alors une nouvelle correction sur l'énergie totale :

$$E_{TOT} = \int_{-\infty}^{E_F} ED(E)dE + \frac{U_{NL}}{2}\sum_i (N_i - N_0)^2 + \frac{I}{4}\sum_i \mu_i^2 \tag{I.44}$$

Les paramètres de l'Hamiltonien de base étant déterminés auparavant, le seul paramètre que nous ayons à déterminer est le paramètre de Stoner.

2.7 Détermination des paramètres du modèle de liaisons fortes

La détermination des paramètres du modèle se fait en deux étapes. Dans un premier temps les intégrales de saut et les termes diagonaux du Hamiltonien liaisons fortes sont déterminés par une procédure d'ajustement non linéaire sur une base de données *ab initio* non magnétique formée de structures de bandes et courbes "énergie-volume". Pour améliorer la transférabilité, l'ajustement est effectué sur plusieurs structures cristallographiques (typiquement cubique faces centrées, cubique centré et cubique simple) et sur une large gamme de distances interatomiques. Dans un deuxième temps il s'agit de déterminer le paramètre de Stoner I_d qui gouverne les propriétés magnétiques du matériau. Une façon assez directe de le déterminer est d'étudier l'évolution du moment magnétique en fonction du paramètre de maille pour des structures simples. Le paramètre de Stoner retenu est celui qui conduit au meilleur accord avec les calculs *ab initio*. Sur la figure I.6 nous illustrons notre approche sur le cas du chrome cubique centré antiferromagnétique, il apparaît dans le cas présent qu'une valeur de 0.82eV est une bonne estimation du paramètre I_d. Cette figure est aussi assez révélatrice de la complexité à décrire correctement le chrome. En effet le paramètre de maille d'équilibre (2.89Å) se situe dans une zone de forte variation du moment magnétique. Le magnétisme du chrome sera donc très sensible à de faibles variations du paramètre de maille. D'autre part, comme nous l'avons déjà mentionné, le moment magnétique du chrome est surestimé par rapport à l'expérience [11] [20]. Une manière de remédier à ce problème serait de diminuer légèrement le paramètre de Stoner. Une valeur de 0.78eV conduit à une valeur du moment en meilleur accord avec l'expérience.

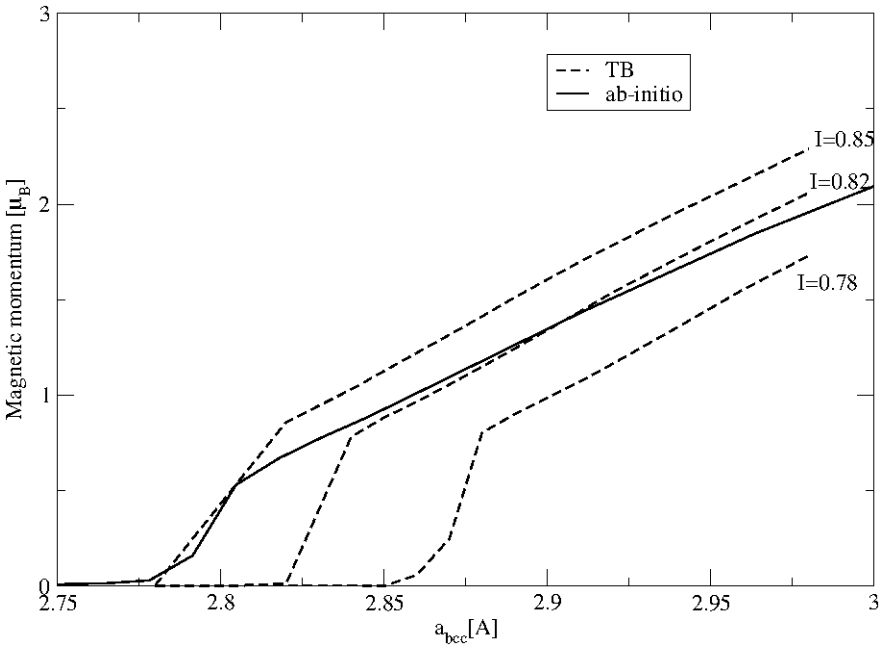

Figure I.6 – Évolution de la valeur absolue du moment magnétique par atome en fonction du paramètre de maille du chrome cubique centré antiferromagnétique. La courbe en trait plein est issue d'un calcul *ab initio* tandis que les courbes en trait pointillé correspondent à des calculs liaisons fortes à plusieurs paramètres de Stoner.

3 Densité d'états

Dans ce paragraphe, nous allons décrire une grandeur très utilisée tout le long de notre étude, à savoir la densité d'états. Dans un système étendu les états énergétiques ne sont plus discrets mais forment un spectre continu (ou bien sont très rapprochés dans le cas d'un agrégat de grande taille). Il est alors très utile de définir la notion de densité d'états $D(E)$ qui représente le nombre d'états énergétiques accessibles par les électrons dans une gamme d'énergie E et $E + dE$. La définition de cette grandeur est commune aux méthodes *ab initio* et liaisons fortes, c'est pourquoi nous lui consacrons une section à part entière.

3.1 Densité d'états totale

La densité d'états totale $D(E)$ d'un système est donnée par :

$$D(E) = \mathrm{Tr}[\delta(E - \hat{H})], \tag{I.45}$$

où $\delta(E)$ est la "fonction" delta de Dirac. Les valeurs propres de $\hat{H}$ sont connues. La trace d'un opérateur étant la somme de ses valeurs propres, nous pouvons exprimer la densité d'états

totale $D(E)$ en fonction de son spectre énergétique :

$$D(E) = \sum_{\sigma} \sum_{n} \delta(E - E_{\sigma}^{(n)}) \tag{I.46}$$

où la somme est prise sur l'ensemble des états propres $E_{\sigma}^{(n)}$ de l'Hamiltonien $\hat{H}$ du système, σ désignant le spin et n les différents états propres du Hamiltonien de spin donné (l'indice n incluant éventuellement la variation continue en k d'un système périodique pour lequel s'applique le théorème de Bloch). Il est souvent très utile de faire intervenir la notion de fonction de Green (ou plus exactement de résolvente). En effet, soit $G(z) = (z - H)^{-1}$, l'utilisation de la formule bien connue $\delta(x) = -\lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{1}{\pi} \mathrm{Im}(\frac{1}{x+i\varepsilon})$ permet d'écrire :

$$\delta(E - \hat{H}) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \hat{G}(E^+) \tag{I.47}$$

Ce qui permet de relier la densité d'états à la trace de la partie imaginaire de la fonction de Green :

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \mathrm{Tr}[\mathrm{Im}(G(E^+))] \tag{I.48}$$

3.2 Densité d'états projetée

La densité d'états projetée $D_{i,\lambda,\sigma}(E)$ sur une spin-orbitale λ,σ et un site i, permet de visualiser la répartition énergétique des états électroniques de symétrie donnée et localisée sur un atome du système. $D_{i,\lambda,\sigma}(E)$ s'écrit naturellement :

$$D_{i,\lambda,\sigma}(E) = \langle i, \lambda, \sigma | \delta(E - \hat{H}) | i, \lambda, \sigma \rangle \tag{I.49}$$

qui peut aussi s'exprimer à l'aide de la fonction de Green :

$$D_{i,\lambda,\sigma}(E) = \frac{-\mathrm{Im}}{\pi} \langle i, \lambda, \sigma | \hat{G}(E^+) | i, \lambda, \sigma \rangle \tag{I.50}$$

En introduisant la base des états propres $|\psi_n\rangle$ et la relation de fermeture, on obtient :

$$D_{i,\lambda,\sigma}(E) = \sum_{n} |\langle i, \lambda, \sigma | \psi_n \rangle|^2 \delta(E - E_{\sigma}^{(n)}) \tag{I.51}$$

Remarquons que dans le cas de la méthode des liaisons fortes (ou de toute méthode dans une base de type LCAO) ces définitions font apparaître naturellement les expressions des opérateurs (ou états propres) dans la base de travail. On remarquera par exemple que $\langle i, \lambda, \sigma | \psi_n \rangle = C_{i\lambda}^{(n)}$.

En revanche dans le cas d'une méthode utilisant un formalisme de pseudoptentiels dans une base d'ondes planes, la PDOS s'obtient en projetant sur les pseudofonctions d'ondes obtenues au cours de la construction du pseudopotentiel.

3.3 Les bases non orthogonales

Les définitions précédentes doivent être légèrement modifiées dans le cas où les fonctions (pseudo)atomiques ne sont pas orthogonales. Il est alors d'usage de procéder comme pour la charge en utilisant soit une définition "à la" Mulliken soit une transformation dite de Löwdin. Au final les expressions font intervenir les intégrales de recouvrement. Dans le cas de Mulliken on obtient :

$$D_{i,\lambda,\sigma}(E) = \mathrm{Re}\sum_n C_{i\lambda}^{(n)}\tilde{C}_{i\lambda}^{(n)*}\delta(E - E_\sigma^{(n)}) \tag{I.52}$$

3.4 Densité d'états locale

La densité d'états locale $D(r, E)$ ou LDOS qui permet de visualiser la densité d'états à une position $\mathbf{r}$ de l'espace donnée, s'écrit naturellement :

$$D(r, E) = \langle r|\delta(E - \hat{H})|r\rangle \tag{I.53}$$

Les états propres formant une base complète, on peut écrire :

$$LDOS(r, E) = \sum_n |\langle r|\psi_n\rangle|^2\delta(E - E^{(n)}) \tag{I.54}$$

En faisant intervenir les orbitales (pseudo)atomiques supposées former une base presque complète (du moins dans une gamme d'énergies donnée), on obtient :

$$D(E, r) = \sum_\alpha \sum_{\substack{i,\lambda \\ j,\mu}} \phi_{i\lambda}(r)\phi_{j\mu}^*(r)\langle\phi_{i\lambda}|\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|\phi_{j\mu}\rangle\delta(E - \varepsilon_\alpha) \tag{I.55}$$

Du fait du caractère localisé des fonctions d'ondes (pseudo)atomiques et de leur décroissance différente selon leur caractère (s, p, d,$\cdots$), il peut arriver qu'un atome i_0 et une orbitale dominent la somme. $D(E, r)$ prend alors une forme beaucoup plus simple :

$$D(E, r) \approx \sum_\alpha |\phi_{i_0\lambda_0}(r)|^2|\langle\phi_{i_0\lambda_0}|\Psi_\alpha\rangle|^2\delta(E - \varepsilon_\alpha) = |\phi_{i_0\lambda_0}(r)|^2 D_{i_0,\lambda_0}(E). \tag{I.56}$$

Conclusion du chapitre

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes méthodes utilisées au cours de nos travaux : *ab initio* et TB.

Ces deux méthodes sont fondées pour la première sur :

- La théorie de la fonctionnelle de la densité, permettant grâce à son utilisation de déterminer l'état fondamental du système étudié,
- Un choix judicieux des fonctionnelles adaptées aux calculs effectués,
- Des pseudopotentiels USPP,
- et un magnétisme intrinsèque aux pseudopotentiels utilisés.

Plusieurs approximations sont utilisées : l'une sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation, et la seconde sur le pseudopotentiel. Nous avons opté pour les études DFT des fonctionnelles GGA, qui offrent une description du fer et du chrome plus proches de la réalité, malgré des disparités au niveau du paramètre de maille, et de la valeur du moment magnétique.

Et la seconde sur :

- Une base localisée de neuf orbitales atomiques, offrant une bonne représentation orbitalaire et le traitement de systèmes plus importants,
- Un magnétisme traité par le modèle de Stoner,
- La paramétrisation du modèle sur les données *ab initio*, permettant une comparaison sans équivoque.

Le traitement en liaisons fortes permet un allègement des calculs tout en gardant une précision intéressante grâce aux corrections inhérentes au modèle (transferts de charge $\cdots$).

Enfin, nous avons introduit les différentes possibilités de projection de la densité d'états, qui apportent des informations complémentaires notamment concernant l'étude des surfaces.

Références bibliographiques

[1] Hartree D. R. *The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i,ii,iii.* Proc. Cambridge Phil. Soc. 11

[2] Martin R. M. *Electronic Structure.* (2004). 13

[3] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas.* Phys. Rev. **136**, B864–B871 (1964). 13

[4] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* Phys. Rev. **140**, A1133–A1138 (1965). 13

[5] D. Ceperley. *Ground state of the fermion one-component plasma : A monte carlo study in two and three dimensions.* Phys. Rev. B **18**, 3126–3138 (1978). 15

[6] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Ground state of the electron gas by a stochastic method.* Phys. Rev. Lett. **45**, 566–569 (1980). 15

[7] John P. Perdew and Yue Wang. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.* Phys. Rev. B **45**, 13244–13249 (1992). 17

[8] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple.* Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996). 17

[9] R. Soulairol. *Etude théorique de la corrélation entre le magnétisme et les propriétés des défauts dans le fer, le chrome et leurs alliages.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2011). 17

[10] Qiu S-L. Moruzzi V. L. Marcus, P.M. *The mechanism of antiferromagnetism in chromium.* Journal of Physics : Condensed Matter **10**, 6541. 17

[11] Joseph A. Stroscio, D. T. Pierce, A. Davies, R. J. Celotta, and M. Weinert. *Tunneling spectroscopy of bcc (001) surface states.* Phys. Rev. Lett. **75**, 2960–2963 (1995). 17, 28

[12] P. Gianozzi *et al.* http ://www.quantum-espresso.org. 19

[13] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Norm-conserving pseudopotentials.* Phys. Rev. Lett. **43**, 1494–1497 (1979). 19

[14] Vanderbilt D. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.* Phys. Rev. B **41**, 7892–7895 (1990). 20

[15] G. Autès. *Transport polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2008). 21

[16] D. Nguyen-Manh and S. L. Dudarev. *Model many-body stoner hamiltonian for binary fecr alloys.* Phys. Rev. B **80**, 104440 (2009). 21

[17] J. C. Slater and G. F. Koster. *Simplified lcao method for the periodic potential problem.* Phys. Rev. **94**, 1498–1524 (1954). 24

[18] Michael J. Mehl and Dimitrios A. Papaconstantopoulos. *Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals : Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals.* Phys. Rev. B **54**, 4519–4530 (1996). 24

[19] Barreteau C.-Spanjaard D. Desjonquères M-C. Autès, G. *Magnetism of iron : from the bulk to the monatomic wire.* Journal of Physics : Condensed Matter **18**, 6785 (2006). 28

[20] G. Bihlmayer, T. Asada, and S. Blügel. *Electronic and magnetic structure of the (001) surfaces of v, cr, and v/cr.* Phys. Rev. B **62**, R11937–R11940 (2000). 28

Chapitre II

Surface de Chrome

Ce chapitre est dédié exclusivement à l'étude de la surface (001) du chrome. Cette étude a plusieurs objectifs :

- Analyser en détails les propriétés électroniques et magnétiques d'une surface qui a servi d'échantillon modèle pour les expériences de SP-STM.
- Fournir une solide base de discussion pour l'étude du transport électronique à travers cette surface pour les chapitres suivants.

Dans ce chapitre nous commencerons par décrire succinctement les propriétés volumiques du chrome. Ensuite après avoir présenté quelques résultats déjà connus du magnétisme de surface nous décrirons en détail la structure électronique de la surface en se focalisant sur les états de surface proches du niveau de Fermi. L'analyse de la symétrie et du caractère de ces états nous permettra notamment de comprendre le comportement de la densité d'états à la surface du chrome.

1 Structure électronique et magnétique du chrome bcc

Structure cristallographique

Le chrome est un métal de transition de la série $3d$ de numéro atomique $Z = 24$ et de configuration atomique $[Ar]3d^5 4s^1$. Sa structure cristallographique est cubique centrée, cependant du point de vue magnétique ce matériau étant antiferromagnétique (du moins en première approximation), il peut être décrit à l'aide d'une structure cubique avec deux atomes par maille (structure dite B2). On peut donc décrire sa structure comme une succession de couches alternées de moments magnétiques opposés.

Sur la figure II.1, nous avons donc les atomes aux coins du cube de moment magnétique $\uparrow$, tandis que l'atome central sera alors de moment magnétique opposé $\downarrow$. Dans ce système les sites atomiques $\uparrow$ et $\downarrow$ jouent un rôle symétrique.

Paramètre de maille

Le paramètre de maille expérimental est de 2.86Å. Comme nous l'avons déjà mentionné, le chrome doit nécessairement être décrit à l'aide d'une fonctionnelle GGA car la LDA prédit un système non magnétique [1]. La GGA en revanche surestime le paramètre de maille obtenu en *ab initio*, qui est de 2.87Å, tandis qu'en liaisons fortes on le trouve à 2.88Å, ce qui est malgré tout en très bon accord avec l'expérience.

1.1 Du chrome non magnétique au chrome antiferromagnétique

Afin de bien comprendre la structure électronique du chrome antiferromagnétique (AF), il est utile de partir de celle du chrome non magnétique (NM). La structure cristallographique du chrome non magnétique est cubique simple mais pour faciliter la comparaison entre NM et AF il est plus pratique de représenter la structure de bandes du réseau cubique simple (avec deux atomes équivalents par maille). Celle-ci peut être obtenue par repliement de la structure

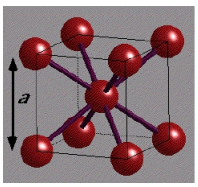

Figure II.1 – Géométrie bcc du chrome.

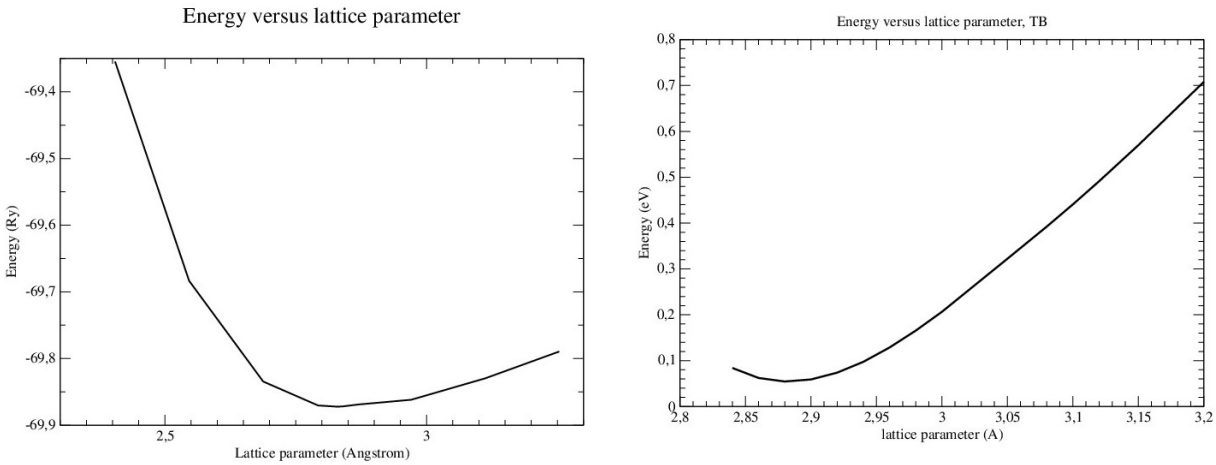

Figure II.2 – Énergie totale (par maille) en fonction du paramètre de maille du chrome antiferromagnétique par un calcul *ab initio* (gauche) et liaisons fortes (droite).

de bandes du réseau bcc [2]. Sur la figure II.3 nous avons représenté les structures de bandes du chrome NM obtenues en *ab initio* et par la méthode des liaisons fortes. L'accord entre les deux est très bon, ce qui est normal car le modèle liaisons fortes a été ajusté sur une série de structures de bandes (et énergie totale) *ab initio* non magnétiques.

La structure antiferromagnétique du chrome crée une dissymétrie entre les atomes de "coins" et l'atome central et la modification de la structure de bandes apparaît clairement sur la figure II.4 : on observe des croisements évités avec ouverture de gap ainsi que des levées de dégénérescence en bord de zone. C'est particulièrement visible le long des directions ΓM et ΓR. Ces mécanismes d'ouverture de gap qui repousse certaines bandes au-dessous du niveau de Fermi participent ainsi à la stabilisation de la solution antiferromagnétique.

Structure de bandes le long de la direction ΓX

En vue de l'analyse ultérieure de la structure de bandes de la surface (001) et notamment du comportement autour du point $\bar{\Gamma}$, nous allons décrire plus en détail la structure de bandes le long de la direction ΓX. Afin de s'adapter à la géométrie de la surface pour laquelle l'axe z pointe en dehors de la surface, nous avons pris le point X dans la direction z soit $X = 2\pi(00\frac{1}{2})$. Sur la figure II.5, nous avons représenté la structure de bandes de Cr AF le long de l'axe ΓX, avec les différentes symétries des bandes dont la table de caractère est présentée dans le tableau II.1 du groupe C_{4v}, correspondant à la symétrie de la direction ΓX. Les bandes de symétrie Δ_2 et Δ_2' ont un caractère d pur. Δ_1 qui est invariante par toutes les transformations du carré couple les orbitales s, p_z et d_{z^2} mais le poids de s et p_z est négligeable tout le long de la bande

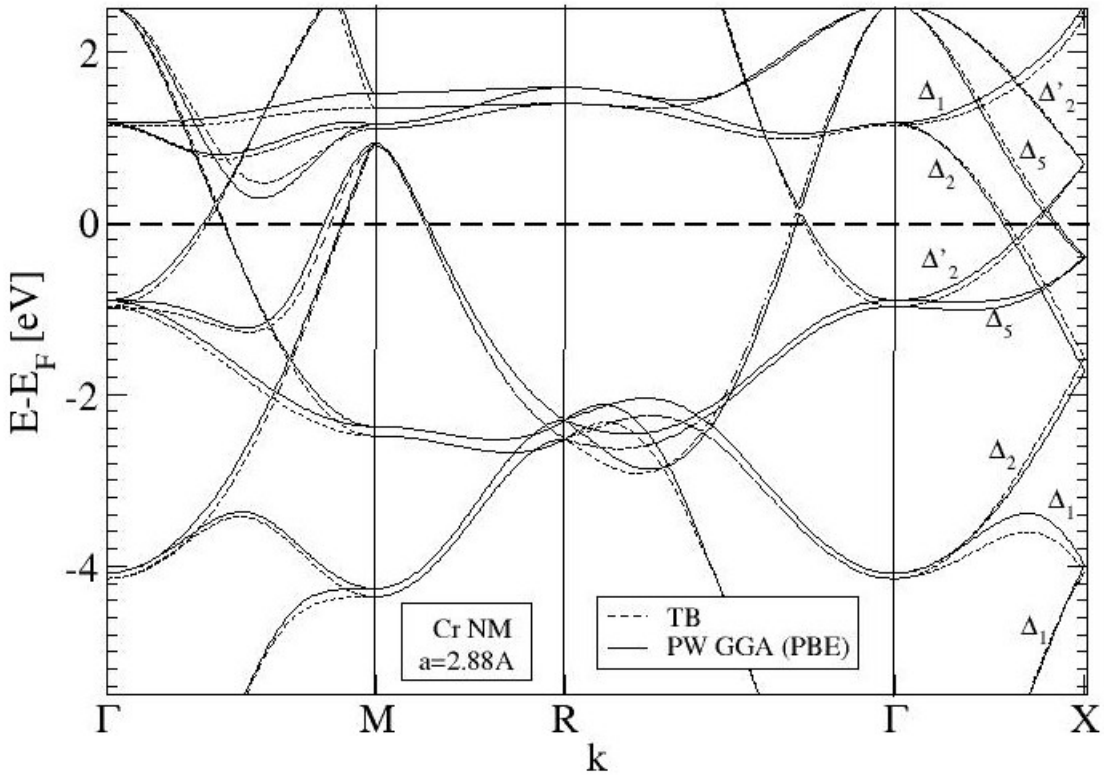

Figure II.3 – Structure de bandes du chrome bcc non magnétique par un calcul *ab initio* et liaisons fortes (axes de symétrie sur la figure II.7).

de cette symétrie. Δ_5 couple quant à elle les orbitales p_x, p_y d_{zx} et d_{zy}. Notons qu'il n'existe pas de pseudo gap autour du niveau de Fermi. En revanche, l'état de symétrie Δ_1 n'est pas présent dans une grande gamme d'énergie autour de E_F et par conséquent il n'est pas exclu qu'un état de surface de cette symétrie existe autour du point $\bar{\Gamma}$ comme nous le constaterons plus tard [3].

représentation	fonctions de base	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Δ_1 (axes de symétrie sur la figure II.7).	$1, z, z^2$	1	1	1	1	1
Δ_2	$x^2 - y^2$	1	1	-1	1	-1
Δ'_2	xy	1	1	-1	-1	1
Δ'_1	$xy(x^2 - y^2)$	1	1	1	-1	-1
Δ_5	$x, y; zx, zy$	2	-2	0	0	0

Tableau II.1 – Table de caractère pour le groupe (C_{4v}) d'un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ le long de l'axe $\Delta = \frac{2\pi}{a}(00x)$

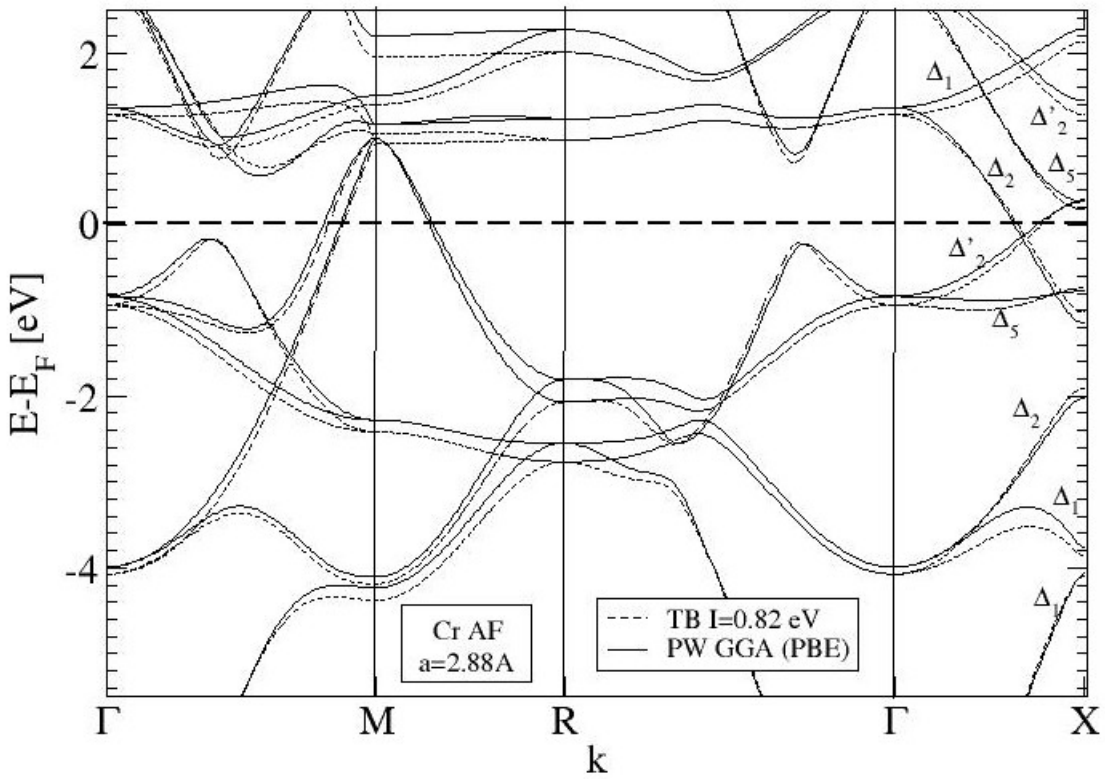

Figure II.4 – Structure de bandes du chrome bcc antiferromagnétique par un calcul *ab initio* et liaisons fortes (axes de symétrie sur la figure II.7).

1.2 Onde de densité de spin (SDW)

En réalité, le magnétisme du chrome est plus complexe et il est bien connu que la véritable structure magnétique du chrome peut être décrite par une onde de densité de spin (SDW : Spin Density Wave) se propageant le long des axes du cube [4]. Les spins restent colinéaires (longitudinalement ou transversalement au vecteur d'onde selon la température). Le vecteur d'onde **q** de cette SDW est proche de $\frac{2\pi}{a}(000.95)$ ce qui correspond à une période de 20a. [5] [6]. En "pratique", il faut utiliser de très grandes super-mailles pour décrire ce système.

Le moment magnétique initial est donc modulé spatialement et est pris sous la forme $M(z) = M_0 \times cos(qz)$. Après itération, le profil est modifié mais reste de période identique comme illustré sur la figure II.6.

Dans une onde de spin il existe des sites à fort moment magnétique et des sites à faible moment (voire strictement nul selon la période exacte de l'onde). Le moment total en revanche est toujours nul en volume. On verra que ce n'est plus le cas lorsqu'il y a une surface.

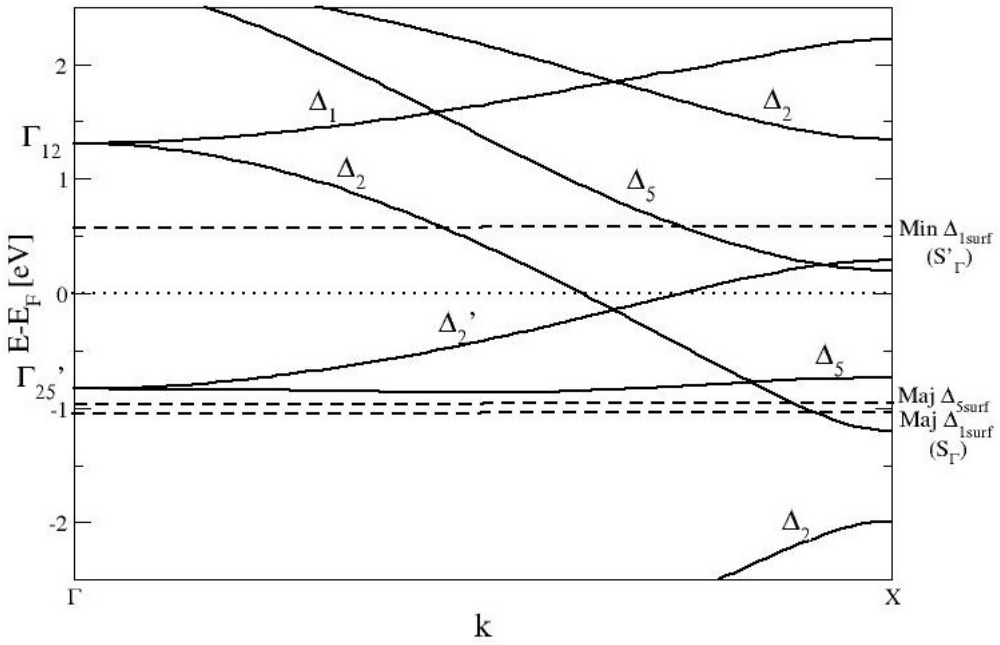

Figure II.5 – Structure de bandes du chrome bcc antiferromagnétique le long de la directionΓX.

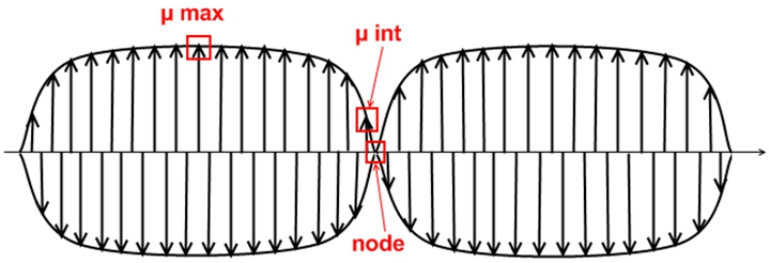

Figure II.6 – Onde de densité de spin.

2 États électroniques d'un système semi-infini

2.1 États électroniques de volume "adaptés à la surface"

Les états électroniques d'un solide cristallin tridimensionnel peuvent être décrits du fait du théorème de Bloch par une structure de bandes où les énergies propres sont représentées dans la première zone de Brillouin. Lorsqu'on s'intéresse à la structure électronique de surface il est alors pratique d'utiliser une représentation adaptée à la surface. On distingue ainsi les vecteurs d'ondes parallèles $\mathbf{k}_{\parallel}$ au plan de surface et ceux perpendiculaires $\mathbf{k}_{\perp}$. On représente alors la structure de bandes le long d'un chemin pour les $\mathbf{k}_{\parallel}$ dans une zone de Brillouin de surface : toutes les valeurs propres de même $\mathbf{k}_{\parallel}$ mais de $\mathbf{k}_{\perp}$ différent forment un continuum d'états électroniques pouvant éventuellement présenter des pseudo gaps. Cette structure de bandes

adaptée à la surface s'appelle en général structure de bandes projetée. Dans le cas d'une surface (001) d'un cristal cubique, la construction est immédiate. La zone de Brillouin de surface est carrée et il suffit pour un k_x et k_y fixés dans cette zone de Brillouin $2D$ de faire reporter toutes les énergies propres $E(k_x, k_y, k_z)$ pour k_z variant de $-\pi/a$ à $+\pi/a$.

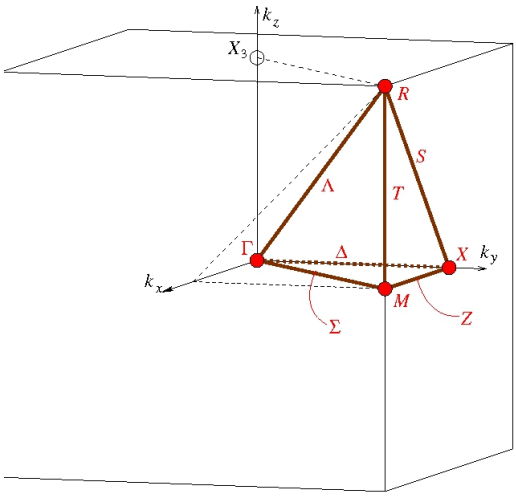

Figure II.7 – Première zone de Brillouin d'un cristal cubique centré, avec les directions caractéristiques. Le plan adapté à la surface est (ΓXM).

Nous avons représenté sur la figure II.8 la structure de bande projetée du chrome AF obtenue en *ab initio* et par la méthode des liaisons fortes. Nous pouvons remarquer sur ces deux figures la présence de pseudo-gaps, en particulier autour du point M. Ce sont dans ces pseudo gaps que nous retrouverons essentiellement les états de surface. Remarquons qu'il y a quelques disparités entre les deux structures de bandes : le pseudo-gap aux alentours de 1 eV au point M est fermé en TB alors qu'il est ouvert en *ab initio*.

2.2 États de surface localisés

A la surface, le potentiel cristallin $V(x, y, z)$ s'estompe et tend progressivement vers une constante (niveau du vide) lorsqu'on s'éloigne de la surface pour les z croissants (par convention $z > 0$ en dehors du cristal). La figure II.9 illustre le comportement du potentiel à la surface. Il est possible d'extraire de cette figure le travail de sortie qui est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Nous en avons déduit le travail de sortie du chrome avec la méthode *ab initio* : il est de 3.18 eV. Cette valeur est inférieure à la valeur expérimentale de 4.46eV [7] [8], mais la tendance est générale (il en va de même pour la surface de Fe(001) dont le travail de sortie calculé est à 3.8 eV).

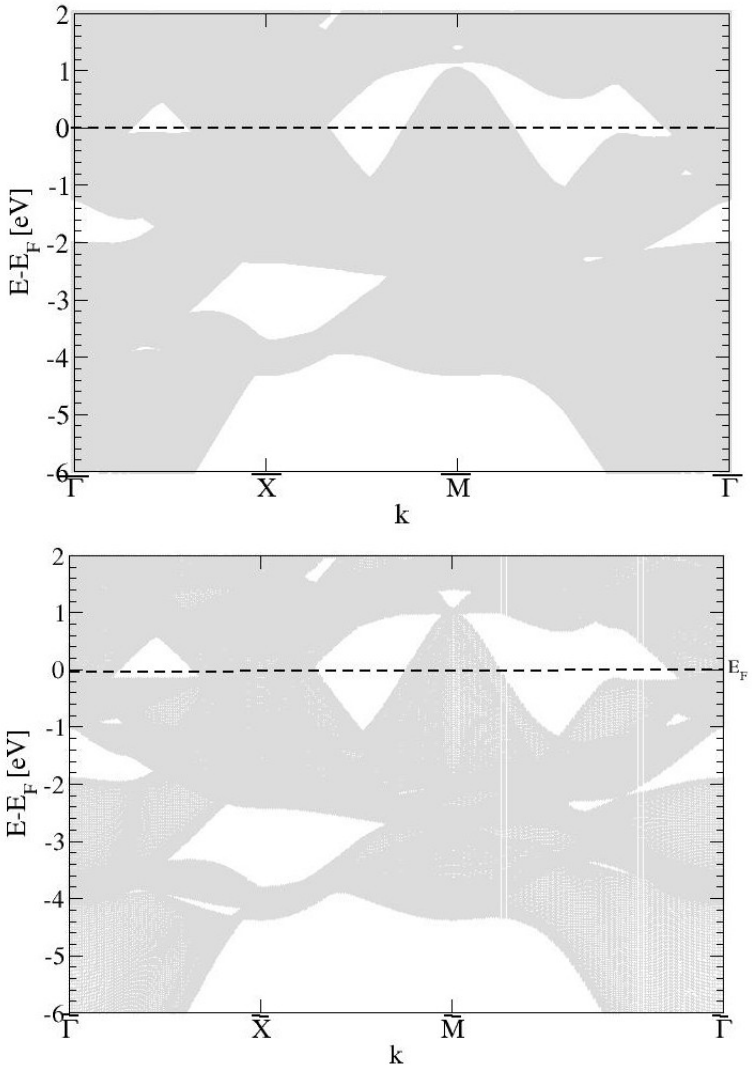

Figure II.8 – Comparaison du continuum de bandes du chrome volumique obtenu en *ab initio* (haut) et par la méthode de liaisons fortes (bas). Les deux structures de bandes sont similaires, et les spins ↑ et ↓ sont équivalents.

La présence d'une surface engendre en général l'apparition d'un nouveau type d'états électroniques dont les fonctions d'ondes sont localisées à la surface et décroissent exponentiellement dans le volume. Ce sont des états de surface. Lorsque ces états ont une composante non nulle en volume on les appelle états résonnants. Ces états peuvent être décrits comme des solutions électroniques avec un k_z complexe telles que la fonction d'onde décroisse exponentiellement lorsqu'on pénètre dans le cristal.

En général les "vrais" états de surface apparaissent dans les pseudo-gaps du continuum des états de volume. Ils sont alors facilement détectables dans la structure de bandes de surface qui

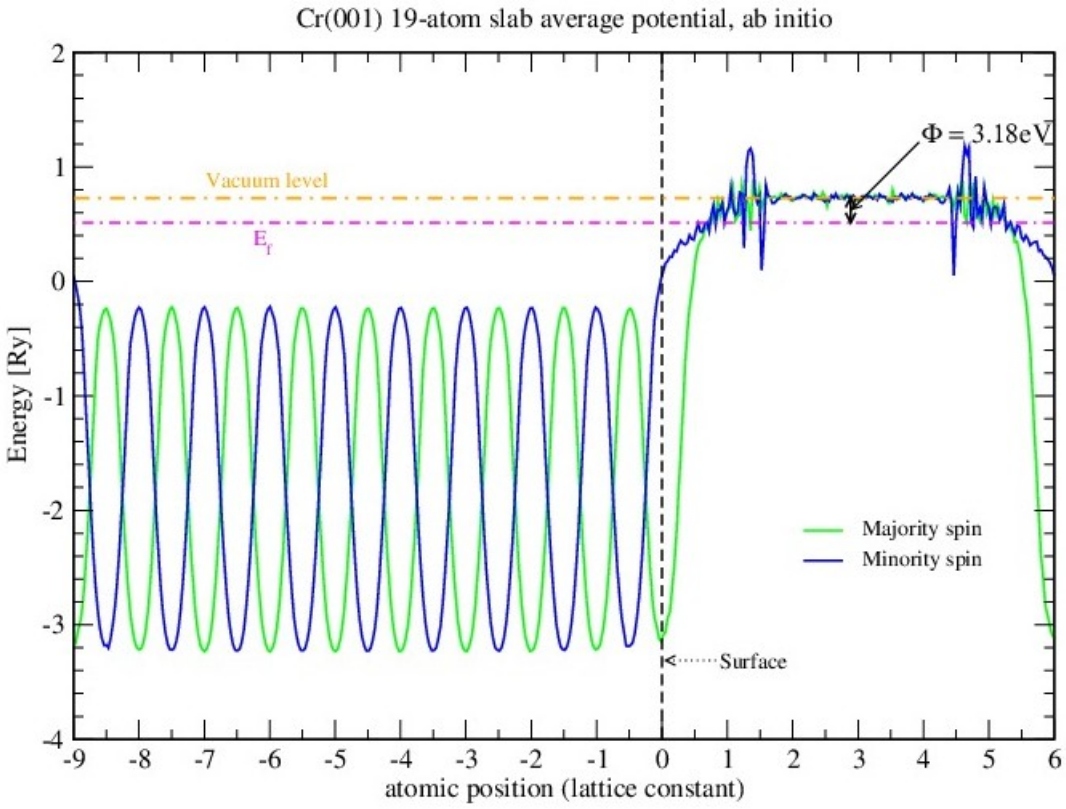

Figure II.9 – Potentiel ionique $V(z)$ pour la surface de chrome, *ab initio*. $V(z)$ est obtenu en traçant le potentiel $V(x, y, z)$ le long de l'axe z à une position (x_0, y_0) donnée. Nous pouvons observer la décroissance évanescente du potentiel dans le vide. En positionnant le niveau de Fermi, on peut en déduire le travail de sortie du chrome.

est obtenue par un calcul sur un slab d'épaisseur finie mais suffisamment grande pour reproduire le comportement volumique au milieu du slab (nous reviendrons sur la méthode du slab un peu plus loin). Sur la figure II.10 nous avons représenté sur un même graphique la structure de bandes volumique projetée et la structure de bandes d'un slab. On voit clairement apparaître les états de surface dans les pseudo-gaps.

En réalité, il peut également exister des états de surface en dehors des pseudo-gaps à l'intérieur du continuum des états de volume. Ce cas de figure peut se présenter lorsque l'état de surface possède une symétrie différente des états de volume dans une gamme d'énergie donnée. On peut parler de pseudo-gaps de symétrie donnée. Nous verrons qu'il existe effectivement un état de ce type pour le chrome (001). Nous procéderons à une étude détaillée des états de surface ou résonnants de la surface Cr(001) ultérieurement.

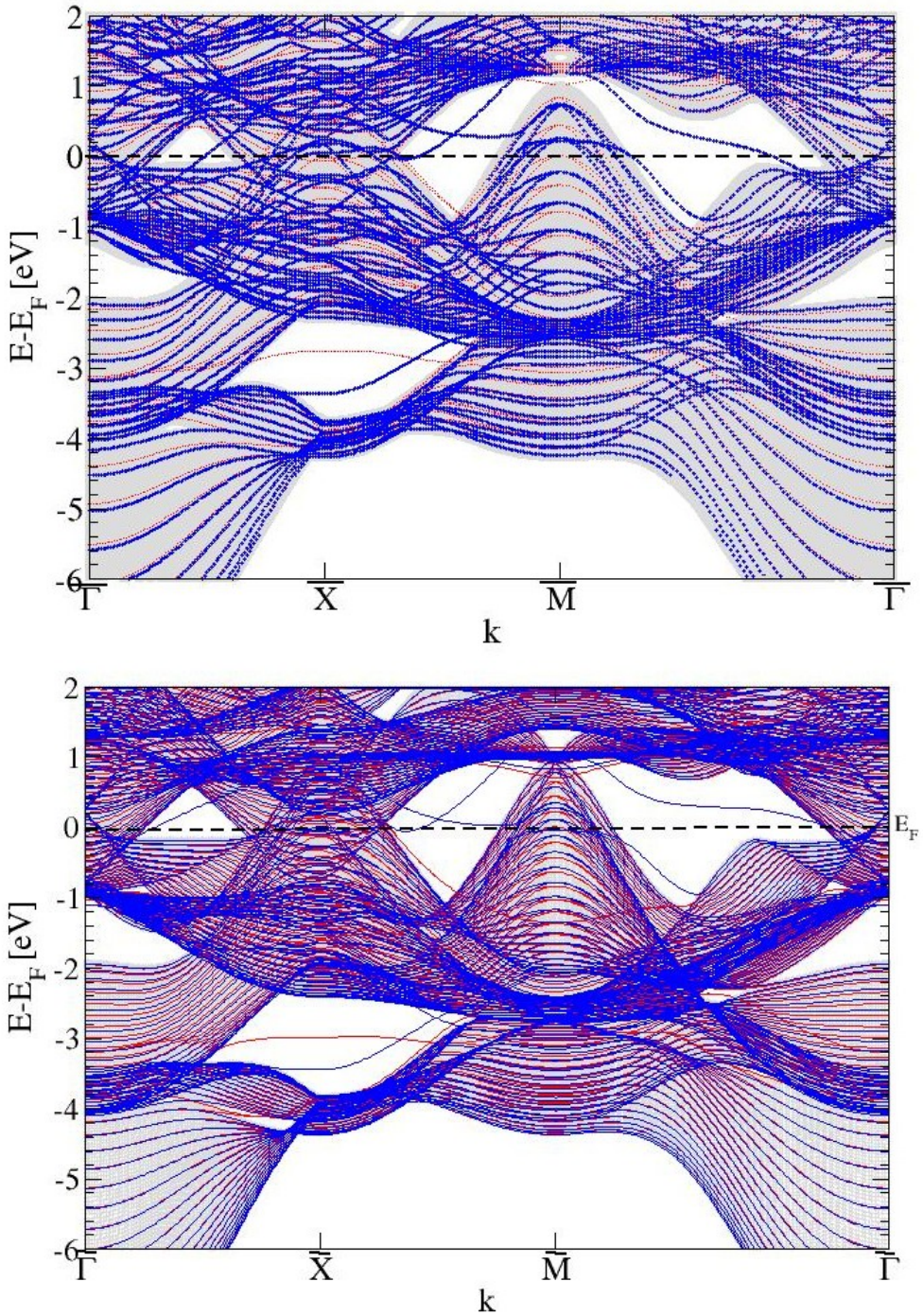

Figure II.10 – Structure de bandes d'un "slab" de chrome de N couches orienté dans selon la direction (001). Haut : Calcul *ab initio* avec $N = 21$ couches. Bas : Calcul liaisons fortes avec $N = 41$ couches. Les courbes en bleu sont celles de spin majoritaire (up) et en rouge celles de spin minoritaire (down). En grisé nous avons représenté le continuum des états électroniques de volume.

2.3 Surface (001 du Chrome)

2.3.1 Méthode du slab

Un slab est constitué d'un empilement fini de couches monoatomiques dans la direction perpendiculaire à la surface considérée. La périodicité dans le plan de surface permet d'appliquer le théorème de Bloch et de définir un zone de Brillouin de surface telle que les les vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ aient uniquement une composante $\mathbf{k}_{\parallel}$, la composante $k_z = k_{\perp}$ étant nulle. Le nombre de couches est déterminé de telle manière à avoir un comportement volumique du matériau au centre du slab. Il doit être aussi suffisamment épais pour que les deux surfaces ainsi formées ne soient pas en interaction. En outre, lorsqu'on utilise une méthode basée sur un développement en ondes planes, la périodicité imposée dans la direction perpendiculaire à la surface (axe z) nécessite de répéter périodiquement les slabs. La distance entre les slabs doit être suffisamment grande pour qu'ils n'interagissent pas entre eux.

Cette méthode est particulièrement adaptée aux calculs de structure électronique des surfaces et nous l'avons utilisée systématiquement.

2.3.2 Magnétisme par couche atomique

Du fait de sa structure antiferromagnétique le chrome a une aimantation nulle même si chaque atome possède un moment magnétique. Toutefois, la brisure de symétrie engendrée par la surface autorise l'apparition d'une aimantation non compensée. C'est le cas notamment de la surface (001) du chrome, qui présente une structure magnétique alternée d'une couche atomique à l'autre. La surface (110), quant à elle, est un tant soit peu différente, car une même couche atomique est composée de deux atomes de spins opposés, chaque couche reste donc globalement non magnétique.

En étudiant le moment magnétique par couche atomique pour la surface Cr(001) AF, nous avons pu constater, pour des slabs d'une taille de 19 couches atomiques en *ab initio* et 20 couches atomiques en liaisons fortes, que le moment magnétique de surface est exacerbé, avec une valeur d'environ $|3.2|\mu_B$, qui décroît rapidement vers la valeur volumique de $|1.1]\mu_B$ [9]. Ce moment exacerbé est dû au fait que la surface Cr(001) est de faible coordination. L'augmentation du magnétisme apporte une stabilisation de la surface. Le moment magnétique de surface n'étant pas compensé par la couche inférieure adjacente, la sous-couche de surface possède un moment magnétique opposé d'environ -1.72μ_B. La somme des moments magnétiques des quatre premières couches du slab donne un moment magnétique net de 1.35μ_B. Il en va de même avec les résultats en liaisons fortes, bien que les valeurs soient légèrement plus grandes en valeur

absolue. Le moment net est toutefois comparable.

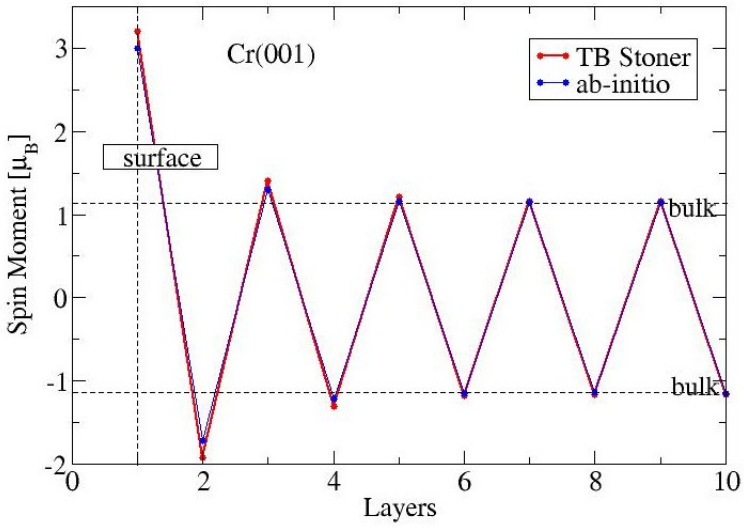

Figure II.11 – Moment magnétique atomique en fonction de la couche atomique considérée pour la surface Cr(001) en *ab initio* et en liaisons fortes.

2.3.3 Antiferromagnétisme ou Onde de densité de spin ?

Toute notre étude présente le chrome antiferromagnétique plutôt que possédant une onde de densité de spin.

Nous avons effectué ce choix pour deux raisons essentielles : premièrement, alors qu'expérimentalement l'onde de densité de spin est l'état le plus stable, les calculs prédisent le minimum énergétique au cas AF [6].

Deuxièmement il a été montré par Romain Soulairol [10] que l'état le plus stable d'une onde de densité de spin en présence d'une surface (001) est assez naturellement obtenu pour une onde se propageant perpendiculairement à la surface et avec un maximum d'amplitude du moment à la surface (la solution avec un nœud à la surface n'est pas stable). Le moment magnétique obtenu est alors très proche de celui du cas antiferromagnétique.

C'est pourquoi, bien que le chrome antiferromagnétique ne soit pas représentatif de la réalité, nous l'utilisons tout de même, pour la simplicité de mise en œuvre numérique, sa stabilité énergétique en *ab initio*, et surtout par le fait que nous nous intéressons au transport à travers cette surface et que nous n'attendons pas d'effet importants sur les propriétés de transport induits par l'onde de densité de spin.

Par ailleurs, le moment de surface, ainsi que le états de surface issus des calculs sont les mêmes tant pour le cas antiferromagnétique et l'onde de densité de spin, ce qui nous conforte

encore dans l'utilisation du chrome antiferromagnétique.

2.3.4 Structure de bande de la surface Cr(001)

E(k)

La structure de bande d'un slab offre une description détaillée de l'état quantique du système : elle reflète la dispersion du volume à travers la structure de bande projetée des états de volume avec l'ouverture de pseudo gaps dans certaines régions ainsi que la présence d'états de surface.

Sur les figures II.12, nous présentons la structure de bandes d'un slab de respectivement 21 (41) atomes en *ab initio* (TB).

La première chose à remarquer est que les deux méthodes donnent des résultats très proches, ce qui valide le modèle de liaisons fortes pour décrire la structure électronique de surface. Il est notamment important de souligner que la position des états de surface étant très sensible à la variation du potentiel à la surface, elle est donc bien décrite par notre modèle. Cette variation est prise en compte d'une part par le terme de neutralité locale qui par un décalage des termes diagonaux du Hamiltonien évite les transferts de charge entre sites atomiques et d'autre part par le terme de Stoner qui gère le décalage d'échange entre les bandes up et down sur chaque site. La bonne description de la position et de la dispersion des états de surface atteste de la validité de notre approche.

Nous avons par ailleurs indiqué les états les plus évidents par une notation S_α. De prime abord, nous pouvons constater que les états de surface présents sur ces structures de bande sont essentiellement de spin majoritaire ($\uparrow$) : ce sont les états signalés S_1, $\cdots$,S_4, S_Γ. Seuls les états S_5, S_6 et S'_Γ situés respectivement aux alentours des points $\bar{X}$ et $\bar{\Gamma}$ sont de caractère minoritaire ($\downarrow$). Les états qui contribuent majoritairement à la densité d'états de surface sont peu dispersés, et sont notés S_1, S'_1, S'_2, et S'_Γ.

La nature des orbitales participant aux états de surface a une influence sur leur comportement physique : par exemple, un état de surface de symétrie d sera plus sensible au magnétisme de surface qu'un état de type s ou p. D'autre part la décroissance des fonctions d'onde dans le vide dépend aussi de la nature de l'orbitale considérée. Cela est très important, car de leur décroissance dépend la capacité d'un STM à les détecter. Par exemple, les orbitales de type d décroissent plus vite que des orbitales de type s ou p.

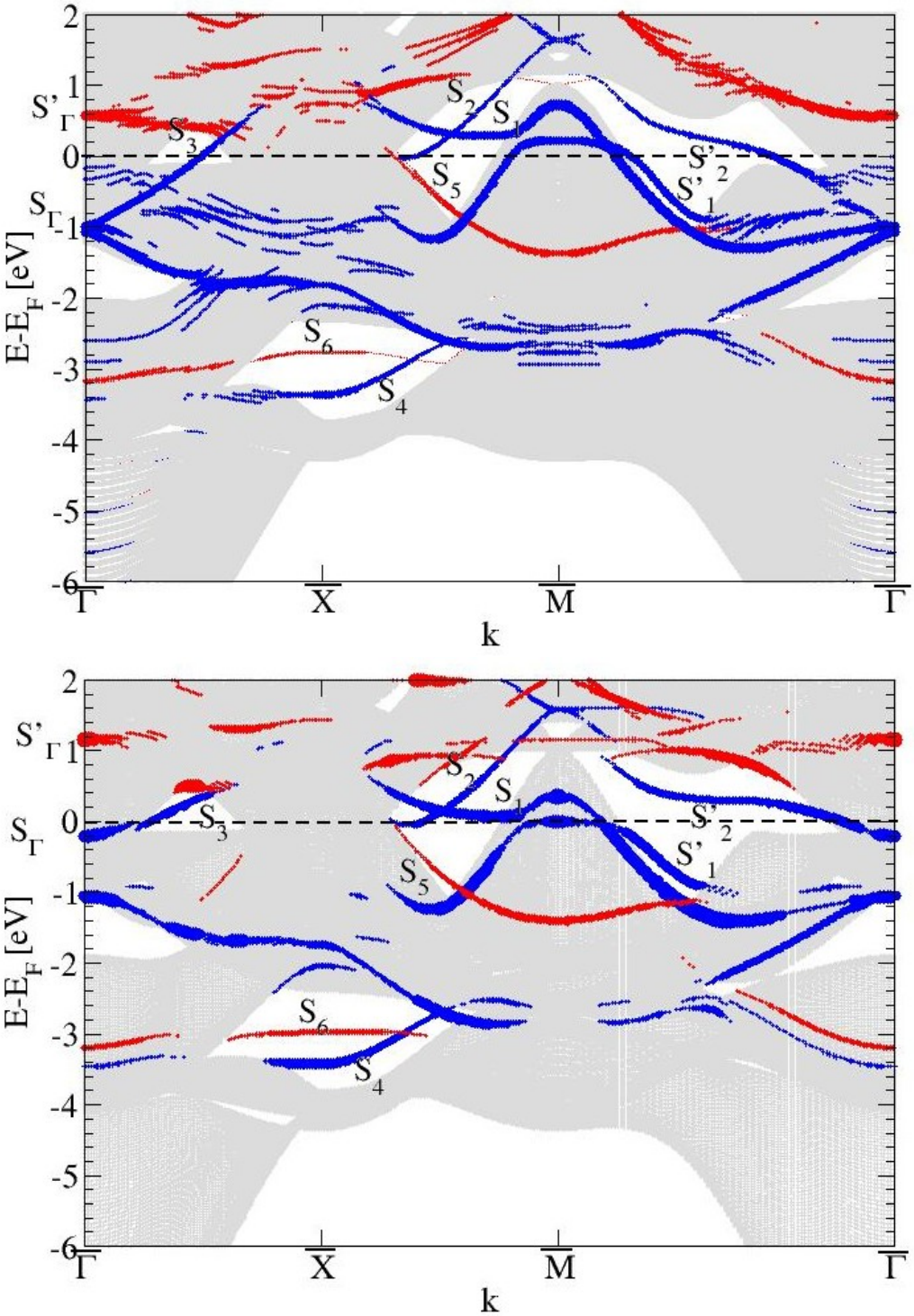

Figure II.12 – Structure de bandes majoritaire (bleu) et minoritaire (rouge) en *ab initio* (haut) et liaisons fortes (bas) de la surface Cr(001).

Caractérisation des états de surface

Comme indiqué précédemment, il est important de caractériser la symétrie et la nature orbitalaire (s, p, d) des états de surface. Pour ce faire, nous avons calculé le poids des fonctions propres sur les orbitales atomiques du site de surface. En représentant par des disques proportionnels au poids de la fonction d'onde sur l'orbitale au nombre donné, nous avons pu déterminer ces symétries. Ceci sera très utile pour analyser la décroissance de la densité d'états électroniques dans le vide dont l'intérêt est essentiel pour l'interprétation des images STM des surfaces de chrome. En effet, les états qui vont contribuer au transport électronique sont justement les états électroniques de surface, proches du niveau de Fermi, qui sont accessibles en tension.

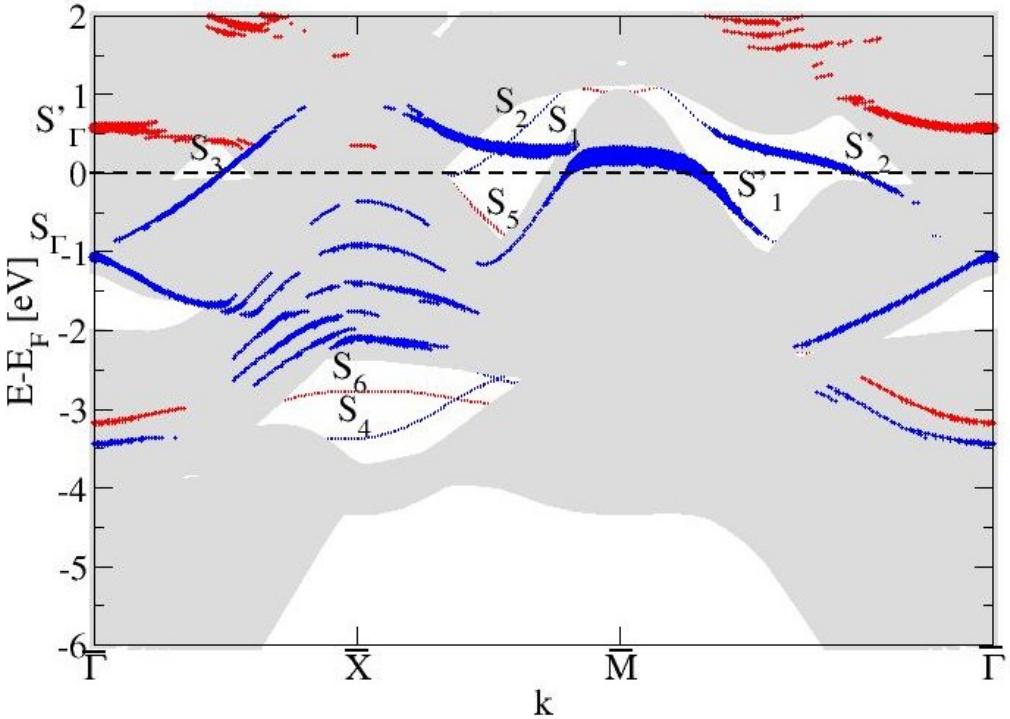

Figure II.13 – États de surface majoritaires (bleu) et minoritaire (rouge) de caractère d_z^2, *ab initio*

On peut constater grâce à la figure II.13 que les états peu dispersifs S_1, S_1', S_2', et S_Γ' sont essentiellement de caractère d_z^2 (symétrie Δ_1). Nous pouvons voir que comparativement aux états S_4 ou S_6, ces poids sont très importants. Ces états contribuent, comme nous l'avons dit auparavant, fortement à la densité d'états de surface du Cr(001). Des états de type p existent néanmoins : ce sont les états notés S_Γ', autour du point Γ, et de spin minoritaire, avec un caractère p_z couplé à la composante d_z^2 (et s). Le tableau II.2 récapitule le caractère principal

des différents états de surface.

S_1	S'_1	S_2	S'_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_Γ	S'_Γ
d_{z^2}	d_{z^2}	d_{xz} p_x	d_{z^2}	d_{xz} p_z s	$d_{x^2-y^2}$ s	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$ s	d_{xy} d_{xz}	d_{z^2} p_z s

Tableau II.2 – Caractère des différents états de surface.

Différences notables entre les méthodes *ab initio* et TB

Bien que les deux méthodes conduisent à des résultats très proches, des différences subsistent. Prenons l'exemple de l'état S_1, qui touche pratiquement l'énergie de Fermi avec la méthode des liaisons fortes, alors qu'il est situé à 0.3eV au dessus du niveau de Fermi en *ab initio*. Cette différence est principalement due à la valeur du moment magnétique de surface, qui est légèrement plus grande en TB qu'en *ab initio* ($3.2\mu_B$ contre $3\mu_B$). Comme cet état est essentiellement à caractère d_z^2, sa position est directement proportionnelle au moment magnétique.

Par ailleurs, les états S'_Γ et S_3 sont plus haut d'à peu près 0.5eV dans le modèle liaisons fortes. Ces états dont le caractère p est important sont moins influencés par le magnétisme. On ne peut donc pas expliquer cette différence notable par un effet purement lié au magnétisme. Nous l'attribuons plutôt à une description incorrecte des orbitales de type p dans le modèle des liaisons fortes. En effet, comme nous obtenons les paramètres de calcul du chrome en ajustant la structure de bande non-magnétique du chrome volumique à celle obtenue en *ab initio*, méthode pour laquelle les états de type p sont hauts en énergie par rapport au niveau de Fermi du matériau, l'ajustement est difficile en s'imposant une base d'orbitales minimale.

2.3.5 Densité de population des états de surface

Nous avons précédemment montré les états de surface prédominants de la surface de chrome Cr(001). Afin de montrer que ce sont effectivement des états de surface, nous pouvons calculer la densité de probabilité de présence des électrons en calculant le carré des fonctions d'onde correspondant à chaque orbitale.

$$R_{k,\sigma}(z) = \int_{S_z} |\Psi^n_{k,\sigma}(x,y,z)|^2 dxdy \tag{II.1}$$

Cette étude n'est possible qu'en *ab initio*, puisqu'en liaisons fortes nous n'avons pas accès à la fonction d'onde.

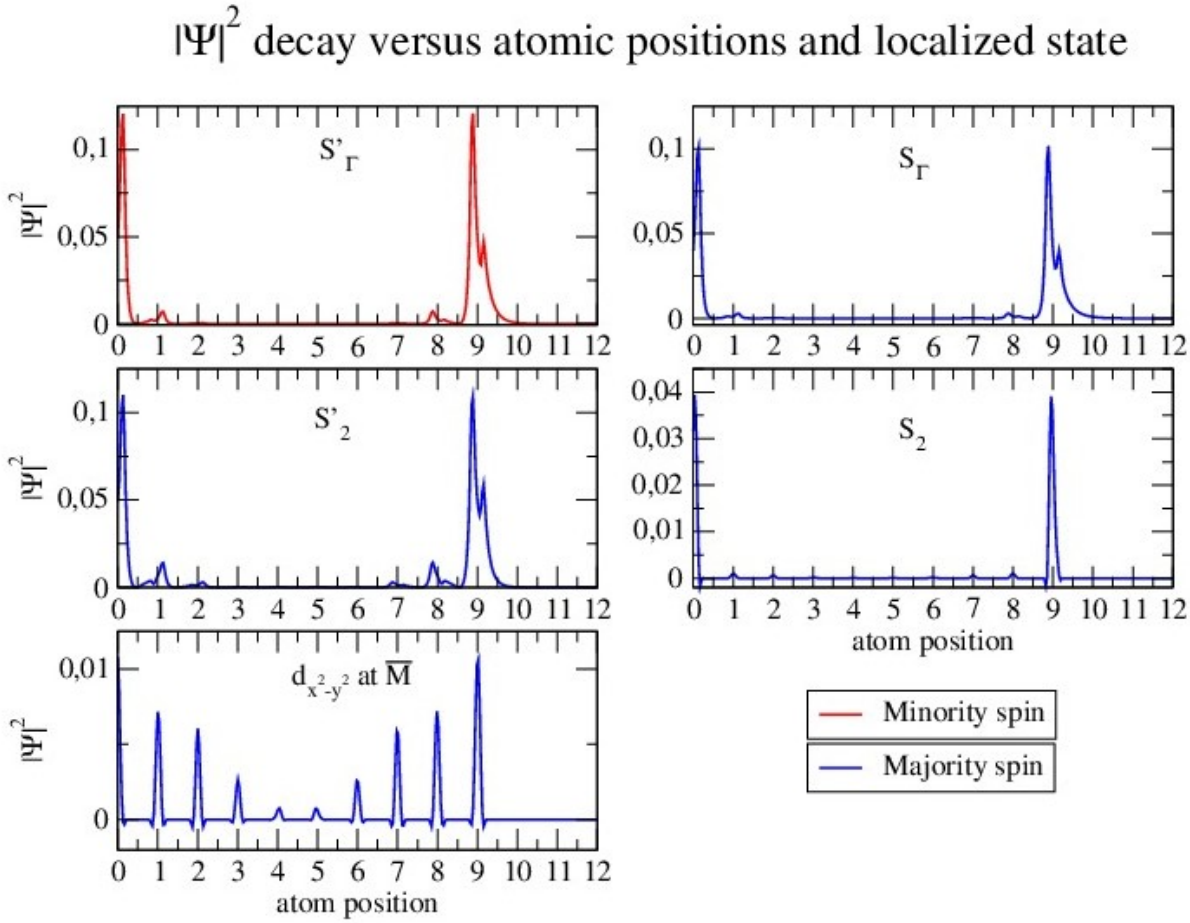

Figure II.14 – Décroissance des fonctions d'onde orbitalaires pour différents états de surface ou résonnants.

La figure II.14 représente une seconde manière de vérifier le caractère localisé des états de surface ou résonnants. On peut voir sur chacune de ces courbes la décroissance évanescente des fonctions d'ondes dans le vide au-delà de la surface, et l'oscillation amortie dans le chrome.

Le premier état, signalisé S'_Γ correspond à l'état $p_z + d_{z^2}$ signalé dans le tableau II.2, et ainsi de suite.

Il est intéressant de remarquer le mélange des états $p_z + d_{z^2}$ qui montre une sorte de double pic en surface. Ce double pic est dû au mélange des fonctions d'ondes orbitalaires utilisées dans le pseudopotentiel du chrome. La figure II.15 décrit la partie radiale de ces orbitales.

Il suffit d'ailleurs d'un poids très faible sur chacune des orbitales pour observer l'apparition ou la disparition du double pic.

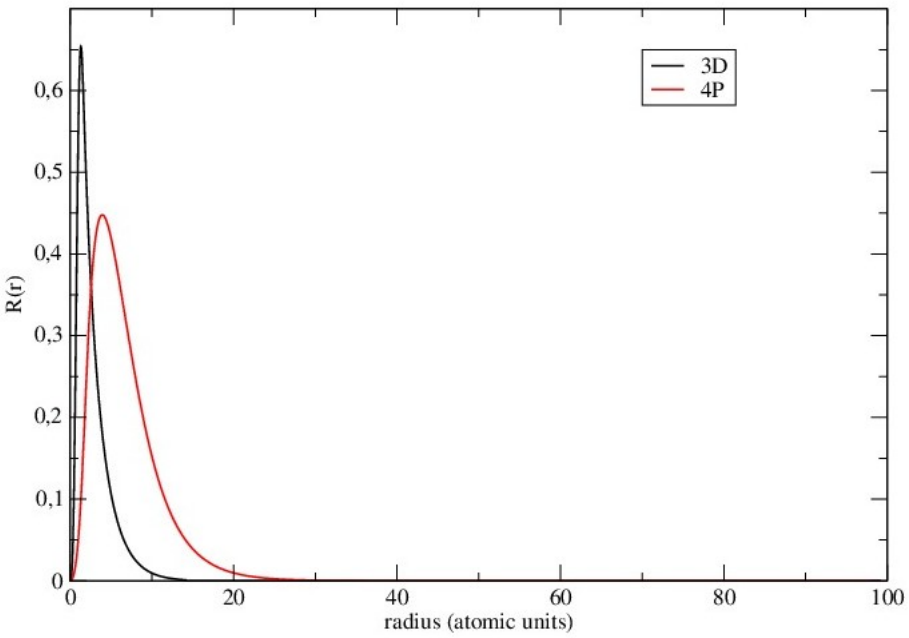

Figure II.15 – Partie radiale $R(r)$ des orbitales $3d$ et $4p$ utilisées dans le pseudopotentiel du chrome, *ab initio*.

2.3.6 Densité d'états à la surface du chrome (001)

Densité d'états en volume

Intéressons-nous d'abord à la densité d'états volumique du chrome bcc AF. La figure II.16 montre une densité d'états caractéristique des matériaux bcc, avec un pseudo-gap aux alentours du niveau de Fermi. Le magnétisme a un effet relativement faible sur la DOS [11]. On peut toutefois remarquer le pic à 0.2eV au-dessous du niveau de Fermi pour la DOS ↑ qui a pour origine l'ouverture de gap discutée précédemment et qui stabilise la solution AF.

Après décomposition de la DOS en différentes contributions des orbitales, nous avons montré que ce pic est issu de l'état t_{2g}, soit des orbitales de symétrie d_{xy},d_{xy} et d_{xz}. Nous pouvons aussi constater que les deux méthodes (*ab initio* et liaisons fortes) utilisées fournissent des résultats très similaires.

Densité d'états projetée à la surface du chrome (001)

Avant d'étudier le cas de la surface Cr(001) antiferromagnétique, commençons par le cas non magnétique. En effet, on vient de voir qu'en volume l'effet du magnétisme sur la densité

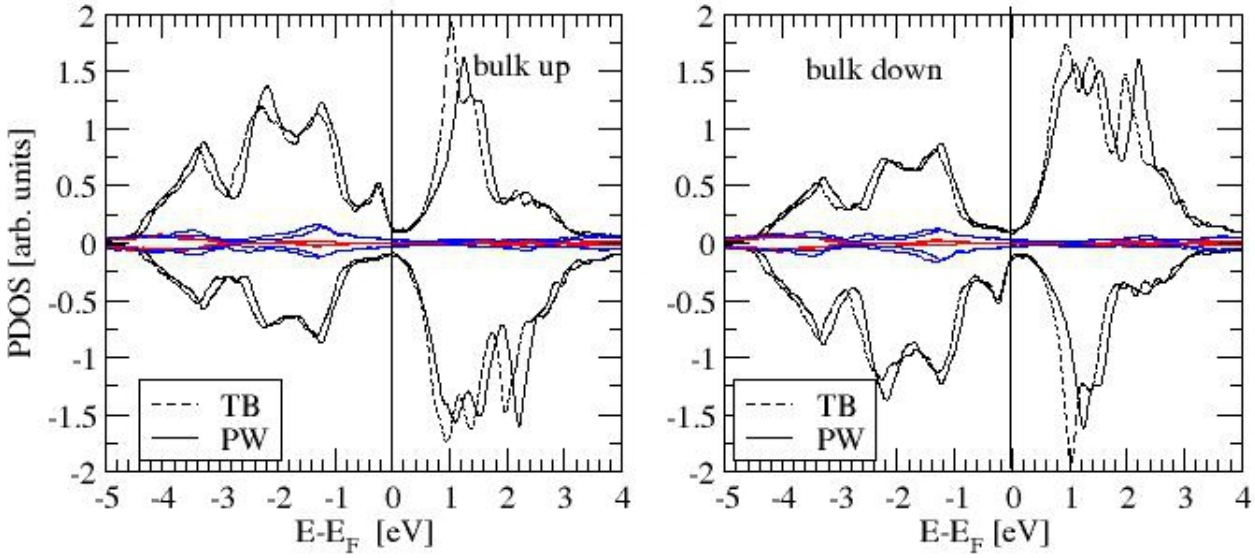

Figure II.16 – DOS du chrome bcc, ↑ et ↓, projetée sur chaque atome de la cellule initiale.

d'états est relativement modéré, il est donc justifié de commencer par un calcul d'une surface de chrome non magnétique. Sur la figure II.17, le point le plus frappant est la présence d'un pic très marqué apparaîssant au niveau de Fermi en plein dans le pseudo gap du volume. On note également la présence d'un deuxième pic très marqué 1eV au-dessus du niveau de Fermi. Une analyse du caractère des orbitales montre qu'on peut attribuer ce pic essentiellement à l'orbitale d_{z^2}. La présence du pic au niveau de Fermi (qui en revanche possède un faible caractère d_{z^2}) est une indication forte d'une possible instabilité de cette surface. Ce phénomène est bien connu pour le tungstène et le molybdène qui sont dans la même colonne (et donc même remplissage) dont les surfaces (001) reconstruisent. La surface de chrome (001) ne reconstruit pas mais va développer un fort moment magnétique en surface. En effet la densité d'états au niveau de Fermi étant de l'ordre de 1.5 (état/eV spin) et son paramètre de Stoner de 0.82eV [12], le critère de Stoner est clairement vérifié ($1.5 \times 0.82 = 1.23 > 1$)

DOS

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent (I), la définition de la densité d'états projetée est assez naturelle en liaisons fortes. Il suffit de projeter la DOS sur la base des orbitales localisées dans laquelle le Hamiltonien est exprimé. En *ab initio* utilisant une base d'ondes planes c'est un peu plus compliqué. Il faut projeter les fonctions de Bloch sur la base des orbitales pseudo-atomiques obtenues durant la génération du pseupotentiel. La base n'étant

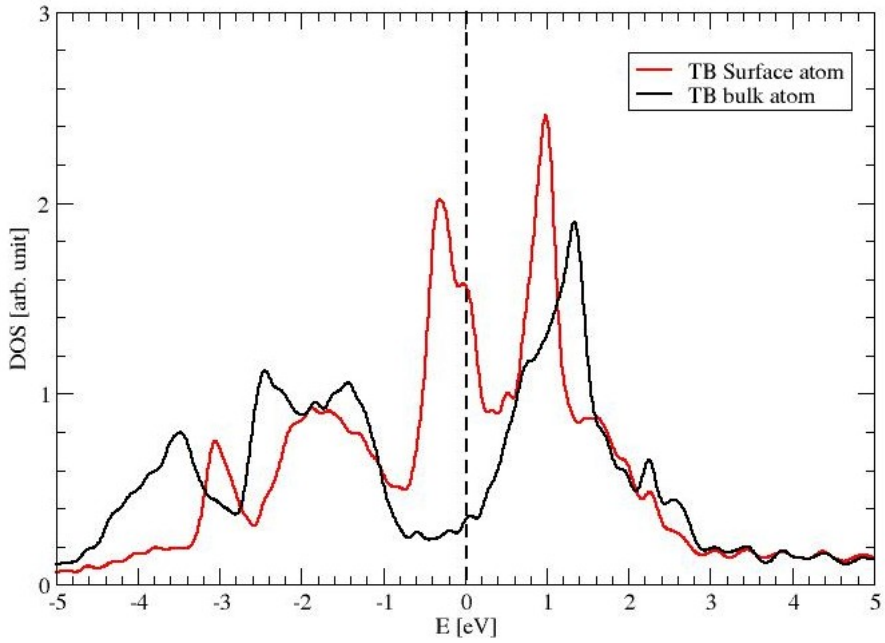

Figure II.17 – Densité d'états totale projetée (par spin) sur l'atome de surface (001) du chrome non magnétique par la méthode des liaisons fortes.

pas complète son degré de complétion est évalué par un paramètre qui mesure la capacité de la base pseudo-atomique à représenter les états propres du Hamiltonien dans une certaines gamme d'énergie. Sur la figure II.18 nous présentons les densités d'états projetées sur les orbitales de l'atome de surface obtenues en liaisons fortes et en *ab initio*.

L'accord entre les deux méthodes est bon. Le point le plus marquant est d'une part la faible densité d'états au niveau de Fermi et d'autre part que les états d majoritaires sont quasi remplis alors que les minoritaires sont quasi vides du fait du fort splitting d'échange. Ceci est particulièrement visible pour les états d_{xz}-d_{yz} et d_{xy}. En revanche, les DOS correspondantes aux orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ possèdent des pics au dessus du niveau de Fermi pour les états majoritaires et donc la bande n'est que partiellement remplie, ce qui est attendu puisque le magnétisme de surface bien que fort (supérieur à $3\mu_B$) n'est cependant pas saturé. Il apparaît également que les états de symétrie d_{z^2} sont les plus présents aux alentours du niveau de Fermi aussi bien pour les états majoritaires (S_1-S_1' et S_2') que minoritaires (S_Γ'). L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est aussi partiellement remplie. Ce remplissage, certes faible, nous a posé la question d'un effet Kondo de type orbitalaire [13] [14]. Outre l'orbitale d_{z^2}, p_z pour les états minoritaires semble également jouer un rôle dominant. On voit en effet clairement apparaître un pic dans la DOS à 0.6eV au dessus du niveau de Fermi au même endroit que celui observé pour l'orbitale d_{z^2}. Ce pic est attribué à l'état de surface S_Γ' de symétrie Δ_1 couplant les orbitales d_{z^2}, p_z et s (on

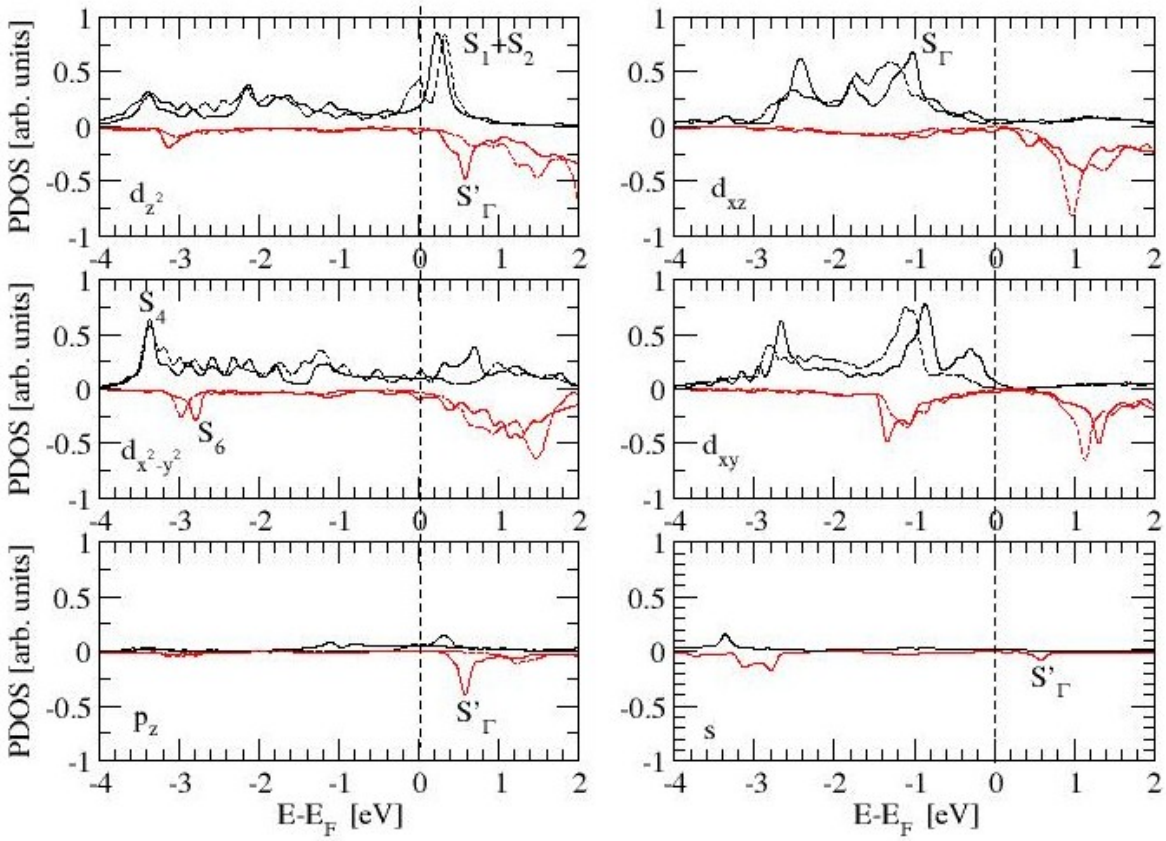

Figure II.18 – Densité d'états projetée majoritaire (noir) et minoritaire (rouge) sur les orbitales d'atomes de surface du Cr(001) antiferromagnétique. Les correspondances avec les états de surface ou résonnants S_* sont indiquées ce qui met en évidence la caractère de ces états.

observe également un petit pic dans la DOS s). Cette structure marquée dans la DOS p_z est très inhabituelle pour une orbitale de caractère p. Pour la mettre en évidence plus clairement nous avons représenté les DOS des orbitales d_{z^2} et p_z sur le même graphique (Fig. II.19).

Densité d'états locale dans le vide au dessus de la surface de chrome (001)

Dans le paragraphe précédent, nous avons analysé la projection de la densité d'états sur les différentes orbitales d'un atome de surface. La PDOS est certes une quantité intéressante mais elle n'est pas directement reliée à une grandeur physiquement mesurable. Le microscope à effet tunnel sonde les états électroniques dans le vide au-dessus de la surface. Dans le modèle simplifié de Tersoff et Hamann on montre même que la conductance différentielle [15] est proportionnelle à la densité d'états dans le vide (à une distance donnée par la position de la pointe). Plus

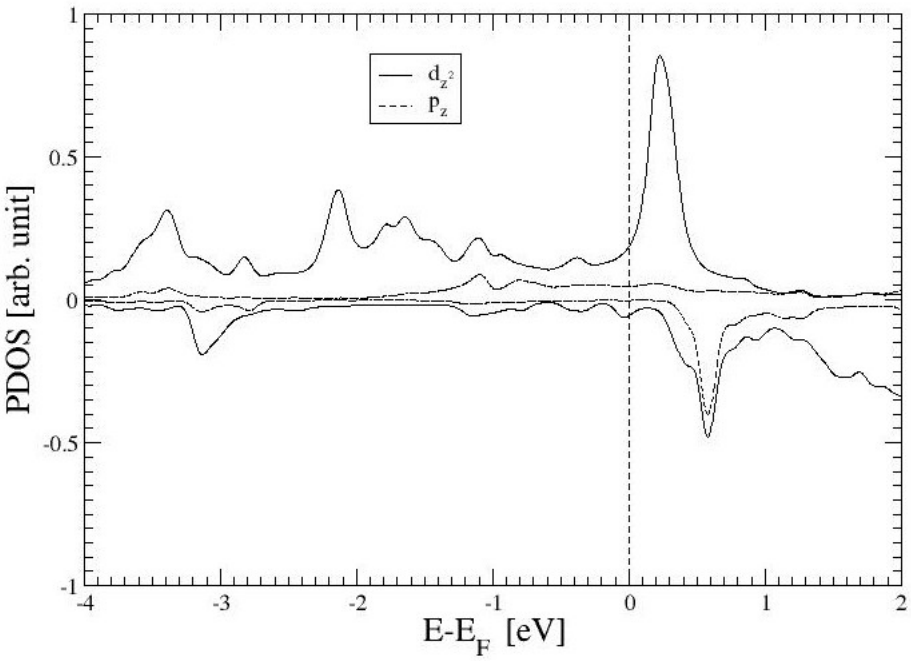

Figure II.19 – Densité d'états projetée sur les orbitales d_{z^2} et p_z de l'atome de surface du Cr(001) antiferromagnétique, *ab initio*.

précisément :

$$G = \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}U} \propto \sum_{\sigma} D_T^{\sigma} D_S^{\sigma}(R_T, E_F + eU) \tag{II.2}$$

où n_T^{σ} est la densité d'états de la pointe dépendant du spin mais supposée constante en énergie :

$$D_S^{\sigma}(R_T, E_F + eU) = \sum_j |\psi_{Sj}^{\sigma}(R_T)|^2 \delta(\epsilon_j - E_F - eU) \tag{II.3}$$

C'est la densité d'états (dépendant du spin) dans le vide à une position R_T correspondant à la pointe et pour une différence de potentiel U. Cette grandeur que nous notons densité d'états locale ou LDOS fournit donc une information directement reliée à l'imagerie obtenue par un microscope à effet tunnel en mode spectroscopique. Nous avons ainsi calculé la LDOS(z) pour plusieurs distances z au-dessus du centre d'un atome de surface allant de $z = 1$Å à $z = 6.3$Å, ce qui nous a permis d'observer l'évolution de cette quantité au fur et à mesure de son éloignement de la surface. De manière intéressante on observe que pour des distances proches de la surface (typiquement inférieure à 3.5Å), la LDOS ressemble fortement à la PDOS, en revanche pour des distances supérieures, la composante d_{z^2} disparaît (notamment le pic prononcé à 0.2eV au-dessus de E_F pour les états majoritaires) et seule la composante p_z subsiste.

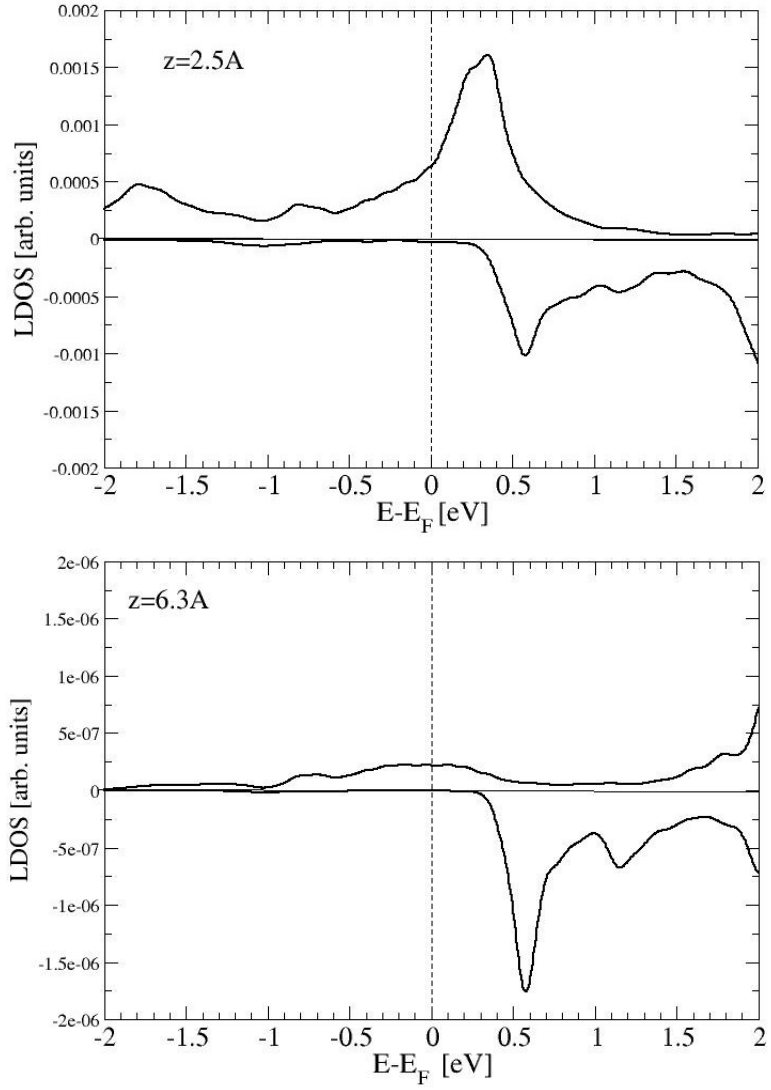

Figure II.20 – LDOS ↑ et ↓ à une distance $z = 2.5$Å (haut) et $z = 6.3$Å (bas) dans le vide au-dessus de l'atome de surface.

Pour illustrer cet effet, sur la figure II.20 nous avons montré une LDOS obtenue à deux distances distinctes : une à 2.5Å et l'autre à 2.6Å. On voit notamment très clairement le pic des états majoritaires disparaître pour les grandes distances. Nous avons essayé de quantifier cette tendance en ajustant aux différentes distances z la LDOS par une combinaison linéaire de la PDOS des orbitales d_{z^2} et p_z. Le résultat de cet ajustement est représenté sur la Fig. II.21.

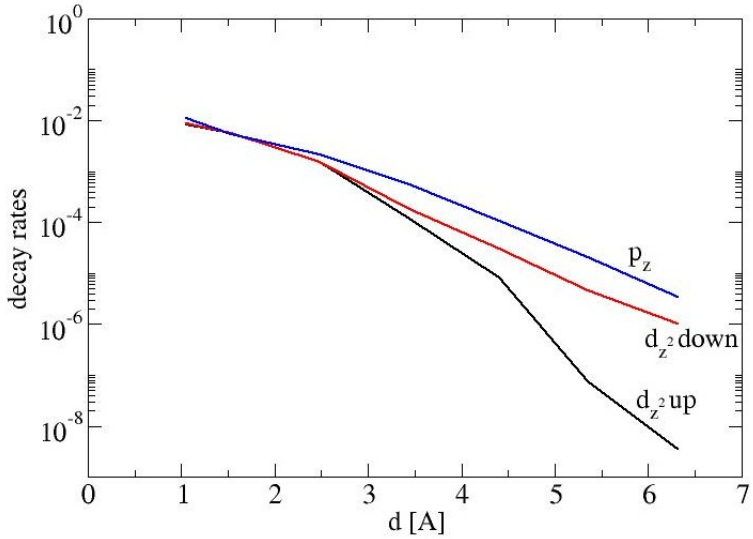

Figure II.21 – Décroissance des LDOS par orbitales prépondérantes : $d_{z^2} \uparrow$, $d_{z^2} \downarrow$ et p_z

2.3.7 Sensibilité vis-à-vis du moment magnétique de surface

Afin d'expliquer les disparités existantes entre la théorie et l'expérience, plus particulièrement l'existence d'un pic très étroit au niveau de Fermi en STS [16] (Fig. II.22), et qu'on ne trouve pas dans les calculs, deux arguments ont été avancés :

- Des effets électroniques complexes tels que la résonance Kondo orbitalaire dont nous avons parlé précédemment,
- La surestimation du moment magnétique de surface.

Il y a désormais de fortes indications [17] pointant en faveur d'un état de surface standard de symétrie essentiellement d_{z^2}. Nous avons donc procédé à une série de calculs DFT sur la surface Cr(001) en imposant le moment magnétique de surface. Après divers essais, nous avons arrêté nos calculs à un moment magnétique de surface de $1.75\mu_B$.

Sur la figure II.23, on peut voir que le pic de spin minoritaire aux distances 2.4Å et 5.1Å a été déplacé de 0.59eV à 0.14eV. De la LDOS à 2.4Å, on peut conclure que la bande de spin majoritaire (approximativement un caractère d_{z^2}) est décalée de la même énergie vers des énergies supérieures. On le voit moins sur la courbe à 5.1Å, du fait qu'à cette distance, la LDOS reflète essentiellement les orbitales de symétrie p, or celles-ci sont pour le canal majoritaire, peu couplées aux orbitales d.

Ces résultats sont en bon accord avec des expériences récentes de SP-STS [16] qui montrent que le contraste magnétique le plus large est obtenu à un voltage appliqué de 0.1eV, ce qui correspond à une position du pic dans le spectre $\frac{dI}{dU}$ sur une terrasse à couplage antiferromagnétique

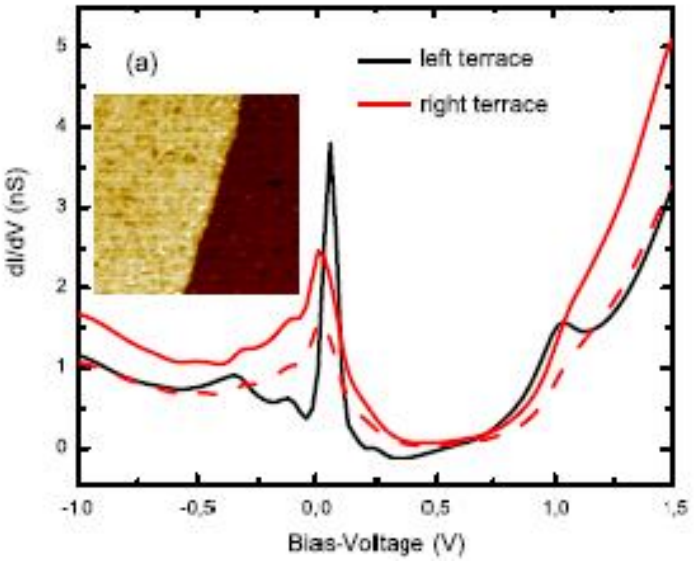

Figure II.22 – Pic STS étroit au niveau de Fermi à la surface du chrome 001.

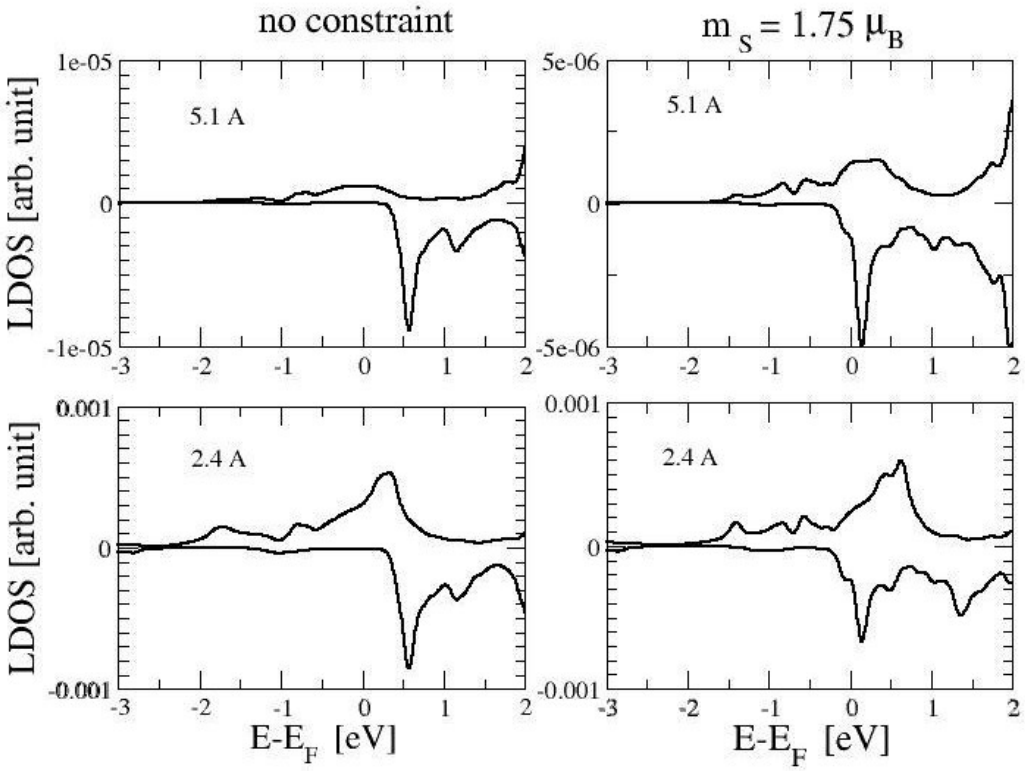

Figure II.23 – LDOS de surface à différentes distances avec à gauche : aucune contrainte sur le magnétisme ; à droite : un magnétisme de surface pénalisé à $1.75\mu_B$.

de la pointe et de la surface. Il a aussi été montré que le contraste magnétique dépend fortement du signe du voltage appliqué ; c'est aussi en accord avec nos calculs, car au-delà des pics étroits, la LDOS des spins minoritaires décroît rapidement pour devenir plus petite que celle des spins majoritaires.

Conclusion du chapitre

L'intérêt de cet étude a été de déterminer la structure électronique de la surface 001 du chrome. Nous avons dans ce chapitre proposé une étude approfondie de la structure de bande de surface, avons identifié et caractérisé les états de surface les plus importants.

Premièrement, nous avons justifié l'utilisation de la configuration AF du chrome plutôt que de l'onde de densité de spin. Malgré des différences notables, le magnétisme en surface tant pour le cas AF que pour la SDW montre un magnétisme renforcé en surface et de valeur avoisinant $3\mu_B$.

Puis, nous observons que les états dégénérés d_{xz} et d_{yz}, supposés expliquer l'effet Kondo orbitalaire [13] ne sont pas fortement localisés en surface. Il y a plutôt des états peu dispersifs de type d_{z^2} aux alentours du point $\bar{M}$ qui contribuent au pic étroit situé à 0.2eV au-dessus du niveau de Fermi dans la DOS.

A 0.58eV au-dessus du niveau de Fermi au point $\bar{\Gamma}$, on trouve un état de surface de type d_{z^2} fortement couplé à un état de type p_z ; cela produit un pic très étroit, ce qui est assez inhabituel pour la contribution p_z dans la DOS. Sa décroissance étant aussi plus faible que pour l'orbitale d_{z^2}, il est probable que ce soit ce pic qui est observé en STS.

Enfin, cet état de surface à 0.58 eV reflète bien la surestimation du moment magnétique par la DFT et par conséquent les liaisons fortes.

Références bibliographiques

[1] R. Hafner, D. Spišák, R. Lorenz, and J. Hafner. *Magnetic ground state of cr in density-functional theory.* Phys. Rev. B **65**, 184432 (2002). 36

[2] J. Kübler. *Theory of Itinerant Magnetism.* Oxford University Press, (2000) 37

[3] J. Enkovaara, D. Wortmann, and S. Blügel. *Spin-polarized tunneling between an antiferromagnet and a ferromagnet : First-principles calculations and transport theory.* Phys. Rev. B **76**, 054437 (2007). 38

[4] Eric Fawcett. *Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium.* Rev. Mod. Phys. **60**, 209–283 (1988). 39

[5] D. R. Grempel. *Surface magnetic ordering in chromium.* Phys. Rev. B **24**, 3928–3938 (1981). 39

[6] De Vries B. Meersschaut J. Cottenier, S. and M. Rots. *What density-functional theory can tell us about the spin-density wave in cr.* J. Phys. : Condens. Matter **14**, 3275 (2002). 39, 46

[7] Peter J. Feibelman and D. R. Hamann. *Quantum-size effects in work functions of free-standing and adsorbed thin metal films.* Phys. Rev. B **29**, 6463–6467 (1984). 41

[8] N. D. Lang and W. Kohn. *Theory of metal surfaces : Work function.* Phys. Rev. B **3**, 1215–1223 (1971). 41

[9] G. Allan. *Surface electronic structure of antiferromagnetic chromium.* Surface Science **74**, 79 – 88 (1978). 45

[10] R. Soulairol. *Etude théorique de la corrélation entre le magnétisme et les propriétés des défauts dans le fer, le chrome et leurs alliages.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2011). 46

[11] R. Soulairol, Chu-Chun Fu, and C. Barreteau. *Magnetic and energetic properties of low-index cr surfaces and fe/cr interfaces : A first-principles study.* Phys. Rev. B **84**, 155402 (2011). 52

[12] Barreteau C. Spanjaard D. Desjonquères M-C. Autès, G. *Magnetism of iron : from the bulk to the monatomic wire.* Journal of Physics : Condensed Matter **18**, 6785 (2006). 53

[13] Katselson M.-Lichtenstein A. van Kempen H. Kolesnychenko O. Y., de Kort R. *Real-space imaging of an orbital kondo resonance on the cr(001) surface.* Nature **415**, 507–509 (2002). 54, 61

[14] O. Yu. Kolesnychenko, G. M. M. Heijnen, A. K. Zhuravlev, R. de Kort, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, and H. van Kempen. *Surface electronic structure of cr(001) : Experiment and theory.* Phys. Rev. B **72**, 085456 (2005). 54

[15] D. Wortmann, S. Heinze, Ph. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel. *Resolving complex atomic-scale spin structures by spin-polarized scanning tunneling microscopy.* Phys. Rev. Lett. **86**, 4132–4135 (2001). 55

[16] J Lagoute, S L Kawahara, C Chacon, V Repain, Y Girard, and S Rousset. *Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of chromium on a cr(001) surface.* Journal of Physics : Condensed Matter **23**, 045007 (2011). 58

[17] M. Budke, T. Allmers, M. Donath, and M. Bode. *Surface state vs orbital kondo resonance at cr(001) : Arguments for a surface state interpretation.* Phys. Rev. B **77**, 233409 (2008). 58

Chapitre III

Transport électronique : méthodes de calcul

Dans ce chapitre, nous allons aborder différentes techniques qui permettent de calculer la transmission. Cette donnée est importante pour la suite.

Nous allons ainsi aborder les différentes méthodes de calcul du transport électronique que nous avons utilisées, ainsi que les approximations existantes d'images de STM, et enfin souligner les améliorations que nous avons apportées à ces modélisations.

1 Formalisme de Landauer-Büttiker

1.1 Modélisation du système

Le système à considérer est composé de deux électrodes semi-infinies, périodiques (de période l) et parfaites (L et R), et d'un conducteur (C) connecté à ces deux réservoirs d'électrons. L'axe z est choisi comme direction de propagation. Dans le cas d'un STM, ce conducteur est l'atome, la molécule déposée sur la surface, ou la surface elle-même, et le vide jusqu'à la pointe. On considère les processus de diffusion aux interfaces conducteur-électrodes comme élastiques.

Les deux réservoirs sont supposés à l'équilibre avec des potentiels chimiques respectifs μ_L et μ_R. A l'énergie E, on trouve une proportion de $f(E-\mu)$ électrons, correspondant à la

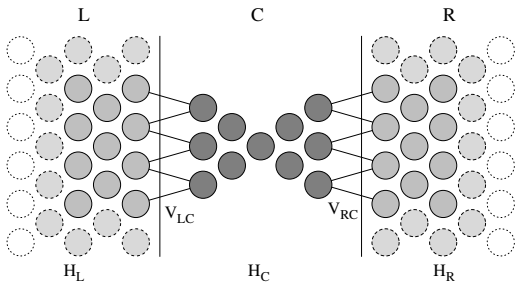

Figure III.1 – Système d'étude, comprenant deux électrodes semi-infinies parfaites (L et R), et un contact.

fonction de Fermi. A l'équilibre, on a $\mu_L = \mu_R = E_f$, où E_f est le niveau de Fermi du système total. L'application d'un potentiel V revient à décaler les potentiels chimiques de la sorte : $\mu_L - \mu_R = eV$. Par ailleurs, on considère qu'il n'y a aucune réflexion à l'interface électrode-contact, soit aucune réflexion de l'onde incidente dans le réservoir, et les deux électrodes sont indépendantes.

Les modes électroniques se propageant dans une électrode sont en fait les ondes de Bloch de nombre quantique $\mathbf{k}$ du cristal dont est composée l'électrode. Ce vecteur d'onde sera noté k dans la direction de propagation, et $\mathbf{k}_{//}$ dans le plan perpendiculaire. Nous poserons $k > 0$ et respectivement $+k$ et $-k$ les modes se propageant vers la droite ou la gauche. Si l'électrode est finie, les modes propagatifs sont finis (p modes), et répondent à la relation de dispersion $E^{(p)} = f(k)$. Si l'électrode est infinie et périodique, il y a p modes par vecteur d'onde $\mathbf{k}_{//}$, et la relation de dispersion correspondante est alors $E^{(p)} = f(k\mathbf{e_z} + \mathbf{k}_{//})$.

1.2 Probabilité de transmission

On suppose l'ensemble des processus diffusifs comme élastiques dans le conducteur. Un électron d'énergie E dans l'électrode, sera alors diffusé par le conducteur à la même énergie. Soit pour une onde incidente notée p de vecteur d'onde $k_p > 0$ et d'énergie E, l'onde réfléchie aura pour vecteur d'onde $-k_p$ et l'onde transmise le sera au conducteur dans les modes à la même énergie E avec un vecteur d'onde $k_q > 0$:

$$\Psi_t ot(E) = \Psi_L^{(p)}(k_p(E)) + \sum_{i \in L} r_{pi}(E)\Psi_L^{(i)}(-k_i(E)) + \sum_{q \in R} t_{pq}(E)\Psi_R^{(q)}(k_q(E)) \tag{III.1}$$

où r_{pq} et t_{pq} sont les amplitudes de probabilité de (respectivement) réflexion et transmission du mode p vers le mode q. Elles dépendent de la nature du conducteur, du couplage avec les électrodes et de la différence de potentiel V.

La probabilité de transmission du mode p vers le mode q est le carré de l'amplitude de probabilité de transmission :

$$T_{pq}(E) = |t_{pq}(E)|^2 \tag{III.2}$$

et la probabilité de transmission totale d'un électron de la gauche vers la droite est la somme de toutes les probabilités de transmission par canaux :

$$T_{L \to R}(E) = \sum_{p \in L, q \in R} T_{pq}(E) \tag{III.3}$$

et celle de la droite vers la gauche :

$$T_{R\to L}(E) = \sum_{q\in R, p\in L} T_{qp}(E) \tag{III.4}$$

1.3 Courant

Pour le mode propagatif p dans une des électrodes, la densité de courant dépend de la vitesse de groupe qui dérive elle-même de la relation de dispersion de la bande p :

$$j^{(p)}(k) = \frac{e}{l} v_p(k) = \frac{e}{l\hbar}\frac{dE^{(p)}(k)}{dk} \tag{III.5}$$

où v_p est la vitesse de groupe, et l la périodicité de l'électrode.

En réalité, dans l'électrode de gauche (L) cette densité de courant est pondérée par la fonction de Fermi $f(E-\mu_L)$ qui donne le nombre d'électrons à l'énergie E considérée. Alors la densité de courant effective pour un mode p :

$$j_L^{(p)}(k) = f(E^{(p)}(k) - \mu_L) \times j^{(p)}(k) \tag{III.6}$$

Cette densité de courant effective est à pondérer par la probabilité de transmission :

$$j^p_{L\to R}(E) = f(E-\mu_L)\sum_{q\in R} T_{pq} j^{(q)}(k_q(E)) \tag{III.7}$$

Pour avoir le courant total, il faut donc sommer les contributions précédentes de chaque bande et de chaque vecteur d'onde de l'électrode de gauche :

$$I_{L\to R} = \sum_{p\in L}\sum_k j^p_{L\to R}(E(k)) = \sum_{p\in L}\int j^p_{L\to R}(E(k))\frac{ldk}{2\pi} \tag{III.8}$$

où la somme sur k est remplacée par une intégrale prenant en compte la densité d'états par vecteur d'onde dans l'électrode de gauche $\frac{ldk}{2\pi}$.

En remplaçant par la valeur de de $j^p_{L\to R}(E)$,

$$I_{L\to R} = \int \sum_{p\in L}\sum_{q\in R} f(E(k)-\mu_L) T_{pq}(E(k)) j^q(k_q(E(k)))\frac{ldk}{2\pi} \tag{III.9}$$

Enfin, en remplaçant la variable k par l'énergie E, on peut simplifier la vitesse de groupe

et obtenir l'expression du courant suivante :

$$I_{L\to R} = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} f(E-\mu_L)\sum_{p\in L, q\in R} T_{pq}(E)dE = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} f(E-\mu_L)T_{L\to R}(E)dE \tag{III.10}$$

Le courant de la droite vers la gauche s'obtient en échangeant les indices L et R :

$$I_{R\to L} = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} f(E-\mu_R)T_{R\to L}(E)dE \tag{III.11}$$

Le courant total correspond alors à la différence entre les flux venant de gauche et de droite :

$$I = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} (T_{L\to R}(E)f(E-\mu_L) - (T_{R\to L}(E)f(E-\mu_R))dE \tag{III.12}$$

A potentiels chimiques égaux $\mu_L = \mu_R$, le courant est nul. Ainsi, $T_{L\to R} = T_{R\to L} = T(E)$ et :

$$I = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} T(E)(f(E-\mu_L) - f(E-\mu_R))dE \tag{III.13}$$

Puisque notre étude se déroule à température nulle, la fonction de Fermi est un créneau c.-à-d. $f(E-\mu) = 1$ si $E \leq \mu$ et $f(E-\mu) = 0$ si $E > \mu$. Alors, l'intégrale du courant peut se réduire à l'intervalle $[\mu_L; \mu_R]$.

Nous obtenons la formule de Landauer :

$$I = \frac{e}{h}\int_{\mu_L}^{\mu_R} T(E)dE. \tag{III.14}$$

A partir des amplitudes de probabilité de transmission $t_{pq}(E)$, on définit la matrice $\mathbf{T}(E)$, appelée matrice de transmission, dont les éléments sont :

$$T_{pq}(E) = \sum_q t_{pq}(E) \times t_{qp}(E) \tag{III.15}$$

La transmission totale est alors la trace de cette matrice :

$$T(E) = Tr\mathbf{T}(E) = Tr[\mathbf{t}(E)\mathbf{t}^{\dagger}(E)] \tag{III.16}$$

1.4 Expression du courant après l'application d'une différence de potentiel

La simulation d'images STM implique une brisure de symétrie des deux électrodes par l'application d'une tension électrique V entre le matériau sondeur et le matériau sondé ($\mu_L - \mu_R = eV$). Si nous considérons des différences de potentiel entre les deux électrodes faibles, nous pouvons approcher l'intégrale par :

$$I = \frac{e^2}{h} T(E_F) V \tag{III.17}$$

où E_f est le niveau de Fermi du système à l'équilibre (soit $V = 0^+$ ou $\mu_L = \mu_R = E_f$).

En outre, nous étudierons des cas où la différence de potentiel appliquée n'est pas faible lors de la description du modèle de Tersoff et Hamann en liaisons fortes plus tard.

2 Calcul de la transmission $T(E)$

La transmission est la clef du formalisme de Landauer-Büttiker. Nous avons exprimé dans la description du formalisme de Landauer-Büttiker le courant en fonction de la transmission. Ainsi, toute le problème restant est de déterminer la transmission.

Nous expliciterons dans la partie qui suit les deux méthodes que nous avons utilisées afin de calculer la transmission.

2.1 Un exemple simple : le fil infini

Un exemple simple à traiter pour calculer la transmission est le fil infini monoatomique. En effet, ce cas est imaginable au-delà de son aspect pédagogique, car des expériences de jonction à cassure dans l'or ont révélé la présence de fils de plusieurs atomes de long.

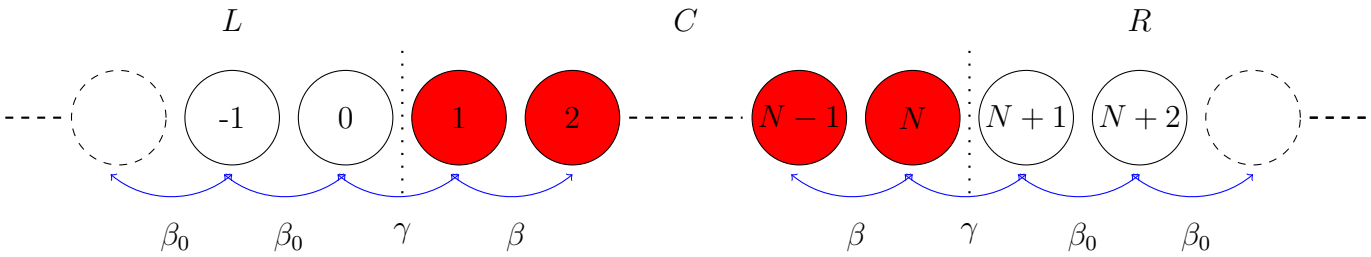

Figure III.2 – Système modèle : chaîne infinie.

Prenons pour illustrer un premier calcul de transmission un fil atomique comportant N atomes, avec une orbitale s par site et une intégrale de saut β entre premiers voisins. Ce fil monoatomique est connecté de part et d'autre à deux fils semi-infinis. Les atomes des électrodes ont comme intégrale de saut entre voisins β_0 qui est plus grande que β, car la dispersion électronique est plus grande dans un matériau massif que dans un fil atomique. L'intensité du contact est quant à elle contrôlée par un paramètre γ.

Dans le fil infini, la relation de dispersion est $E = 2\beta_0 \cos(k_0)$. Une onde venant de la gauche ($k_0 > 0$) sera réfléchie dans l'électrode de gauche avec un coefficient de réflexion r et transmise vers l'électrode de droite avec un coefficient t. On peut dont écrire l'amplitude dans les électrodes :

$$a_n = \begin{cases} e^{ink_0} + re^{-ink_0} & \text{si} \quad n \leq 0 \\ te^{ink_0} & \text{si} \quad n > N \end{cases}$$

Dans la partie finie du fil, la relation de dispersion est $E = 2\beta \cos(k)$ et l'amplitude électronique de la forme :

$$a_n = Ae^{ink} + Be^{-ink} \quad \text{pour} \quad 1 \leq n \leq N \tag{III.18}$$

où A et B sont des inconnues à déterminer. En projetant l'équation de Schrödingersur les atomes situés aux interfaces (0,1,N et $N+1$), on obtient un système de quatre équations :

$$\begin{aligned} \beta_0(e^{ik} + re^{ik} - E(1+r) + \gamma a_1 = 0 \\ \gamma(1+r) - Ea_1 + \beta a_2 = 0 \\ \beta a_{N-1} - Ea_N + \gamma t = 0 \\ \gamma a_N - Et + \beta_0 te^{ik} = 0 \end{aligned} \tag{III.19}$$

En résolvant ce système, on trouve des valeurs pour A, B, r et t en fonction des intégrales de saut β, β_0, γ, de l'énergie E et du nombre d'atomes N.

La transmission est le carré du module de t :

$$T_N(E) = \left| \frac{2 \sin k \sin k_0}{\frac{\gamma^2 e^{ik_0}}{\beta\beta_0} \sin(N-1)k - 2\sin Nk + \frac{\beta\beta_0}{\gamma^2 e^{ik_0}} \sin(N+1)k} \right|^2 \tag{III.20}$$

où $E = 2\beta\cos(k) = 2\beta_0\cos(k_0)$ [1].

2.2 *ab initio*

Le principe de résolution est le même dans tous les cas : le système est découpé en trois régions : deux électrodes L ($]-\infty;0[$) et R ($]L;\infty[$), et un conducteur en région centrale C ($[0;L]$).

On résout l'équation de Kohn et Sham dans les régions L et R, puis dans la région centrale C, et pour obtenir la fonction d'onde totale on répond aux conditions de continuité aux interfaces électrode de gauche-conducteur et conducteur-électrode de droite [1].

L'équation de Kohn et Sham normalisée [2] ($\frac{\hbar^2}{2m} = 1$ et $e^2 = 1$) à résoudre est :

$$E\hat{S}|\Psi\rangle = [-\nabla^2 + V_{eff} + \hat{V}_{NL}]|\Psi\rangle \tag{III.21}$$

où V_{eff} est le potentiel effectif local, et $\hat{V}_{NL}$ est la partie non-locale du pseudopotentiel. $\hat{V}_{NL} = \sum_{Imn} D^I_{mn}|\beta^I_{mn}\rangle\langle\beta^I_{mn}|$, correspondant aux projecteurs du pseudopotentiel sur l'atome I et $\hat{S} = 1 + \sum_{mn} q^I_{mn}|\beta^I_m\rangle\langle\beta^I_n|$ est l'opérateur de recouvrement. Le coefficient D^I_{mn} et q^I_{mn} dépend du pseudopotentiel [3].

Finalement, l'équation à résoudre revient à :

$$E\Psi(\mathbf{r}) = (-\nabla^2 + V_{eff})\Psi(\mathbf{r}) + \sum_{Imn} \widetilde{D}^I_{mn}\langle\beta^I_n|\Psi\rangle\beta^I_m(\mathbf{r} - \mathbf{R_I}) \tag{III.22}$$

ici, $\widetilde{D}^I_{mn} = D^I_{mn} - Eq^I_{mn}$

Le système étant invariant par périodicité dans le plan (xy), les états recherchés sont de type :

$$\Psi(\mathbf{r}_\perp + \mathbf{R}_\perp, z) = e^{i\mathbf{k}_\perp\times\mathbf{R}_\perp}\Psi(\mathbf{r}_\perp, z) \tag{III.23}$$

$\mathbf{R}_\perp$ est le vecteur dimension de la supermaille de calcul dans le plan (xy).

2.2.1 Électrodes

Au niveau des électrodes, considérons la fonction d'onde Ψ provenant d'une onde de Bloch ϕ_j dans l'électrode de gauche (par exemple). On a :

1. Nous utilisons pour l'étude du fil infini, la dispersion à gauche et à droite du contact. Ce qui nous intéresse est la continuité de la fonction d'onde, c'est le "raccord" entre les parties. C'est de cette façon que fonctionne le calcul de la transmission dans la méthode *ab initio* décrite ci-après.

$$\Psi = \phi_j + \sum_{i \in L} r_{ij}\phi_i, \quad z < 0;$$
$$\Psi = \sum_{i \in R} t_{ij}\phi_i, \quad z > L \tag{III.24}$$

La somme sur $i \in L$ (ou $i \in R$) permet d'inclure les états de Bloch généralisés dont on a parlé plus ci-avant. Ces états constituent la structure de bande complexe du solide. Pour un nombre quantique $k \in \mathbb{C}$ donné, la partie réelle Rek dénotera la structure de bande en tant que telle, tandis que la partie imaginaire Imk rendra compte de l'amplification ou de la décroissance de l'état de Bloch considéré [4].

Il y a périodicité dans le plan (xy) mais pas selon z, où ϕ_j satisfait la condition suivante :

$$\phi_j(\mathbf{r}_\perp, z + d) = e^{ikd}\phi_j(\mathbf{r}_\perp, z) \tag{III.25}$$

où k est un complexe, et d la dimension selon z du volume.

Ainsi, si Im$k = 0$, on retrouve les états propres du cristal, et pour Im$k \neq 0$, les états croissants et décroissants.

Au sein de l'électrode $(z_0 < z < z_0 + d)$ la solution de l'équation III.22 est :

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \sum_n c_{n,j}\phi_n(\mathbf{r}) + \sum_{Im} c_{Im,j}\phi_{Im}(\mathbf{r}) \tag{III.26}$$

Le premier terme est une combinaison linéaire des solutions indépendantes ϕ_n de l'équation homogène, tandis que les ϕ_{Im} sont des solutions particulières de l'équation inhomogène :

$$E\phi_{Im}(\mathbf{r}) = (-\nabla^2 + V_{eff})\phi_{Im}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}\perp} e^{i\mathbf{k}_\perp.\mathbf{R}_\perp}\beta_m^I(\mathbf{r} - \tau^I - \mathbf{R}_\perp) \tag{III.27}$$

Les β_m^I sont les projecteurs utilisés pour générer le pseudopotentiel, et τ^I est le vecteur position de l'atome I dans la cellule.

Finalement, les coefficients obtenus sont de la forme :

$$c_{Im,j} = \sum_n \widetilde{D}_{mn}^I \langle \beta_n^I | \Psi_j \rangle \tag{III.28}$$

Pour trouver les valeurs de k accessibles à une énergie E donnée, on impose les conditions aux limites sur ϕ_j et sa première dérivée.

Cela revient au final à résoudre le problème aux valeurs propres $AX = e^{ikd}.BX$ pour un

complexe k et des coefficients $(c_{n,j}; c_{Im,j})$, où A et B sont des matrices.

2.2.2 Contact

Dans le contact, la forme de $\Psi(\mathbf{r})$ reste similaire :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) + \sum_{Im} c_{Im} \phi_{Im}(\mathbf{r}) \tag{III.29}$$

avec cependant :

$$c_{Im} = \sum_n \widetilde{D}^I_{mn} \langle \beta^I_n | \Psi \rangle$$

La continuité des fonctions d'onde issues des électrodes est nécessaire et ainsi, on peut écrire :

$$c_{Im,j} + \sum_i r_{ij} c_{Im,i} = \sum_n \widetilde{D}^I_{mn} \langle \beta^I_n | \Psi \rangle = c_{Im} \tag{III.30}$$

Ainsi, il faut faire correspondre à chaque interface les fonctions d'onde provenant des électrodes et allant vers le contact. Les équations obtenues, de continuité de la fonction d'onde et de sa première dérivée permettent d'obtenir les coefficients $c_n, c_{Im}, r_{ij}, t_{ij}$.

2.2.3 Calcul de la conductance

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 1, la conductance balistique G est reliée à la transmission T par la relation de Landauer (1) $G = G_0.T$ où $G_0 = \frac{e^2}{h}$ est le quantum de conductance par spin. La transmission totale est calculée ainsi [4] :

$$T = \sum_{ij} |T_{ij}|^2 = Tr[\mathbf{T}^+ \mathbf{T}] \tag{III.31}$$

où $\mathbf{T}$ est la matrice des amplitudes de transmission normalisée. Les éléments de matrice de $\mathbf{T}$ sont $T_{ij} = \sqrt{\frac{I_i}{I_j}}.t_{ij}$, où I_j est le courant de probabilité de l'état de Bloch Ψ_j dans la direction de propagation z. La matrice $\mathbf{T}$ est de dimension $M_L \times M_R$, qui sont respectivement les modes de propagation dans les électrodes de gauche et de droite.La somme sur i, j correspond à une somme sur tous les états disponibles à une énergie donnée.

Pour calculer la transmission totale T, il faut connaître le courant porté par l'état de Bloch ϕ_j se propageant dans la direction z. Les états de Bloch sont normalisés par le courant et ainsi,

on peut directement écrire la transmission sous la forme :

$$T = \sum_{ij} |t_{ij}|^2 \tag{III.32}$$

2.3 Méthode des fonctions de Green

Le modèle de Landauer-Büttiker présenté précédemment nous permet d'obtenir la transmission $T(E)$, qui ensuite nous sert à simuler des images de SP-STM. Dans cette partie, nous verrons comment la calculer en utilisant les fonctions de Green du système.

Les fonctions de Green forment la méthode permettant de résoudre un système d'équations inhomogènes en connaissant les conditions aux limites de départ :

$$(z - \hat{H})\hat{G}(z) = \hat{I} \tag{III.33}$$

où $\hat{H}$ est l'Hamiltonien du système, z un nombre complexe, et $\hat{I}$ l'opérateur identité.

Lorsque z n'est pas valeur propre de $\hat{H}$, la solution de cette équation est :

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1} \tag{III.34}$$

Dans la base des états propres de $\hat{H}$, $\hat{G}(z)$ est diagonale et s'écrit :

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\Psi^{(n)}\rangle\langle\Psi^{(n)}|}{z - E^{(n)}}, z \neq E^{(n)} \tag{III.35}$$

Lorsque z est dans le spectre de $\hat{H}$, c'est alors un pôle de l'opérateur $\hat{G}(z)$.

On définit alors la fonction de Green retardée (ou avancée) du système :

$$\hat{G}^r(z) = (E + i\eta - \hat{H})^{-1}$$
$$\hat{G}^a(z) = \lim_{\eta \to 0^+} (E - i\eta - \hat{H})^{-1}$$

où E est un nombre réel, pouvant être une valeur propre de $\hat{H}$.

Dans la suite, nous n'utiliserons que la fonction de Green retardée du système $\hat{G}^r(z)$.

Le grand avantage de la fonction de Green est qu'il est possible de calculer toutes les propriétés d'un système sans avoir à calculer ses valeurs propres (puisque les valeurs propres sont les pôles de la fonction de Green). On l'obtient en inversant une matrice pour chaque valeur de z dans une base donnée. Elle est particulièrement adaptée au calcul des propriétés de

transport électronique d'un système.

Le système est découpé en trois parties L, R, et C, comme nous l'avons vu dans la partie 1. Dans la base localisée utilisée, le Hamiltonien du système peut être découpé en blocs correspondant à ces trois parties :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H_L} & \mathbf{H_{LC}} & \mathbf{H_{LR}} \\ \mathbf{H_{CL}} & \mathbf{H_C} & \mathbf{H_{CR}} \\ \mathbf{H_{RL}} & \mathbf{H_{RC}} & \mathbf{H_R} \end{pmatrix}$$

Comme le système est suffisamment grand pour qu'il n'y ait aucune interaction entre l'électrode de gauche L et l'électrode de droite R, on a $\mathbf{H_{RL}} = \mathbf{H_{LR}} = 0$. De plus, le Hamiltonien est hermitique, ce qui implique $\mathbf{H_{CL}} = \mathbf{H_{LC}}^\dagger$ et $\mathbf{H_{CR}} = \mathbf{H_{RC}}^\dagger$. La matrice est donc de la forme :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H_L} & \mathbf{H_{LC}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{H_{LC}^\dagger} & \mathbf{H_C} & \mathbf{H_{CR}} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H_{CR}^\dagger} & \mathbf{H_R} \end{pmatrix}$$

On peut découper la matrice de recouvrement de la même manière :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{S_L} & \mathbf{S_{LC}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{S_{LC}^\dagger} & \mathbf{S_C} & \mathbf{S_{CR}} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S_{CR}^\dagger} & \mathbf{S_R} \end{pmatrix}$$

Pour les systèmes que nous étudions, pour lequel l'Hamiltonien du système est déterminé, et dont les interactions sont aussi déterminées, la définition (matricielle) d'une fonction de Green est la suivante :

$$\widetilde{\mathbf{G}}(E) = (E^+\mathbf{S} - \mathbf{H})^{-1} \tag{III.36}$$

où donc $\mathbf{S}$ est la matrice de recouvrement, $\mathbf{H}$ le Hamiltonien du système, et $E^+ = \lim_{\eta \to 0} E + i\eta$. La partie imaginaire $i\eta$ qu'on rajoute à l'énergie est un artefact pratique afin de calculer la fonction de Green en évitant ses pôles.

Compte-tenu de la forme matricielle de $\mathbf{S}$ et$\mathbf{H}$, on peut résoudre cette équation pour chaque bloc. On obtient (pour la partie centrale) :

$$\widetilde{\mathbf{G}}_C(E) = (E\mathbf{S_C} - \mathbf{H_C} - \Sigma_L(E) - \Sigma_R(E))^{-1} \tag{III.37}$$

où $\Sigma_\alpha(E)$ sont les *self-énergies* gauche et droite, décrivant l'influence des électrodes sur la structure électronique du contact.

En introduisant $\mathbf{W}(E) = E\mathbf{S} - \mathbf{H}$, on peut écrire la *self-énergie* :

$$\mathbf{\Sigma}_\alpha(E) = \mathbf{W}_{\mathbf{C}\alpha}\mathbf{W}_\alpha(E)^{-1}\mathbf{W}_{\alpha\mathbf{C}} = \mathbf{W}_{\mathbf{C}\alpha}\widetilde{\mathbf{g}}_\alpha(E)\mathbf{W}_{\alpha\mathbf{C}} \tag{III.38}$$

$\widetilde{\mathbf{g}}_\alpha(E) = \mathbf{W}_\alpha(E)^{-1}$ est la fonction de Green de l'électrode α isolée, et elle est différente de la fonction de Green $\widetilde{\mathbf{G}}_\alpha(E)$ définie précédemment, qui est la fonction de Green de l'électrode α dans le système total.

En somme, nous avons pu écrire la fonction de Green du système à partir du Hamiltonien du conducteur, de celui de couplage électrodes-conducteur, et des fonctions de Green des électrodes isolées.

De plus, nous pouvons en déduire la relation suivante, qui sera utile dans la suite :

$$\widetilde{\mathbf{G}}_{RC}(E) = \widetilde{\mathbf{g}}_R(E)\mathbf{W}_{\mathbf{RC}}\widetilde{\mathbf{G}}_C(E) \tag{III.39}$$

Et enfin, nous pouvons définir les matrices de couplage suivantes $\mathbf{\Gamma_L}$ et $\mathbf{\Gamma_R}$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{\Gamma_L} &= iW_{CL}(\widetilde{\mathbf{g}}_L - \widetilde{\mathbf{g}}_L^\dagger)W_{LC} \\
&= i(\mathbf{\Sigma_L} - \mathbf{\Sigma_L}^\dagger) \\
\mathbf{\Gamma_R} &= iW_{CR}(\widetilde{\mathbf{g}}_R - \widetilde{\mathbf{g}}_R^\dagger)W_{RC} \\
&= i(\mathbf{\Sigma_R} - \mathbf{\Sigma_R}^\dagger)
\end{aligned} \tag{III.40}$$

Forts de ces résultats, il nous faut désormais trouver l'expression de la transmission.

En utilisant la décomposition du système en trois parties, il faut résoudre l'équation de Schrödinger du système en projetant la fonction d'onde du système sur les trois parties dont il est composé. On peut calculer la population des divers états, et en remplaçant judicieusement par les fonctions de Green calculées ci-dessus, on obtient par analogie avec les équations III.10 et III.11 :

$$\begin{aligned}
T_{L\to R}(E) &= \mathrm{Tr}[\widetilde{\mathbf{G}}_C(E)\mathbf{\Gamma_L}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_C^\dagger(E)\mathbf{\Gamma_R}(E)] \\
T_{R\to L}(E) &= \mathrm{Tr}[\widetilde{\mathbf{G}}_C(E)\mathbf{\Gamma_R}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_C^\dagger(E)\mathbf{\Gamma_L}(E)]
\end{aligned} \tag{III.41}$$

Puisque les matrices sont hermitiennes, on peut montrer que $T_{L\to R}(E) = T_{R\to L}(E) = T(E)$,

et la trace étant une forme linéaire, la transmission totale s'écrit après permutation, cyclique :

$$T(E) = \mathrm{Tr}[\mathbf{\Gamma_L}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_C(E)\mathbf{\Gamma_R}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_C^{\dagger}(E)] \tag{III.42}$$

C'est la formule de Fisher-Lee [5].

3 Transport tunnel : un pas vers le STM

3.1 Formalisme de Bardeen

Nous avons présenté précédemment deux méthodes nous permettant de calculer la transmission électronique ainsi que le courant.

Afin de modéliser le SP-STM plus précisément, il faut considérer un mode de transport tunnel. Nous considérons toujours un système composé de trois parties (L, R et C), toutefois, l'un des couplages ($L - C$ ou $C - R$) est faible, tandis que l'autre (réciproquement $C - R$ ou $L - C$) est fort.

Pour cela, nous présenterons dans le paragraphe qui suit la méthode de Bardeen, qui est une approximation au premier ordre du courant tunnel.

La première théorie quantitative au sujet du courant tunnel, dédiée au microscope à effet tunnel est fondée sur le formalisme de Bardeen [6], publiée en 1961, c'est-à-dire bien avant son application au STM par Tersoff et Hamann [7].

Le formalisme de Bardeen est considéré comme valable dès lors que la pointe et le substrat sont à distance relativement grande, et dans la mesure où la différence de potentiel entre la pointe et le substrat est faible.

Le modèle de Bardeen consiste en considérer le courant tunnel comme un effet des multiples événements diffusifs qui transfèrent des électrons à travers la barrière tunnel. Ainsi, en connaissant les états électroniques de la pointe et du substrat, il est possible de faire une approximation du taux d'événements, et ainsi déterminer une expression du courant tunnel : c'est le transfert total d'électrons entre la pointe et le substrat par la charge de l'électron.

Considérons un système, composé de deux électrodes (du même métal) séparées par du vide dans la direction z. Nous désirons calculer le courant tunnel en présence d'une différence de potentiel infinitésimale V. Le Hamiltonien des électrodes est de la forme :

$$H_{L(R)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{L(R)} \tag{III.43}$$

dont les fonctions propres seront notées Ψ_μ^L (resp. Ψ_μ^R) et les valeurs propres E_μ^L (resp. E_μ^R). En

négligeant l'influence des électrodes l'une sur l'autre, le Hamiltonien du système total sera :

$$H = H_L + V_R = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_L + V_R \tag{III.44}$$

Le développement de la méthode de Bardeen a été détaillé dans le livre de M.C. Desjonquères et D. Spanjaard [8], nous ne donnerons que les éléments les plus importants à retenir.

On peut écrire le courant total, sous condition de différence de potentiel $V = V_R - V_L$ faible :

$$I = 2e.V.D_L(E_F).I_\mu(E_\mu^L = E_F) \tag{III.45}$$

avec $D_L(E_F)$ représentant la densité d'états de l'électrode de gauche (L) au niveau de Fermi.

Nous déduisons l'expression du courant tunnel total :

$$\begin{aligned} I &= -\frac{4\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu,\nu} |\langle \Psi_\nu^R | V | \Psi_\mu^L \rangle|^2 \delta(E_\mu^L - E_\nu^R)\delta(E_\mu^L - E_F) \\ &= -4\pi\hbar V \sum_{\mu,\nu} |J_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu^L - E_\nu^R)\delta(E_\mu^L - E_F) \\ &= -\frac{4\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu^L - E_\nu^R)\delta(E_\mu^L - E_F) \end{aligned} \tag{III.46}$$

Nous avons introduit ici l'élément de matrice $M_{\mu\nu}$:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int\int_S (\Psi_\mu^{L*} \nabla \Psi_\nu^R - \Psi_\nu^R \nabla \Psi_\mu^{L*}) = -\frac{i\hbar}{e} J_{\mu\nu} \tag{III.47}$$

qui sera utile par la suite.

Cet élément de matrice peut être écrit d'une autre manière, qui sera elle aussi utile par la suite :

$$M_{\mu\nu} = \langle \Psi_\nu^R | \mathbf{V_R} | \Psi_\mu^L \rangle \tag{III.48}$$

Cette méthode est une approximation au premier ordre de la formule de Landauer-Büttiker.

Et en introduisant une différence de potentiel

La simulation d'images STM implique une brisure de symétrie des deux électrodes par l'application d'une tension électrique V entre le matériau sondeur et le matériau sondé ($\mu_L - \mu_R = eV$). Si nous considérons des différences de potentiel entre les deux électrodes faibles,

nous pouvons approcher l'intégrale par :

$$I = \frac{e^2}{h} T(E_f) V \tag{III.49}$$

où E_f est le niveau de Fermi du système à l'équilibre (soit $V = 0^+$ ou $\mu_L = \mu_R = E_f$), comme le propose la méthode de Bardeen.

En outre, nous étudierons des cas où la différence de potentiel appliquée n'est pas faible.

3.2 Méthode de Tersoff et Hamann

La méthode de Tersoff et Hamann est une des pionnières quant à la simulation d'images de STM [9]. Elle est simple et efficace. Développée peu après l'invention du STM, elle fournit des résultats assez proches de la réalité malgré une approche simpliste du système. C'est en fait une approximation supplémentaire de la méthode de Bardeen.

Dans ce qui suit, nous allons présenter cette méthode, ses avantages et ses inconvénients.

La méthode Tersoff et Hamann traite, dans un système pointe-vide-surface, la surface de manière "exacte", alors que la pointe est modélisée par un puits de potentiel local et sphérique à l'approche de la surface.

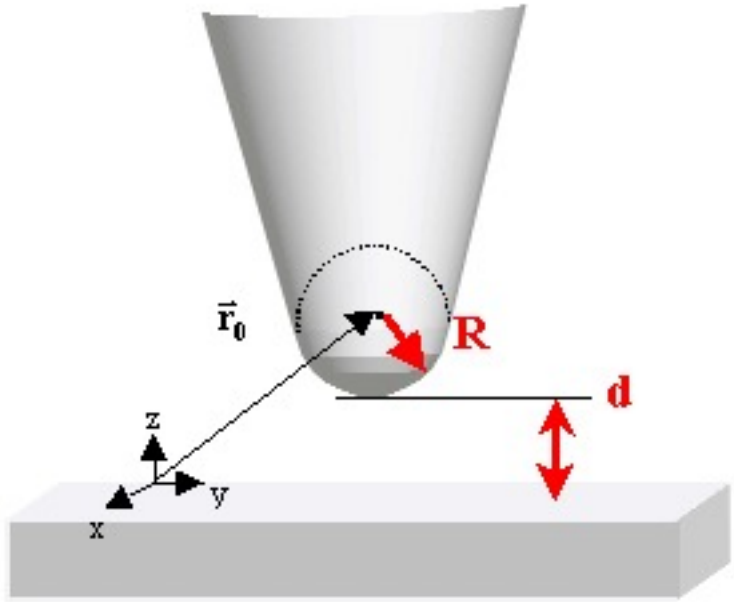

Figure III.3 – Géométrie du STM selon Tersoff et Hamann. La pointe a une forme arbitraire, mais supposée localement sphérique avec un rayon de courbure R centrée en $\mathbf{r_0}$, la distance d'approche de la surface étant d

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente 3.1, on peut donner comme expression au

premier ordre du courant tunnel :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} (1 - f(E_\mu - f(E_\nu + eV)|M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \tag{III.50}$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi, V est le potentiel appliqué, $M_{\mu\nu}$ l'élément de matrice du canal tunnel entre l'état de la pointe d'état Ψ_μ et l'état de surface Ψ_ν, et E_μ l'énergie de l'état Ψ_μ en l'absence de courant tunnel.

Dans la limite de faibles températures et d'une différence de potentiel faible, cette expression devient :

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F)\delta(E_\mu - E_F) \tag{III.51}$$

Si l'on suppose que la pointe est ponctuelle, la mesure peut être considérée comme idéalement non-intrusive avec une résolution maximale. Ainsi, si les fonctions d'onde de la pointe sont considérées comme localisées, l'élément de matrice $M_{\mu\nu}$ est alors simplement proportionnel à l'amplitude de la fonction d'onde Ψ_ν de la surface à la position $\mathbf{r_0}$ de la pointe et devient :

$$\frac{dI}{dV} \propto \sum_{\nu} |\Psi_\nu(\mathbf{r_0})|^2 \delta(E_\nu - E_F). \tag{III.52}$$

Le terme de droite représente la LDOS de surface à l'énergie de Fermi, c.-à-d. la densité de charges à E_F. Ainsi, le courant tunnel est proportionnel à la LDOS de surface à la position de la pointe, et l'image obtenue n'est autre qu'une représentation des iso-LDOS de surface.

Le plus gros problème, dans l'équation non simplifiée III.51 est la description de la pointe. Le fait qu'on essaie de s'affranchir de son influence est en partie dû au fait qu'on ne connaît pas la structure géométrique (et magnétique) de la pointe.

3.2.1 Tersoff et Hamann en liaisons fortes

Dans le cadre des liaisons fortes, explicitons l'expression du courant dans un modèle en bande s [10] :

$$I = \frac{2\pi e}{h} \int dE[f_t(E) - f_s(E)] \times \sum_{\alpha,\beta} |\langle\alpha|\nu|\beta\rangle|^2 \delta(E - E_\alpha)\delta(E - E_\beta) \tag{III.53}$$

où $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont des états électroniques non perturbés respectivement de la pointe (t) et de

la surface (s). En prenant une orbitale par atome, on peut écrire :

$$|\alpha\rangle = \sum_{I\in t} c_I^\alpha |\phi_I\rangle, \qquad |\beta\rangle = \sum_{J\in s} c_J^\beta |\phi_J\rangle \tag{III.54}$$

où ϕ_I et ϕ_J sont les orbitales atomiques sur les sites de la pointe et de la surface, et c_I^α et c_J^β les coefficients respectifs. Le couplage pointe-surface étant $W_{IJ} = \langle c_I|W|c_J\rangle$, et en écrivant la densité d'états de la surface en fonction de l'élément de matrice de la fonction de Green :

$$\sum_{\beta\in s} c_J^{\beta *}\delta(E-E_\beta)c_I^\alpha = \frac{-1}{\pi}\mathrm{Im}G^s_{JJ'}(E+i0) \equiv D^s_{JJ'}(E) \tag{III.55}$$

on peut en déduire l'expression du courant de l'expression III.53 :

$$I = (2\pi)^2\frac{e}{h}\int_{-eV}^{0} dE \sum_{I,I'\in t}\sum_{J,J'\in s} W_{IJ}W^*_{I'J'} \times D^t_{II'}(E_F^t + eV + E)D^s_{JJ'}(E_F^s + E) \tag{III.56}$$

Ici V est le potentiel appliqué et les $E_F^{s,t}$ sont les niveaux de Fermi des systèmes non perturbés.

Nous avons aussi effectué un shift rigide des potentiels chimiques du contact $(E_F^t - E_F^s)/e$ pour l'égaliser à la différence de potentiel appliquée V.

4 Développement analytique : de Landauer à Tersoff-Hamann

Le paragraphe qui suit permet de mettre en évidence le lien entre le calcul du courant par la méthode de Landauer-Büttiker et la méthode de Tersoff et Hamann décrite précédemment.

La méthode de Landauer du calcul du transport balistique s'appuie sur une séparation du système étudié en trois parties : L pour la partie gauche, R pour la partie droite et C pour la partie centrale III.1.

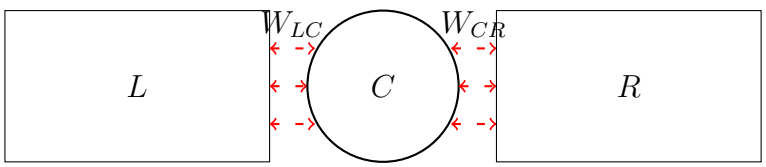

Figure III.4 – Partition du système.

La transmission s'écrit, à l'aide des fonctions de Green (formule de Fischer-Lee [5]) :

$$T(E) = \mathrm{Tr}[\Gamma_L(E)G_C(E)\Gamma_R(E)G_C^\dagger(E)] \tag{III.57}$$

Et le courant :

$$I = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty} T(E)[f(E-\mu_L) - f(E-\mu_R)]dE \tag{III.58}$$

où (pour rappel) :

$$\begin{aligned}
\Gamma_\alpha &= iW_{C\alpha}(g_\alpha - g_\alpha^\dagger)W_{\alpha C} \\
&= i(\Sigma_\alpha - \Sigma_\alpha^\dagger) \\
G_C(E) &= (E^+S_C - H_C - \Sigma_L(E^+) - \Sigma_R(E^+))^{-1} \\
o\grave{u}E^+ &= \lim_{\eta\to 0^+} E + i\eta
\end{aligned}$$

Considérons maintenant le cas où l'ont divise la partie centrale en deux parties l et r connectées par un couplage W_{lr} faible :

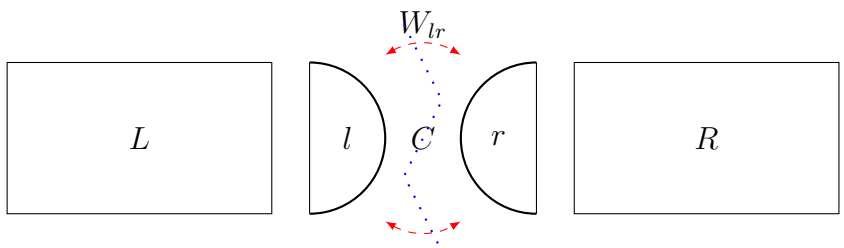

Figure III.5 – Système comprenant une partie centrale C divisée en deux sous parties l et r dont les couplages associés W_{lr} sont dissymétriques.

On peut alors diviser le Hamiltonien central en deux blocs :

$$\mathbf{H_C} = \begin{pmatrix} \mathbf{H_l} & \mathbf{W_{lr}} \\ \mathbf{W_{rl}} & \mathbf{H_r} \end{pmatrix} = \mathbf{H_C}^0 + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{W_{lr}} \\ \mathbf{W_{rl}} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

Il en est de même pour la matrice de recouvrement $\mathbf{S_C} = \mathbf{S_C}^0 + \mathbf{S}$.

4.1 Développement au premier ordre

Dans ce paragraphe, nous allons développer cette expression au premier ordre par rapport à $\mathbf{W_{lr}}$ (et respectivement $\mathbf{S_{lr}}$).

Examinons tout d'abord la forme des matrices $\mathbf{\Sigma}_\alpha$, $\mathbf{\Gamma}_\alpha$ et $\mathbf{G_C}^0$. En regardant de plus près les connexions, on voit :

– La connexion L et C ne se fait finalement que sur la partie $l \in C$,

– La connexion R et C ne se fait que sur la partie $r \in C$.

Ainsi, les self-énergies $\mathbf{\Sigma_L}$ et $\mathbf{\Sigma_R}$ peuvent s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{\Sigma_L} = \begin{pmatrix} \mathbf{\Sigma_l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \text{ et } = \mathbf{\Sigma_R} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{\Sigma_r} \end{pmatrix}$$

Notons aussi que le Hamiltonien $\mathbf{H^0_C}$ et le recouvrement $\mathbf{S^0_C}$ sont des matrices diagonales par bloc l et r :

$$\mathbf{H_C}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{H_l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H_r} \end{pmatrix}, \mathbf{S_C}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{S_l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S_r} \end{pmatrix}$$

.

Pour rappel, la fonction de Green du contact s'écrit :

$$\mathbf{G_C}(E) = (E^+\mathbf{S_C}^0 - \mathbf{H_C}^0 - \mathbf{\Sigma_L} - \mathbf{\Sigma_R} - \mathbf{W} + E^+\mathbf{S})^{-1} \tag{III.59}$$

En développant au premier ordre par rapport à W et S, on obtient :

$$\mathbf{G_C}(E) = \mathbf{G_C}^0(E) + \mathbf{G_C}^0(E)(\mathbf{W} - \mathbf{ES})\mathbf{G_C}^0(E) \tag{III.60}$$

La matrice $\mathbf{E}^+\mathbf{S_C}^0 - \mathbf{H_C}^0 - \mathbf{\Sigma_L} - \mathbf{\Sigma_R}$ est diagonale par blocs :

$$\mathbf{E}^+\mathbf{S_C}^0 - \mathbf{H_C}^0 - \mathbf{\Sigma_L} - \mathbf{\Sigma_R} = \begin{pmatrix} \mathbf{ES_l} - \mathbf{H_l} - \mathbf{\Sigma_l} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{ES_r} - \mathbf{H_r} - \mathbf{\Sigma_r} \end{pmatrix}$$
$$\text{et } \mathbf{W} - \mathbf{ES} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{W_{lr}} - \mathbf{ES_{lr}} \\ \mathbf{W_{rl}} - \mathbf{ES_{rl}} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

où $\mathbf{W_{rl}} - \mathbf{ES_{rl}} = \mathbf{W_{lr}} - \mathbf{ES_{lr}}^\dagger$.

Enfin, la fonction de Green associée $\mathbf{G_C}^0$ est aussi diagonale :

$$\mathbf{G_C}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{G_l}^0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{G_r}^0 \end{pmatrix}$$

avec $\mathbf{G_l}^0 = (\mathbf{ES_l} - \mathbf{H_l} - \mathbf{\Sigma_l})^{-1}$ et $\mathbf{G_r}^0 = (\mathbf{ES_r} - \mathbf{H_r} - \mathbf{\Sigma_r})^{-1}$.

Dans la formule de la transmission, cela donne :

$$\begin{aligned} T(E) &= \mathrm{Tr}[\mathbf{\Gamma_L}(E)\mathbf{G_C}(E)\mathbf{\Gamma_R}(E)\mathbf{G_C}^{\dagger}(E)] \\ &= \mathrm{Tr}[\mathbf{\Gamma_L}(E)(\mathbf{G_C^0}(E) + \mathbf{G_C^0}(E)(\mathbf{W} - E\mathbf{S})\mathbf{G_C^0}(E))\mathbf{\Gamma_R}(E)(\mathbf{G_C^0}(E) + \mathbf{G_C^0}(E)^{\dagger}] \end{aligned} \tag{III.61}$$

D'après la forme de ces matrices, l'expression de la transmission peut se simplifier sous la forme suivante :

$$T(E) = \mathrm{Tr}[\mathbf{\Gamma_L}(E)\mathbf{G_C^0}(E)(\mathbf{W} - E\mathbf{S})\mathbf{G_C^0}(E)\mathbf{\Gamma_R}(E)\mathbf{G_C^{0\dagger}}(E)(\mathbf{W}^{\dagger} - E\mathbf{S}^{\dagger})\mathbf{G_C^{0\dagger}}(E)] \tag{III.62}$$

La trace étant une forme linéaire, on peut réécrire la transmission selon l'expression suivante :

$$T(E) = \mathrm{Tr}[\mathbf{G_C^{0\dagger}}(E)\mathbf{\Gamma_L}(E)\mathbf{G_C^0}(E)(\mathbf{W} - E\mathbf{S})\mathbf{G_C^0}(E)\mathbf{\Gamma_R}(E)\mathbf{G_C^{0\dagger}}(E)(\mathbf{W}^{\dagger} - E\mathbf{S}^{\dagger})]. \tag{III.63}$$

Pour rappel, les matrices $\mathbf{G_C^{0\dagger}}(E)\mathbf{\Gamma_L}(E)\mathbf{G_C^0}(E)$ et $\mathbf{G_C^0}(E)\mathbf{\Gamma_R}(E)\mathbf{G_C^{0\dagger}}(E)$ s'écrivent :

$$\mathbf{G_C^{0\dagger}}(E)\mathbf{\Gamma_L}(E)\mathbf{G_C^0}(E) = \begin{pmatrix} \mathbf{G_l^{0\dagger}\Gamma_l G_l^0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

$$G_C^0(E)\Gamma_R(E)G_C^{0\dagger}(E) = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{G_r}^0\mathbf{\Gamma_r G_r}^{0\dagger} \end{pmatrix}$$

Nous allons à présent utiliser une autre expression de la fonction de Green :

$$\begin{aligned} G(E) &= \frac{1}{ES - H - \Sigma(E)} \\ G^{\dagger}(E) &= \frac{1}{ES - H - \Sigma^{\dagger}(E)} \end{aligned} \tag{III.64}$$

On a la relation suivante :

$$i(G(E) - G^{\dagger}(E)) = G(E)\Gamma(E)G^{\dagger}(E) \tag{III.65}$$

$$\text{avec} \quad i(G(E) - G^{\dagger}(E)) = -2\mathrm{Im}G(E).$$

Nous rappelons aussi que la densité d'état peut s'exprimer à l'aide des fonctions de Green grâce à la formule suivante :

$$D(E) = \lim_{\eta \to 0^+} \frac{i(G(E) - G^\dagger(E))}{2\pi} \tag{III.66}$$

et ainsi :

$$D(E) = \lim_{\eta \to 0^+} \frac{1}{2\pi} G(E)\Gamma(E)G^\dagger(E). \tag{III.67}$$

La matrice $\mathbf{W} - E\mathbf{S}$ (couplage) peut s'écrire dans le contact décomposé l et r :

$$\mathbf{W} - E\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{W}_{lr} - E\mathbf{S}_{lr} \\ (\mathbf{W}_{lr} - E\mathbf{S}_{lr})^\dagger & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

alors, on a :

$$(\mathbf{W} - E\mathbf{S})^\dagger = \mathbf{W} - E\mathbf{S} \tag{III.68}$$

On peut alors recalculer la transmission :

$$T(E) = 4\pi^2 \mathrm{Tr}[D_l^\dagger(E)(\mathbf{W} - E\mathbf{S})D_r(E)(\mathbf{W} - E\mathbf{S})] \tag{III.69}$$

Et comme :

$$D_l^\dagger(E)(\mathbf{W} - E\mathbf{S})D_r(E)(\mathbf{W} - E\mathbf{S}) = \begin{pmatrix} D_l^\dagger(E)(\mathbf{W}_{lr} - E\mathbf{S}_{lr})D_r(E)(\mathbf{W}_{rl} - E\mathbf{S}_{rl}) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

En notant I,$I' \in l$, J, $J' \in r$:

$$T(E) = 4\pi^2 \sum_{I,I'} \sum_{J,J'} D_{lII'}^\dagger(E)(W_{I'J'} - ES_{I'J'})D_{rJ'J}(E)(W_{JI} - ES_{JI}) \tag{III.70}$$

La formule que nous obtenons est symétrique. En effet, $D_{lII'}$ et $D_{rJ'J}$ jouent le même rôle. C'est en pratique qu'on voit la différence : l'une des électrodes est une pointe avec un couplage entre l'atome en apex et la surface étudiée différent du couplage entre l'apex et le réservoir.

4.2 A partir de la formulation de Bardeen

Nous allons à présent expliciter le modèle de Bardeen présenté dans la section 3.1 dans une base localisée orthogonale, par exemple la base *spd* que nous avons utilisée lors des calculs liaisons fortes.

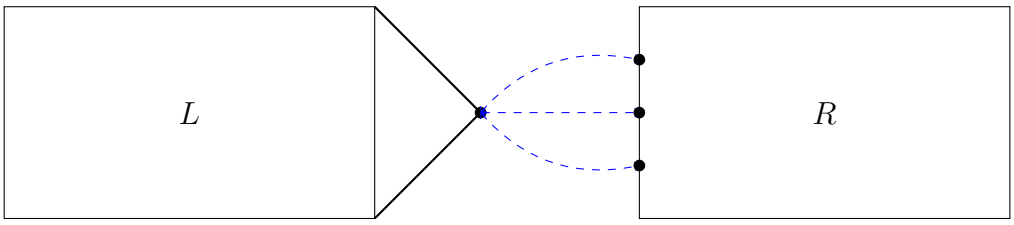

Figure III.6 – Système comportant une pointe. Les couplages sont comptés à partir de l'atome de l'apex de la pointe.

Toujours en considérant un système composé de deux électrodes et d'un contact, et en gardant les notations utilisées précédemment, la transmission s'écrit :

$$T(E) = \sum_{\mu \in L, \nu \in R} |\langle \Phi_\mu | W | \Phi_\nu \rangle|^2 \delta(E - E_\mu) \delta(E - E_\nu) \tag{III.71}$$

où W est le couplage entre les différentes parties.

$|\Phi_\mu\rangle$ et $|\Phi_\nu\rangle$ s'écrivent dans la base des liaisons fortes (qui est orthogonale) :

$$\begin{aligned} |\Phi_\mu\rangle &= \sum_{I \in l} c_I^\mu |I\rangle \\ |\Phi_\nu\rangle &= \sum_{J \in r} c_J^\nu |J\rangle \end{aligned} \tag{III.72}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_\mu | W | \Phi_\nu \rangle &= \sum_{I \in l} \sum_{Jinr} c_I^{\mu *} c_J^\nu \langle I | W | J \rangle \\ \langle \Phi_\nu | W | \Phi_\mu \rangle &= \sum_{I' \in l} \sum_{J'inr} c_{J'}^{\nu *} c_{I'}^\mu \langle J' | W | I' \rangle \end{aligned} \tag{III.73}$$

et donc :

$$T(E) = 4\pi^2 \sum_{I,I'} \sum_{J,J'} (\sum_\mu c_I^{\mu *} c_{I'}^\mu \delta(E - E_\mu)) (\sum_\nu c_{J'}^{\nu *} c_J^\nu \delta(E - E_\nu)) \langle I | W | J \rangle \langle J' | W | I' \rangle \tag{III.74}$$

En développant cette équation sur μ et ν, on retrouve alors la densité d'états trouvée dans l'expression III.56. Et en intégrant cette expression, on retrouve l'expression du courant développée en III.56. La différence entre ces deux descriptions vient du fait qu'en III.56, on n'a qu'une seule orbitale.

4.3 Au-delà du premier ordre

La géométrie de départ est la même que pour la section précédente (III.5).

Nous avons toujours la relation :

$$T(E) = \mathrm{Tr}[\Gamma_L(E)G_C(E)\Gamma_R(E)G_C^\dagger(E)] \tag{III.75}$$

On peut alors écrire la fonction de Green G_C en fonction des matrices T :

$$G_C = G_C^0 + G_C^0 T G_C^0 \tag{III.76}$$

et

$$\begin{aligned} T &= (1 - VG_C^0)^{-1}V \\ &= V(1 - G_C^0 V)^{-1} \\ &= tV \end{aligned} \tag{III.77}$$

Le premier ordre revient à $T\tilde{V}$, ou $t\tilde{1}$. On retrouve alors ce que nous avons démontré dans le paragraphe précédent.

En injectant le développement de III.76 dans l'expression de Landauer, on obtient :

$$T(E) = \mathrm{Tr}[\Gamma_L(G_0 + G_0 tVG_0)\Gamma_R(G_0 + G_0 tVG_0)^\dagger] \tag{III.78}$$

La forme des matrices étant toujours par blocs dont certains sont nuls, on peut simplifier cette expression :

$$T(E) = \mathrm{Tr}[\Gamma_L(G_0 tVG_0\Gamma_R G_0^\dagger V^\dagger t^\dagger G_0^\dagger] \tag{III.79}$$

La trace étant une forme linéaire, on peut modifier cette expression par permutation circu-

laire pour faire apparaître la densité d'états $G\Gamma G^\dagger = 2\pi D$:

$$T(E) = 4\pi^2 \mathrm{Tr}[D_L^\dagger(E)(tV)D_R(E)(tV)^\dagger] \tag{III.80}$$

Étudions la matrice $t = (1 - VG_0)^{-1}$:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{V}_{lr} \\ \mathbf{V}_{rl} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$
$$\mathbf{G_C}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{g_l}^0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{g_c}^0 \end{pmatrix}$$
$$\mathbf{VG_C}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{V}_{lr}.\mathbf{g_r}^0 \\ \mathbf{V}_{rl}.\mathbf{g_l}^0 & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

Soit :

$$\mathbf{t}^{-1} = \begin{pmatrix} Id & -\mathbf{V}_{lr}.\mathbf{g_r}^0 \\ -\mathbf{V}_{rl}.\mathbf{g_l}^0 & Id \end{pmatrix}$$

Posons :

$$\mathbf{t} = \begin{pmatrix} \mathbf{t}_{ll} & \mathbf{t}_{lr} \\ \mathbf{t}_{rl} & \mathbf{t}_{rr} \end{pmatrix}$$

En utilisant $\mathbf{t}^{-1} \times \mathbf{t} = Id$, on trouve les quatre équations matricielles suivantes :

$$\begin{cases} t_{ll} - t_{lr}V_{lr}.g_l^0 & = Id \\ -t_{rl}V_{lr}g_r^0 + t_{rr} & = Id \\ t_{rl} - t_{rr}V_{rl}g_l^0 & = 0 \\ -t_{ll}V_{lr}g_r^0 + t_{lr} & = 0 \end{cases}$$

On trouve en résolvant le système :

$$\begin{cases} t_{ll} & = (1 - V_{lr}g_r^0V_{rl}g_l^0)^{-1} \\ t_{rr} & = (1 - V_{rl}g_l^0V_{lr}g_r^0)^{-1} \end{cases}$$

Seuls les termes diagonaux sont significatifs.

Ainsi, nous pouvons continuer le calcul de la transmission $T(E)$ définie par l'équation III.78. Nous avons explicité au cours de ce développement la forme de chacune des matrices impliquées dans l'expression de la transmission III.78, aussi, après un calcul matriciel, on obtient :

$$\mathbf{D_L^\dagger(E)(tV)D_R(E)(tV)^\dagger} = \begin{pmatrix} \mathbf{D_l}^\dagger & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathbf{t}_{ll} & \mathbf{t}_{lr} \\ \mathbf{t}_{rl} & \mathbf{t}_{rr} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{V}_{lr} \\ \mathbf{V}_{rl} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D_r} \end{pmatrix} \times \mathbf{(tV)}^\dagger$$

$$= \begin{pmatrix} \mathbf{D_l t_{ll} V_{lr} D_r V_{rl} t_{rr}^\dagger} & c.c \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

Et ainsi :

$$T(E) = 4\pi^2 \mathrm{Tr}[D_l t_{ll} V_{lr} D_r V_{rl} t_{rr}^\dagger] \tag{III.81}$$

avec :

$$\begin{cases} t_{ll} & = (1 - V_{lr} g_r^0 V_{rl} g_l^0)^{-1} \\ t_{rr} & = (1 - V_{rl} g_l^0 V_{lr} g_r^0)^{-1} \\ t_{rr}^\dagger & = (1 - g_r^{0\dagger} V_{rl} g_l^{0\dagger} V_{lr})^{-1} \end{cases}$$

Cette formule est presque la formule utilisée par Flores *et al.* [11] :

$$T(E) = 4\pi^2 \mathrm{Tr}[V_{rl} D_l t_{ll} V_{lr} D_r t_{rr}^\dagger] \tag{III.82}$$

où :

$$\begin{cases} t_{ll} & = (1 - V_{lr} g_r^0 V_{rl} g_l^0)^{-1} \\ t_{rr}^\dagger & = (1 - V_{rl} g_l^{0\dagger} V_{lr} g_r^{0\dagger})^{-1} \end{cases}$$

Nous aurions obtenu la même expression si dans notre développement, nous avions utilisé $T = V(1 - G^0 V)^{-1}$ au lieu de $T = (1 - VG^0)^{-1} V$ comme nous l'avons écrit en III.77. Cela donnerait :

$$T(E) = 4\pi^2 \mathrm{Tr}[D_l t_{ll} V_{lr} D_r t_{rr}^\dagger V_{rl}]$$

qui par permutation circulaire donne la formule de Flores.

Cette formule est parfaitement équivalente à l'approche de Landauer : pour arriver à ce résultat, nous avons seulement utilisé un découpage du système en sous parties différentes.

Conclusion du chapitre

Nous avons développé dans ce chapitre :

- Le modèle de Landauer-Büttiker grâce auquel nous avons déterminé l'expression du courant en fonction de la transmission sur laquelle sont fondés nos calculs :

$$I = \frac{e}{h} \int_{\mu_L}^{\mu_R} T(E) dE.$$

- Deux méthodes avec lesquelles nous avons été en mesure de calculer la transmission $T(E)$: tout d'abord le calcul issu de la méthode *ab initio* fondée sur des "raccords" de fonction d'onde, et la méthode des fonctions de Green utilisée en TB. Il est possible de calculer la transmission en *ab initio* à l'aide des fonctions de Green, mais il faut alors effectuer un calcul à l'aide des fonctions de Wannier [12]
- Dans un mode de transport tunnel, où le couplage entre l'une des électrodes et le contact est faible, nous avons décrit le modèle de Bardeen, son approximation avec le modèle de Tersoff et Hamann.
- Enfin, nous avons fait démontré comment on pouvait passer du modèle de Landauer-Büttiker au modèle de Tersoff et Hamann, montrant ainsi la validité du modèle que nous allons utiliser pour les résultats de calcul de transport électronique balistique.

Références bibliographiques

[1] Alexander Smogunov, Andrea Dal Corso, and Erio Tosatti. *Ballistic conductance of magnetic co and ni nanowires with ultrasoft pseudopotentials.* Phys. Rev. B **70**, 045417 (2004). 71

[2] Kari Laasonen, Alfredo Pasquarello, Roberto Car, Changyol Lee, and David Vanderbilt. *Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials.* Phys. Rev. B **47**, 10142–10153 (1993). 71

[3] Vanderbilt D. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.* Phys. Rev. B **41**, 7892–7895 (1990). 71

[4] Hyoung Joon Choi and Jisoon Ihm. *Ab initio pseudopotential method for the calculation of conductance in quantum wires.* Phys. Rev. B **59**, 2267–2275 (1999). 72, 73

[5] Daniel S. Fisher and Patrick A. Lee. *Relation between conductivity and transmission matrix.* Phys. Rev. B **23**, 6851–6854 (1981). 77, 82

[6] J. Bardeen. *Tunnelling from a many-particle point of view.* Phys. Rev. Lett. **6**, 57–59 (1961). 77

[7] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Theory and application for the scanning tunneling microscope.* Phys. Rev. Lett. **50**, 1998–2001 (1983). 77

[8] Spanjaard D. Desjonquères M. C. *Concepts in surface physics* Springer **Second Edition** (1993) 78

[9] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Theory of the scanning tunneling microscope.* Phys. Rev. B **31**, 805–813 (1985). 79

[10] V. Meunier and Ph. Lambin. *Tight-binding computation of the stm image of carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **81**, 5588–5591 (1998). 80

[11] N. Mingo, L. Jurczyszyn, F. J. Garcia-Vidal, R. Saiz-Pardo, P. L. de Andres, F. Flores, S. Y. Wu, and W. More. *Theory of the scanning tunneling microscope : Xe on ni and al.* Phys. Rev. B **54**, 2225–2235 (1996). 89

[12] W. Kohn. *Analytic properties of bloch waves and wannier functions.* Phys. Rev. **115**, 809–821 (1959). 90

Chapitre IV

Vers la simulation de véritables images STM

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de transport électronique obtenus par les deux méthodes décrites dans le chapitre précédent. Dans un premier temps, nous expliciterons les transmissions obtenues pour différentes géométries, en commençant par le fer et le chrome volumiques, puis en s'approchant au fur et à mesure de la géométrie STM pointe-surface. Ensuite, nous présenterons les cartes STS et STM obtenues.

Dans le chapitre précédent, nous n'avons pas abordé la question du spin. Le principe de base du SP-STM s'inscrit dans l'apparition d'un contraste provoqué par la différence des configurations magnétiques de la pointe et de la surface étudiée. Aussi, nous étudierons des cas extrêmes : configuration ferromagnétique entre les deux électrodes, ou antiferromagnétique.

Cela nous permettra ensuite d'évaluer la magnétorésistance tunnel qui est induite de l'aimantation respective des électrodes.

1 Première utilisation du SP-STM

Les premières images de SP-STM sont datées des années 1990, réalisées par Wiesendanger *et al.* [1]. Dans cette publication, ces derniers ont étudié une surface de chrome avec l'aide d'une pointe de tungstène, visualisant alors le contraste de spin. L'évolution des études de Wiesendanger a ensuite pris la direction du fer. Le choix du fer et du chrome est dû à la simplicité apparente du magnétisme de ces matériaux.

La technique améliorée au fur et à mesure des ans a permis d'obtenir des résultats de plusieurs nature : d'une part, par imagerie STS, Wiesendanger et son équipe ont montré le caractère antiferromagétique du chrome [1] [2]. D'autre part, combinée à l'imagerie en courant constant, les terrasses de hauteur atomique ont pu être visualisées avec un contraste lié au moment magnétique de chaque terrasse.

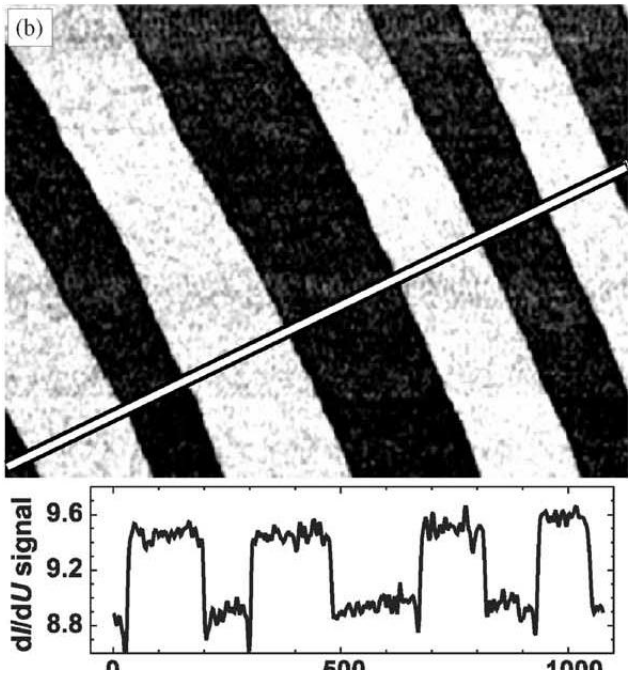

Figure IV.1 – Carte STM combinée avec une courbe $\frac{dI}{dV}$.

On peut voir sur la figure IV.1 les différentes terrasses de chrome. Le contraste opposé correspond au moment magnétique opposé d'une terrasse à l'autre. Enfin, cela est de nouveau vérifié sur la courbe $\frac{dI}{dV}$.

Aujourd'hui encore, les systèmes Fe-Cr offrent des perspectives attrayantes. Nous pouvons d'ailleurs citer S. Kawahara *et al* [3], et ses images de la surface Cr(001) et de Cr/Cr(001), qui montrent également le contraste magnétique (IV.2).

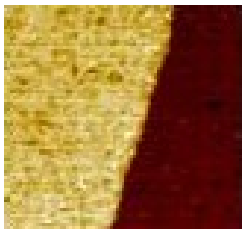

Figure IV.2 – Image STM de deux terrasses adjacentes de Cr(001), V=1V et 500 pA.

2 Présentation des systèmes étudiés et de leur géométrie en fonction de la méthode de calcul utilisée

Les systèmes que nous avons étudiés sont composés de fer et de chrome. Nous avons analysé la structure électronique du chrome en profondeur dans le chapitre II, et nous allons voir au cours de ce chapitre l'influence du fer au travers du transport électronique.

2.1 Géométrie du système adaptée au transport électronique

2.1.1 Périodicité dans le plan (xy)

Nous allons étudier le transport électronique dans la direction z. Les électrodes qu'on considère sont parfaites et périodiques dans la direction de propagation du courant z. Leur section est selon le système étudié, finie (cas du fil), ou infinie périodique (cas d'une surface).

On peut, dans tous les cas, voir les électrodes comme une succession de plans unitaires identiques dans la direction z. En choisissant des plans suffisamment épais (typiquement 6 plans atomiques pour les interfaces plates, jusqu'à 12 pour système comprenant la pointe), on peut alors supposer que chaque plan interagit seulement avec ses plus proches voisins (*ab initio* comme TB).

En *ab initio*, on résout alors la continuité aux interfaces d'un plan des électrodes une seule fois, et ce qui importe est alors la continuité des fonctions d'onde à l'interface électrode-conducteur.

En TB, on peut alors calculer la fonction de Green g_α de l'électrode α isolée uniquement sur le plan de contact entre l'électrode et le conducteur.

Les électrodes étant ainsi considérées comme périodiques dans le plan (xy) perpendiculaire à la direction de propagation, le calcul de la transmission doit être effectué pour un ensemble de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_{//}$ idéalement répartis dans la zone de Brillouin 2D correspondante, et le résultat total est une somme sur ces vecteurs.

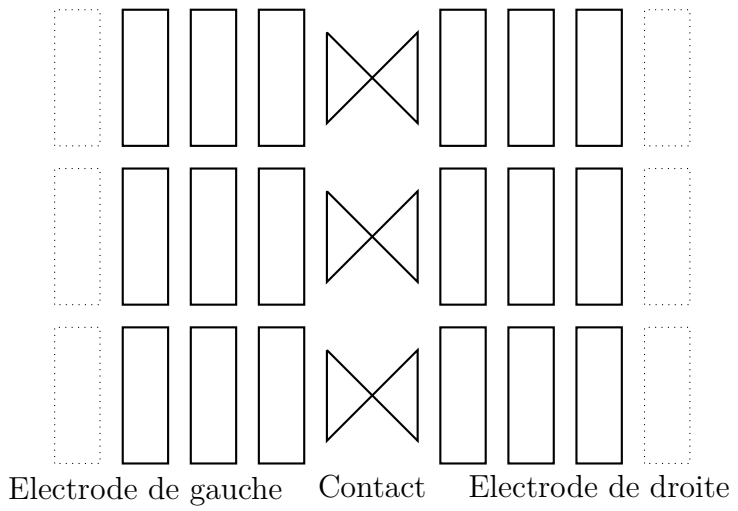

Figure IV.3 – Périodicité du système dans le plan (xy), *ab initio* et TB.

2.1.2 Traitement des électrodes et du contact

ab initio

D'un point de vue purement pratique, les calculs auto-cohérents des électrodes et du conducteur se font à part.

On calcule donc séparément les électrodes. Par exemple, pour deux interfaces Fe(001)-Cr(001) en vis-à-vis, les électrodes sont constituées d'une cellule du matériau volumique. Par périodicité dans le plan (xy), on trouve alors une surface semi-infinie, et on peut y "accrocher" le contact.

Le contact en revanche est calculé un peu différemment : il doit être inclu dans les électrodes. Cela signifie qu'il doit, à partir d'un certain nombre de couches atomiques, reproduire le comportement volumique. Ensuite, on tronque le contact effectif aux limites volumiques pour le raccord avec les électrodes. Pour des questions de périodicité selon l'axe z, on inclut le contact lui-même (par exemple surface Fe(001)-vide-Cr(001)) dans un système plus grand dans lequel on découpera le contact. Cela permet d'avoir des conditions volumiques aux interfaces électrodes-contact.

Les systèmes sont donc assez lourds. On utilise, pour le système pointe de fer-Cr(001), environ 150 atomes, ce qui est colossal pour un calcul de transport en *ab initio*. Un tel système demanderait 24h en utilisant 8 processeurs pour un calcul d'une seule énergie et un échantillonnage en points k de 100×100. En liaisons fortes cela prendrait entre 2h et 4h dans les mêmes conditions.

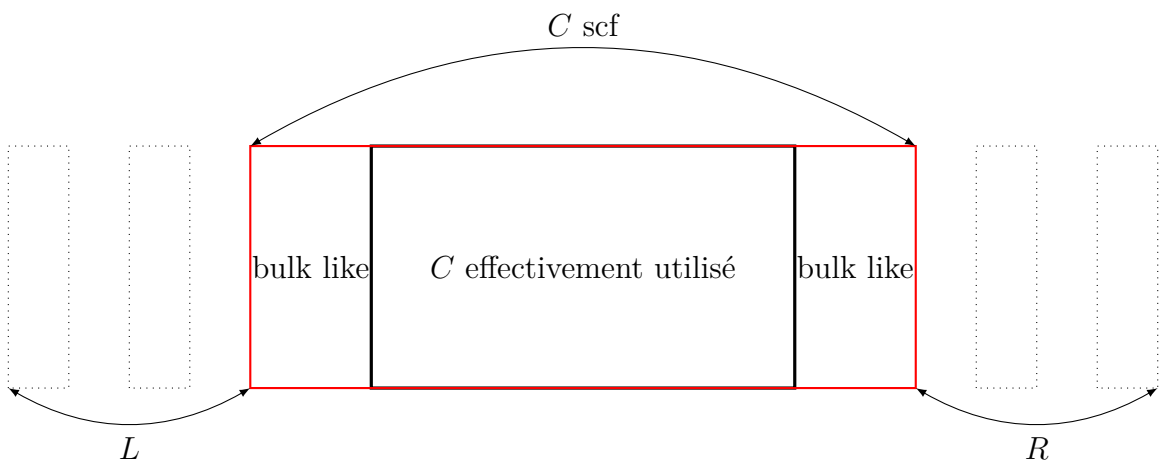

Figure IV.4 – Découpage du contact aux limites du comportement volumique.

Il en va de même pour le système avec une pointe de fer, nous le montrons sur la figure IV.5.

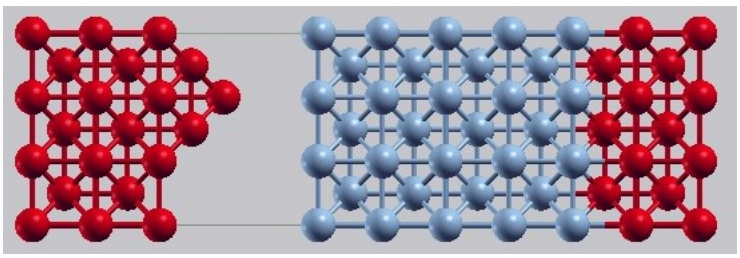

Figure IV.5 – Géométrie du système pour le calcul auto-cohérent. On observe la pointe en fer (rouge), puis le chrome (bleu), et de nouveau du fer avec de conserver la périodicité selon z.

Liaisons fortes

En liaisons fortes c'est un peu plus direct : les calculs auto-cohérents des électrodes et du contact peuvent être faits séparément. Le contact est également inclus dans une configuration volumique : en soit, on le tronquera également à cela près qu'il n'y a pas de seconde interface pour permettre la périodicité en z.

2.2 Convention pour les courants de spin

Dans notre étude, le fer est ferromagnétique, et le chrome antiferromagnétique. Pour le chrome, les canaux de spin sont indifférenciés en volume. Pour le fer, en revanche, il existe un canal de spin majoritaire et un canal minoritaire. Par convention, afin d'étudier l'influence de

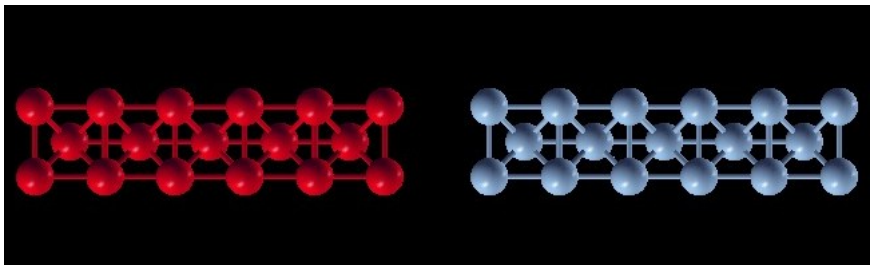

Figure IV.6 – Configuration du système en TB pour une interface plate Fe(001)-Cr(001) ; Fe(001) (en rouge), Cr(001) (en bleu).

l'interaction magnétique entre le fer et le chrome, nous désignerons par spin majoritaire (ou ↑) le canal imposé par le fer (resp. pour le canal minoritaire (ou ↓)), correspondant à ce qui est représenté sur la figure IV.7.

Dans la suite de cette étude, nous noterons "AF" le couplage antiferromagnétique entre le fer et le chrome, et FM le couplage ferromagnétique entre le fer et le chrome. Les différentes configurations sont rappelées sur la figure IV.7.

Pour les systèmes Fe/Cr, l'électrode de gauche sera le fer et l'électrode de droite sera le chrome.

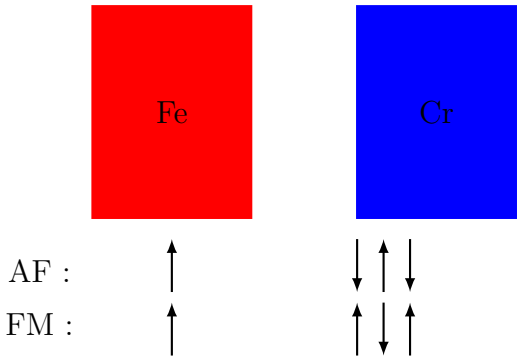

Figure IV.7 – Deux possibilités de couplage entre le fer et le chrome : AF et FM.

2.3 Systèmes traités

Nous avons étudié deux systèmes de fer et de chrome :

- l'interface plate Fe(001)-Cr(001),
- une pointe de fer vis-à-vis d'une surface Cr(001).

Ces deux systèmes nous permettent d'aller progressivement vers une configuration SP-STM. En effet, les couplages pointe-surface jouant une part importante dans l'imagerie STM, passer d'une interface plate à une pointe relève d'un aspect pédagogique. Citons ici Berthod *et al.* [4],

qui ont dénombré les types d'interactions possibles dans différentes configurations sur la figure A.1 tirée de la publication.

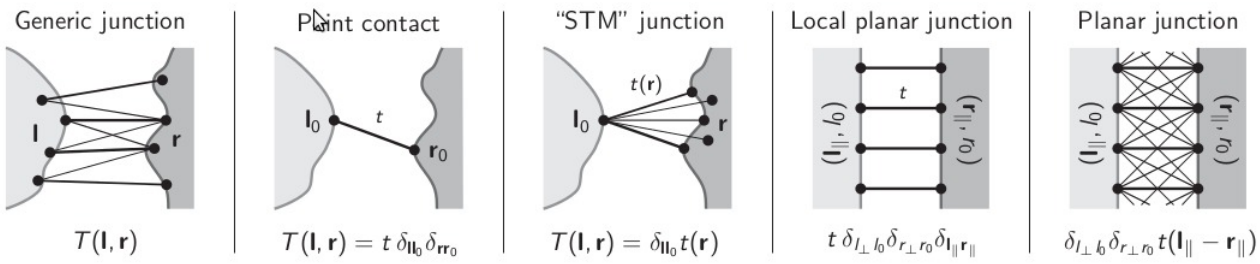

Figure IV.8 – Différentes possibilités de couplages selon la géométrie considérée pour le transport.

Nous aborderons ainsi les configurations notées "STM junction" et "planar junction".

3 Introduction d'une différence de potentiel

La plupart des simulations d'image STM qui sont calculées de nos jours utilise le modèle de Tersoff et Hamann [5]. Comme nous l'avons vu au chapitre III, ces simulations négligent l'effet de la pointe sur l'image. Nous avons donc poussé l'étude un peu plus loin, en introduisant une différence de potentiel rigide entre l'électrode de gauche et le reste du système.

Schéma du système

Lorsque les électrodes et la partie centrale sont mises en contact, le niveau de Fermi du système global est égalisé. Pour appliquer la différence de potentiel, nous avons ajouté au potentiel chimique de l'électrode sondeuse (dans nos calculs le fer), une différence de potentiel V ce qui fait qu'à la fin, nous avons calculé pour une énergie E donnée la transmission $T(E+eV)$.

Évaluation du courant et de la conductance différentielle

Le principe de base du STM est le suivant : en appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, on amorce un flux d'électrons, qui vont permettre, selon la valeur de la différence de potentiel, de sonder les états vides ou pleins de la surface étudiée.

Le calcul du courant s'effectue en intégrant la transmission calculée par les méthodes citées au chapitre III entre 0 et eV.

On a :

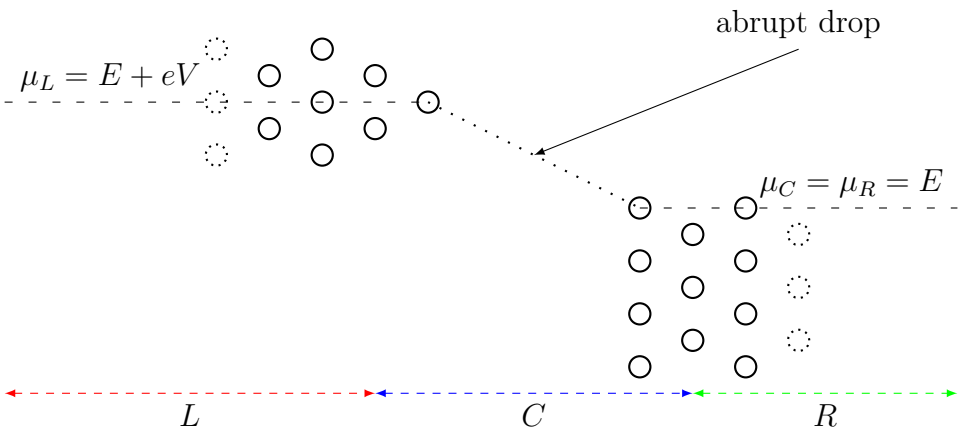

Figure IV.9 – Introduction d'une différence de potentiel V rigide entre l'électrode de gauche L et le reste du système $C + R$.

$$\begin{aligned} I(V) &= \frac{e^2}{h}\int_{\mu_R}^{\mu_L} T(E,V)dE \\ &= \frac{e^2}{h}\int_{\mu_R}^{\mu_R+eV} T(E,V)dE \\ &= \frac{e^2}{h}\int_{0}^{eV} T(E,V)dE \quad \text{car avant l'application du potentiel,} \quad \mu_L = \mu_R. \end{aligned} \tag{IV.1}$$

Pour avoir la conductance différentielle à l'issue de ce calcul, il suffit de dériver l'expression du courant obtenue précédemment par rapport à la différence de potentiel V :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{e^2}{h}[T(E = eV, V) + \int_0^{eV} \frac{d[T(E,V)]}{dV} dE] \tag{IV.2}$$

Le premier terme de cette expression est la transmission calculée par les méthodes décrites au chapitre III. Le second terme est crucial et reflète la dépendance en tension de la transmission.

En quoi est-il crucial ? Si on suppose que la transmission ne dépend pas de la différence de potentiel appliquée, alors, quelle que soit la valeur de la différence de potentiel, $\frac{d[T(E,V)]}{dV}$ est nulle. C'est ce qu'on fait dans la méthode de Tersoff et Hamann, et alors la contribution de la pointe est une constante. Au contraire, si ce terme a son importance, on verra son effet en regardant la conductance différentielle.

Nous avons négligé ce terme même si nous connaissons son importance, car en calculant la valeur de ce terme pour des différences de potentiel proches, nous avons pu constaté qu'il est assez faible. Toutefois, il est inclus dans tous les calculs d'intégrale.

Calculs effectués : spectroscopie et microscopie

Dans ce qui va suivre, nous avons procédé à deux types de calculs, qui sont représentatifs de ce que peuvent mesurer les expérimentateurs.

- Mode spectroscopique : Nous avons calculé, pour une énergie égale à la tension appliquée, et représenté la transmission en fonction de la tension appliquée, soit $T(E = V, V)$. Cela nous permet de visualiser les variations de la conductance différentielle (allégée de son terme dépendant de la tension) en fonction de la tension. En regardant cette courbe à deux positions données, nous avons pu étudier la corrugation des systèmes.
- Mode microscopique : Nous avons calculé, en appliquant une tension V au système, le courant $I(V)$ en intégrant la transmission en fonction de l'énergie. En effectuant ce calcul à différentes positions (x, y), à une cote donnée z, nous avons pu faire une image de la surface de chrome et calculer la TMR.

Pour rappel, nous n'avons pu effectuer ce type de calculs qu'en TB.

En pratique, les calculs sont très contraignants : pour le système pointe de fer-Cr(001), le calcul auto-cohérent nécessite 13 heures avec 8 processeurs. Puis, chaque calcul $T(E = V, V)$ demande 3h30 de calcul pour une seule énergie.

Enfin, le calcul de l'image STM requiert d'abord d'effectuer un calcul auto-cohérent à différentes positions de la pointe par rapport à la surface, soit 4h par position, puis de calculer la transmission pour une échelle d'énergies entre 0 et eV. Pour 5 énergies, le calcul dure 18h par position.

4 Analyse des résultats

Nous avons vu au chapitre précédent la formule de Bardeen en base localisée, et nous en avons déduit la transmission :

$$T(E) = 4\pi^2 \sum_{i,i' \in L} \sum_{j,j' \in R} (\sum_{\mu,\mu'} c_i^{\mu *} c_i^{\prime \mu'} \delta(E - E_\mu))(\sum_{\nu,\nu'} c_j^{\prime \nu' *} c_j^{\nu} \delta(E - E_\nu)) \langle i\mu | W | j\nu \rangle \langle j'\nu' | W | i'\mu' \rangle \quad \text{(IV.3)}$$

La transmission comporte plusieurs données : d'une part, elle dépend de la distance entre le matériau sondeur et le matériau sondé ; d'autre part, comme on peut en avoir une idée grâce à la formule de Tersoff et Hamann, c'est une convolution des densités d'états de chaque matériau impliqué. La formule de la transmission de Bardeen explicitée ci-avant (IV.3) nous

permet d'avancer en base localisée qu'il a y des contributions de la densité d'états de chaque type d'orbitales de la base qui sont de même type ou de type différent.

Expliciter chacun de ces termes est fastidieux. Nous avons décidé de ne prendre en compte que les termes diagonaux : nous ne regarderons dans cette formule que des termes de type $s-s$, $p-p$ ou $d-d$. En l'occurrence, l'étude de la surface Cr(001) au chapitre II nous a permis de déduire que les orbitales les plus susceptibles de participer au transport sont de nature d_{z^2} et p_z. Ce sont les termes que nous prendrons en compte. Ainsi, la formule de la transmission se limitera à :

$$T(E) = 4\pi^2 \sum_{i,\mu} \sum_{j,\nu} D^L_{i,\mu}(E_f + eV + E) D^R_{j,\nu}(E_f + E) |\langle i\mu|W|j\nu\rangle|^2 \tag{IV.4}$$

On voit donc le couplage entre les densités d'états de la partie gauche (L) ou la pointe, et de la partie droite (R) ou la surface.

5 Étude du chrome et du fer en volume

Dans cette section, nous allons étudier le transport électronique du fer et du chrome en volume selon les méthodes *ab initio* et TB. C'est un bon moyen d'obtenir des calculs de référence sur les matériaux étudiés. De plus, cela nous permet de montrer la qualité du modèle TB que nous avons exploité, et enfin, cela permet aussi de montrer l'équivalence des résultats du calcul de la transmission par la continuité des fonctions d'onde utilisée en *ab initio* et la méthode des fonctions de Green qui nous a servi en liaisons fortes.

5.1 Le chrome en volume

5.1.1 Résultats de l'approche *ab initio*

Représenter la transmission en fonction de l'énergie permet d'obtenir une courbe qui reflète la densité d'états.

On peut voir sur la figure IV.10 que les spins ↑ et ↓ sont équivalents en volume, ce qui semble logique puisque le chrome est antiferromagnétique dans notre étude. Plusieurs énergies sont à noter dans ce graphe : on observe plusieurs pics, à -1.2 eV et à 1 eV. A -0.2 eV, on observe une chute de transmission.

cartes 2D $T(k_x, k_y)$

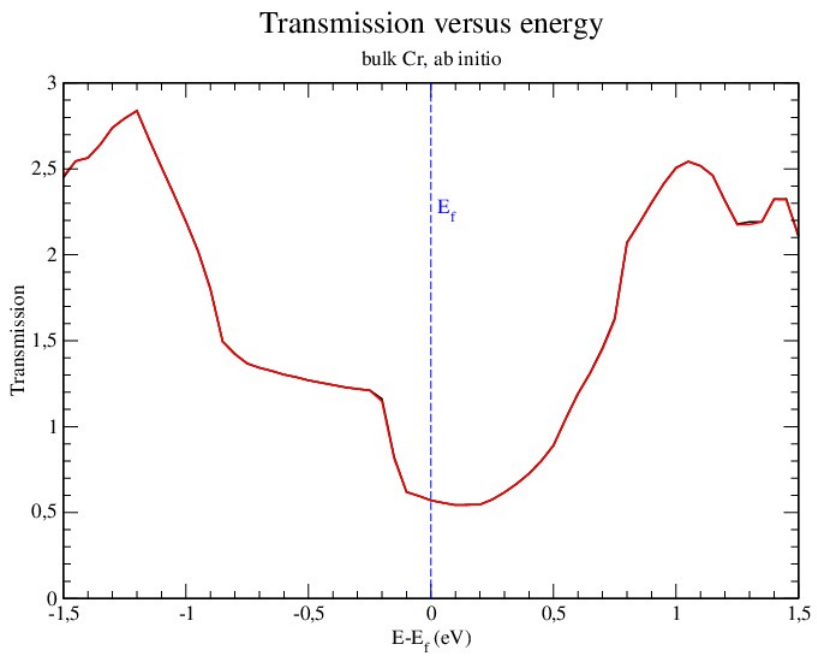

Figure IV.10 – Transmission en fonction de l'énergie, chrome volumique, spins ↑ (bleu) et ↓ (rouge).

Les cartes que nous présenterons dans ce paragraphe permettent de vérifier quels sont les vecteurs d'onde $\mathbf{k}_{\|}$ importants participant à la transmission dans la zone de Brillouin $2D$ du système. On peut les représenter à différentes énergies. La plus notable est évidemment celle au niveau de Fermi : on projette sur la zone de Brillouin $2D$ les bandes qui coupent le niveau de Fermi dans la direction k_z, ce qui représente la surface de Fermi [6] du chrome en volume (Fig. IV.12).

Cette coupe de la surface de Fermi montre tous les états qui se projettent sur un point k donné. La brillance permet de dénombrer le nombre d'états qui participent au transport. Comme nous l'avons dit précédemment, la figure IV.11 montre le nombre de bandes qui coupent le niveau de Fermi dans la direction k_z. Nous pouvons également la voir en représentant la surface de Fermi du chrome issue d'un calcul *ab initio* [7] ; on y retrouve les contributions des des bandes croisant le niveau de Fermi, et la correspondance entre les zones brillantes de notre carte $T(k_x, k_y)$.

Sur la figure IV.12, on peut voir les différentes bandes coupant le niveau de Fermi, et dont on voit la projection sur la figure IV.11.

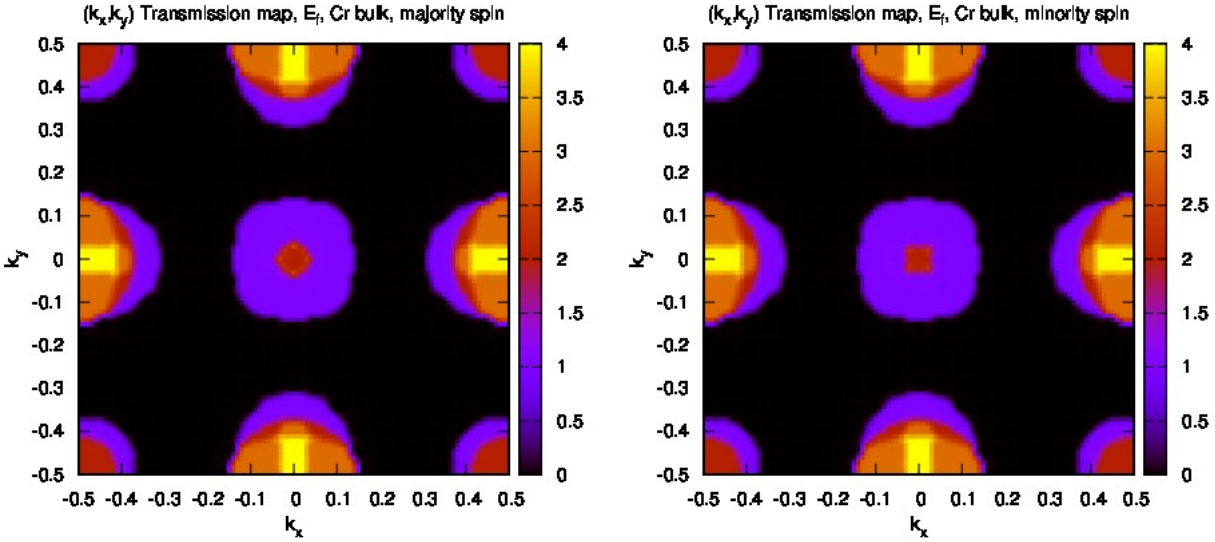

Figure IV.11 – Carte 2D $T(k_x, k_y)$ du chrome volumique à l'énergie $E = E_f$; gauche : ↑, droite : ↓, les cartes de chaque spin sont bien identiques.

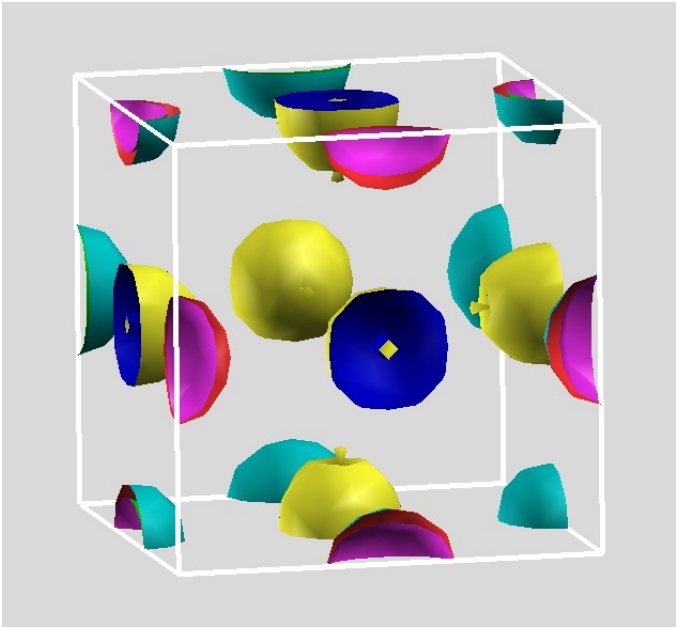

Figure IV.12 – Surface de Fermi du chrome volumique, *ab initio*.

5.1.2 Résultats de l'approche liaisons fortes

Nous aborderons d'abord la courbe de transmission en fonction de l'énergie, puis les cartes $T(k_x, k_y)$. La comparaison entre les résultats TB et DFT est impressionnante, et permet de valider notre modèle.

Transmission en fonction de l'énergie

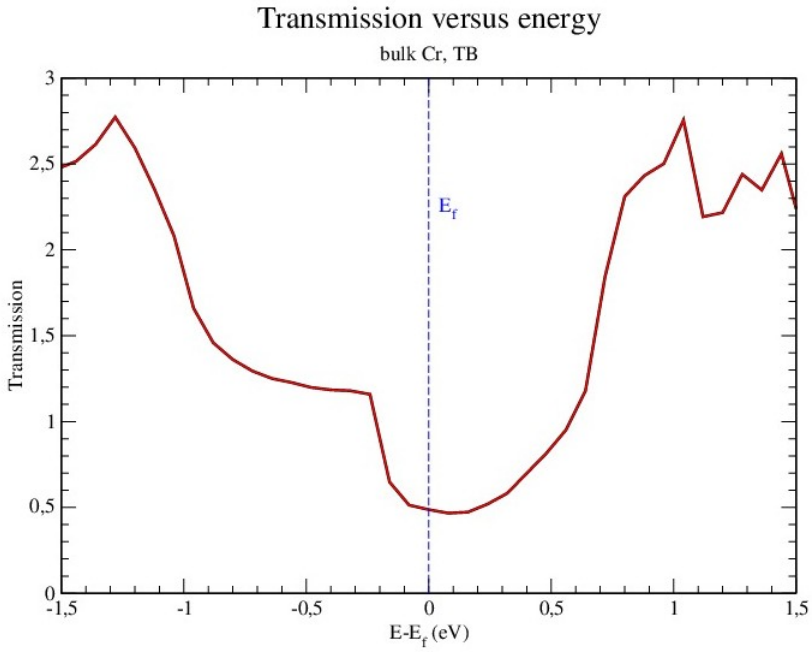

Figure IV.13 – Transmission en fonction de l'énergie, chrome volumique, spins ↑ (rouge) et ↓ (noir).

La figure IV.13 est en concordance parfaite avec les résultats présentés dans le paragraphe précédent. La comparaison est flagrante : les mêmes énergies sont à signaler, ainsi que la chute de transmission à -0.2 eV. De plus, les valeurs de la transmission sont comparables.

Nous pouvons aussi comparer cette courbe de transmission avec la DOS du chrome en volume présentée en II.16 au chapitre II et que nous rappelons ici.

On observe les différentes caractéristiques de la DOS sur la courbe de transmission, notamment la chute de transmission en -0.2 eV qui correspond aussi à une chute sur la DOS à la même énergie.

Afin de voir de manière plus évidente cette comparaison, nous avons représenté la DOS totale du chrome obtenue en TB dans la même gamme d'énergie sur la figure IV.15.

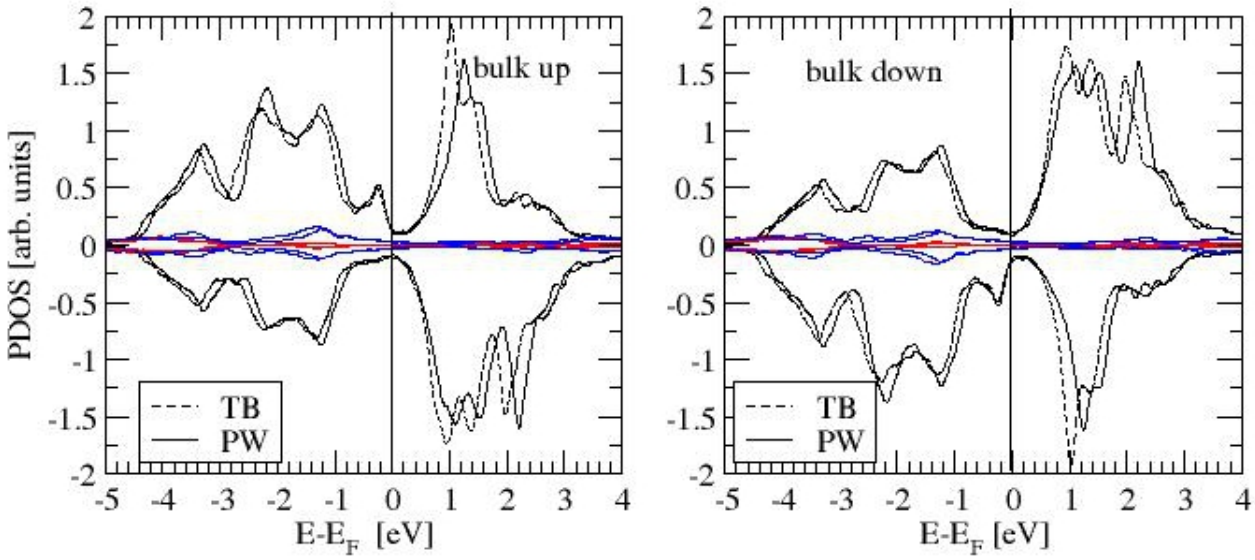

Figure IV.14 – DOS du chrome bcc, ↑ et ↓.

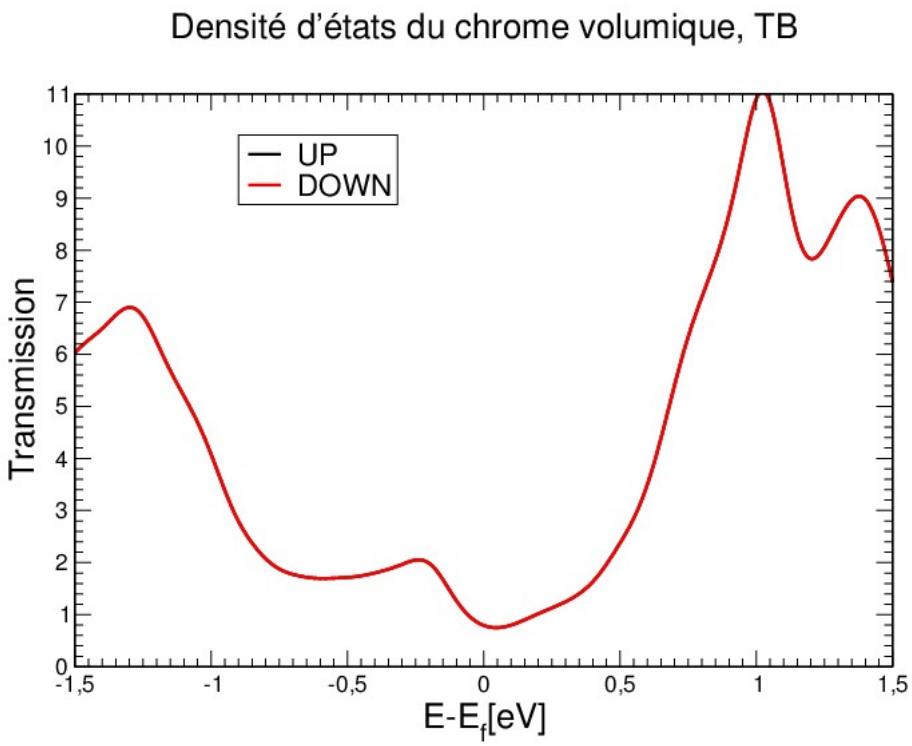

Figure IV.15 – DOS du chrome bcc ↑ et ↓, dans la même gamme d'énergies que la transmission : la comparaison n'est que plus évidente.

cartes 2D $T(k_x, k_y)$

De la même manière nous pouvons comparer les cartes $T(k_x, k_y)$ (↑) et (↓) du chrome volumique issues des calculs TB (figure IV.16).

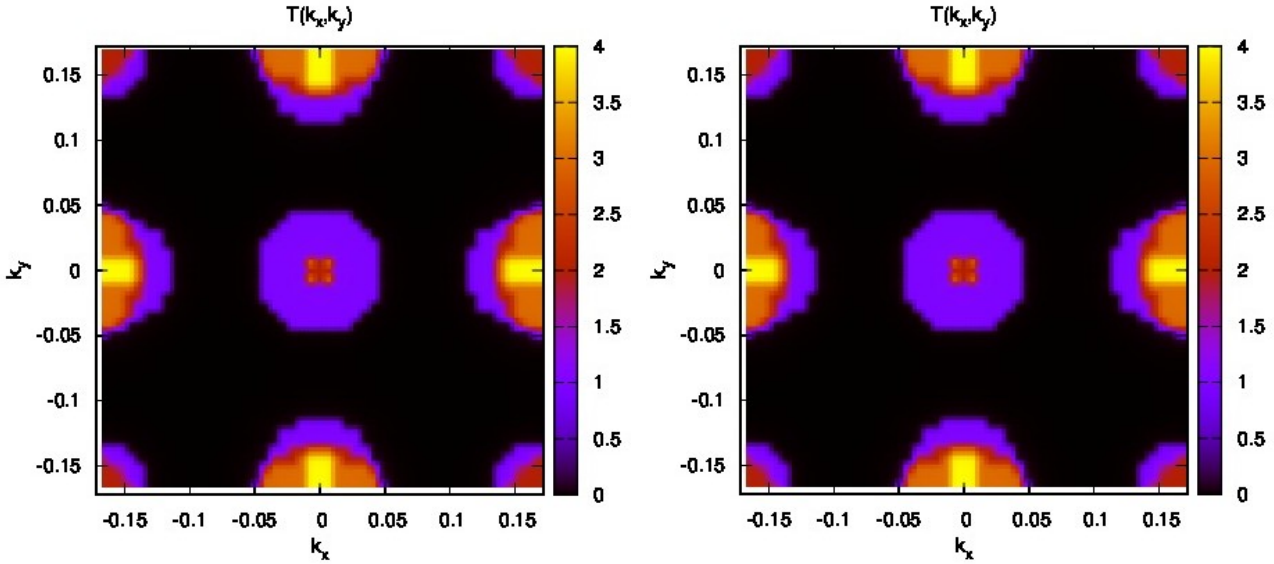

Figure IV.16 – Carte 2D $T(k_x, k_y)$ du chrome volumique, gauche : ↑ et droite : ↓ ; les cartes de chaque spin sont bien identiques, et similaires à celles calculées en *ab initio*.

Les cartes sont également identiques pour les canaux de spin ↑ et ↓, mais aussi, ces cartes ressemblent aux cartes obtenues en *ab initio*.

Il est intéressant de remarquer que la transmission est grande en bords de zones (point X sur la structure de bande **??**), et également au point Γ.

5.2 Le fer en volume

5.2.1 Résultats de l'approche *ab initio*

Afin d'étudier le fer volumique, on procède de la même manière que pour le chrome. Le paramètre de maille utilisé pour le fer est le même que pour le chrome. Cela a pour objectif de pouvoir comparer plus facilement les résultats obtenus pour le fer seul ou dans les alliages avec le chrome.

Nous avons observé de grosses difficultés vis-à-vis du fer, notamment pour le choix du pseudopotentiel de travail : certains pseudopotentiels ne reproduisent pas correctement la structure de bandes volumique du fer au paramètre de maille d'étude. Nous avons alors choisi un pseudopotentiel un peu plus souple comportant des niveaux de cœur ($3s$ et $3p$ supplémentaires), et

on peut voir sur la figure IV.19 que les courbes sont très similaires. La figure IV.17 représente la structure de bandes du fer en volume, au paramètre de maille d'étude des systèmes Fe-Cr et nous permet de voir les disparités entre les pseudopotentiels et la méthode TB.

La valeur du paramètre de maille est de 2.88Å pour chaque structure de bandes.

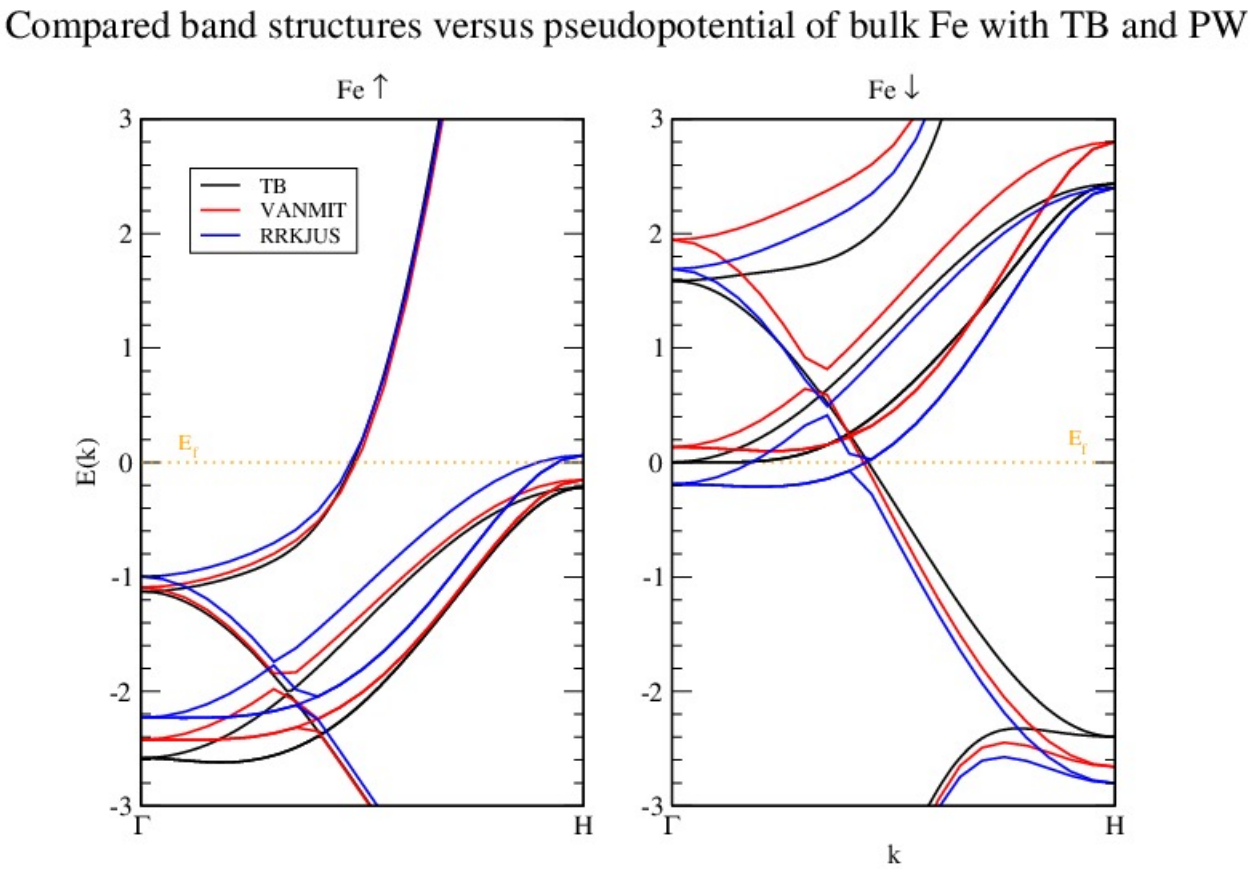

Figure IV.17 – Structure de bande a) ↑ (gauche) et b) ↓ (droite) du fer volumique au paramètre du chrome (2.88Å).

Sur la figure IV.17, nous avons représenté deux pseudopotentiels : celui noté "RRKJUS" a été généré par la méthode RRKJ [8]. A 2.88Å, seul ce pseudopotentiel permet aux bandes d de croiser le niveau de Fermi du fer. A ce paramètre, le moment magnétique du fer a une valeur de M=2.3μ_B, ce qui est normal.

Le second, noté "VANMIT" [9] possède des niveaux de cœur supplémentaires. Au paramètre de maille de l'étude, le moment magnétique est de 2.7μ_B. Le fer est alors complètement polarisé.

La structure de bandes TB nous informe aussi que le fer est totalement polarisé. En effet,

le moment magnétique est également de $2.6\mu_B$.

On peut observer que la différence entre les structures de bandes TB et *ab initio* varie selon le spin. Pour le spin ↑, la structure de bande TB est plus proche de la version "VANMIT". Pour le spin ↓, elle est plus proche de celle obtenue avec le pseudopotentiel "RRKJUS". Cela est dû au fait que le pseudopotentiel *ab initio* qui a été utilisé pour ajuster les paramètres TB en est encore un autre. On peut supposer qu'il est intermédiaire entre les pseudopotentiels "VANMIT" et "RRKJUS".

Ces structures de bandes différentes se reflètent dans le magnétisme : la surface de Fermi en est modifiée, car les bandes croisant le niveau de Fermi sont déplacées en énergie. Ceci sera explicité au paragraphe liaisons fortes.

Choix du pseudopotentiel

Le choix entre les pseudopotentiels est difficile à faire. Nous avons cependant opté pour le pseudopotentiel "VANMIT" pour une raison pratique. En effet, effectuer des calculs de transport électronique en DFT, comme nous l'avons montré au III, nécessite de résoudre un problème aux valeurs propres $\mathbf{A}X = e^{ikd}\mathbf{B}X$. On résout cette équation dans chaque cellule élémentaire de taille d dans la direction z, et on utilise alors les projecteurs issus du pseudopotentiel modélisant les orbitales atomiques. Si ces sphères sont trop grandes, on se retrouve dans le situation décrite sur la figure IV.18.

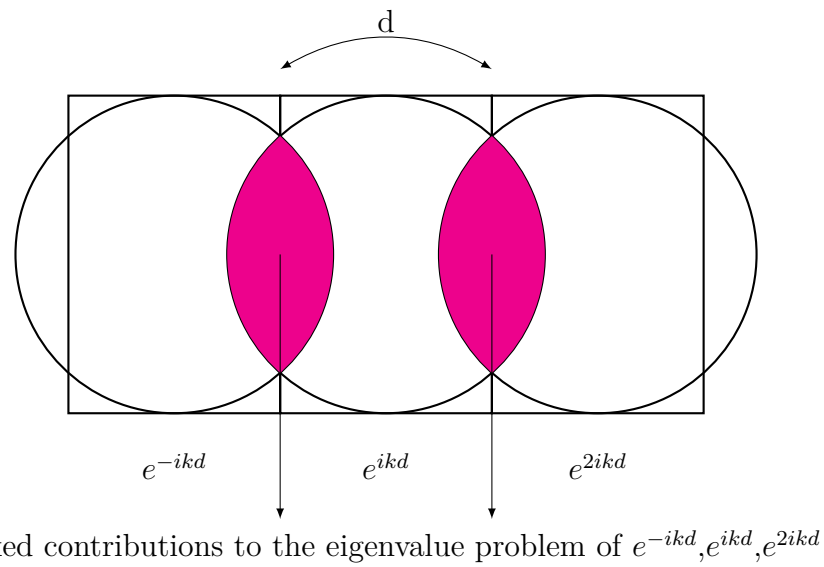

Figure IV.18 – La contribution du croisement des sphères orbitalaires pour chaque tranche du système aux interfaces complique le problème aux valeurs propres.

Le problème aux valeurs propres est alors transformé en un autre problème impliquant des contributions des cellules voisines $\mathbf{A}X = e^{ikd}\mathbf{B}X + e^{-ikd}\mathbf{C}X + e^{2ikd}\mathbf{D}X$ qui n'est pas soluble par le code. Cette résolution était quasi-impossible avec le pseudopotentiel "RRKJUS" qui nécessitait des sphères locales de rayon trop grand.

Évidemment, chaque choix possède ses contre-indications : le pseudopotentiel "VANMIT" est en quelque sorte moins stable. Nous avons observé fréquemment au cours des calculs une inversion de l'aimantation, qui pour certains systèmes a été fatale à la convergence. Nous en parlerons plus profondément dans la section concernant l'interface plate.

Transmission en fonction de l'énergie

Ainsi, puisque nous avons choisi d'étudier le fer avec le pseudo noté VANMIT dans le paragraphe précédent, nous présentons les courbes de transmission comparées sur la figure IV.19.

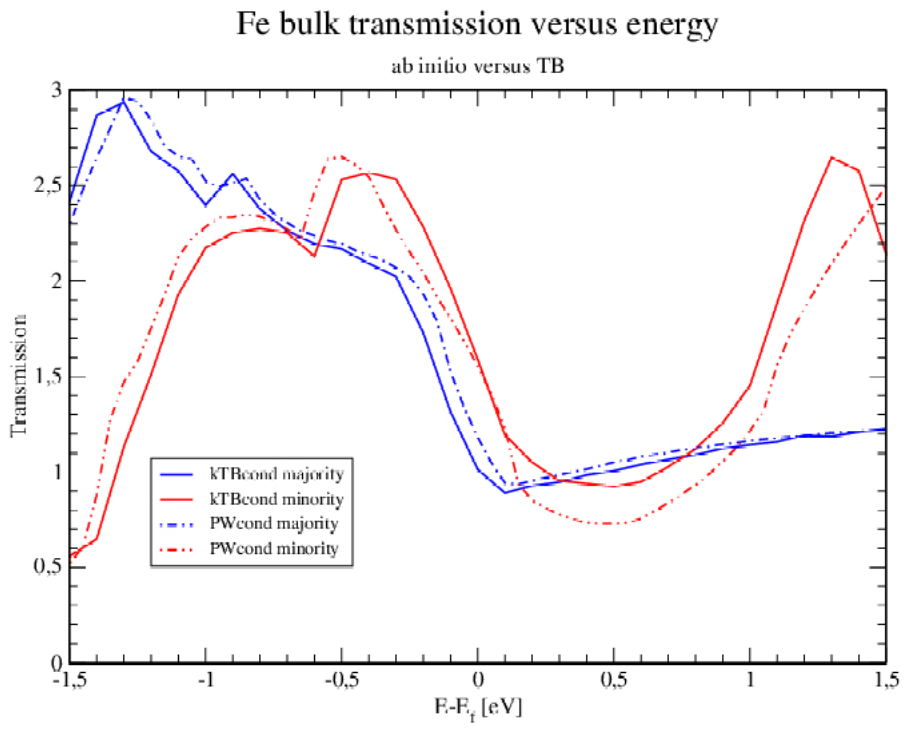

Figure IV.19 – Transmission en fonction de l'énergie comparée entre les méthodes *ab initio* et TB. On peut remarquer que l'allure des courbes est semblable.

Les courbes TB et DFT ont une allure similaire, excepté le fait qu'il y a de petits décalages sur les canaux de spin. On peut penser que ces décalages sont le reflet du décalage énergétique

observé sur la structure de bande IV.17. Tout comme sur la structure de bande, il y a plus de similarités sur le canal ↑ que sur le canal ↓.

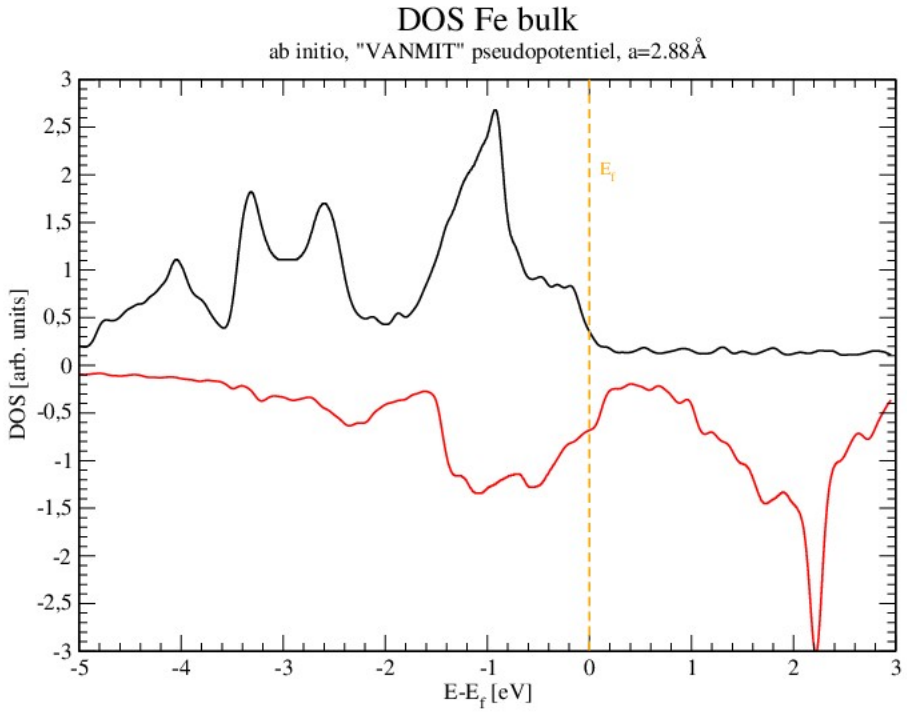

Figure IV.20 – DOS du fer volumique bcc, pseudopotentiel "VANMIT", a=2.88Å.

De plus, la DOS du fer IV.20 suggère que ce dernier est totalement polarisé. En effet, la DOS majoritaire est pleine bien avant le niveau de Fermi. Il est alors nécessaire de constater que sur la courbe de transmission du fer en fonction de l'énergie, la transmission pour le canal majoritaire est une droite au-delà du niveau de Fermi : cette transmission est due aux électrons s et p.

Cette droite représente les électrons libres du fer. La transmission, ici, augmente linéairement (à coefficient faible car ce sont des électrons s) en suivant la DOS [10]. En effet, la transmission balistique d'électrons libres est linéaire en énergie [11].

Cartes 2D $T(k_x, k_y)$

Tout comme pour le chrome, nous pouvons projeter les bandes coupant le niveau de Fermi pour le fer, et obtenir une projection de la surface de Fermi à l'énergie E_f. Les résultats sont regroupés sur les figures IV.21 et IV.22.

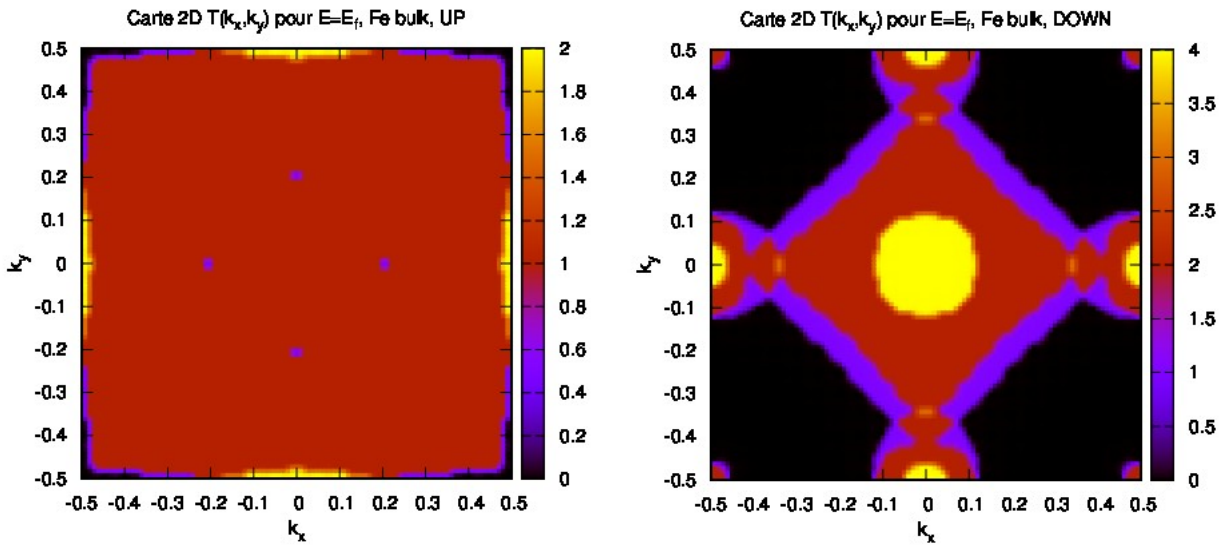

Figure IV.21 – Carte 2D $T(k_x, k_y)$ du fer volumique *ab initio*, gauche : ↑ et droite : ↓; les cartes sont bien en concordance avec la transmission totale au niveau de Fermi observée sur la courbe IV.19.

5.2.2 Précision sur les résultats de l'approche TB

La méthode TB a donc été bien calibrée. Les petites différences peu notables sur la courbe IV.19 sont dues au fait que la paramétrisation de la méthode TB n'a pas été effectuée avec le pseudopotentiel "VANMIT", mais c'est assez négligeable.

Cartes 2D $T(k_x, k_y)$

Les cartes de transmission 2D $T(k_x, k_y)$ (Fig. IV.22 sont également très ressemblantes.

Ces cartes ont été calculées en appliquant un critère de Stoner de I=0.95. Comme nous l'avons décrit au chapitre I, ce critère permet de fixer le magnétisme du système. Son effet est très important. Nous avons en premier lieu fait des calculs avec un critère de Stoner plus faible (I=0.88). Les cartes en sont modifiées.

Précisions sur l'effet du magnétisme

Nous avons au préalable étudié le fer avec un critère de Stoner plus faible, $I = 0.88$. Le fer est très sensible à ce critère. A $I = 0.88$, les bandes d croisent encore le niveau de Fermi, car le fer n'est pas saturé. A $I = 0.95$, le fer est complètement saturé (pour rappel M=2.6μ_B), il en résulte que les bandes d du spin majoritaire sont pleines et ne croisent plus le niveau de Fermi ; le transport sera alors essentiellement dominé par les électrons s. Il en résulte que la

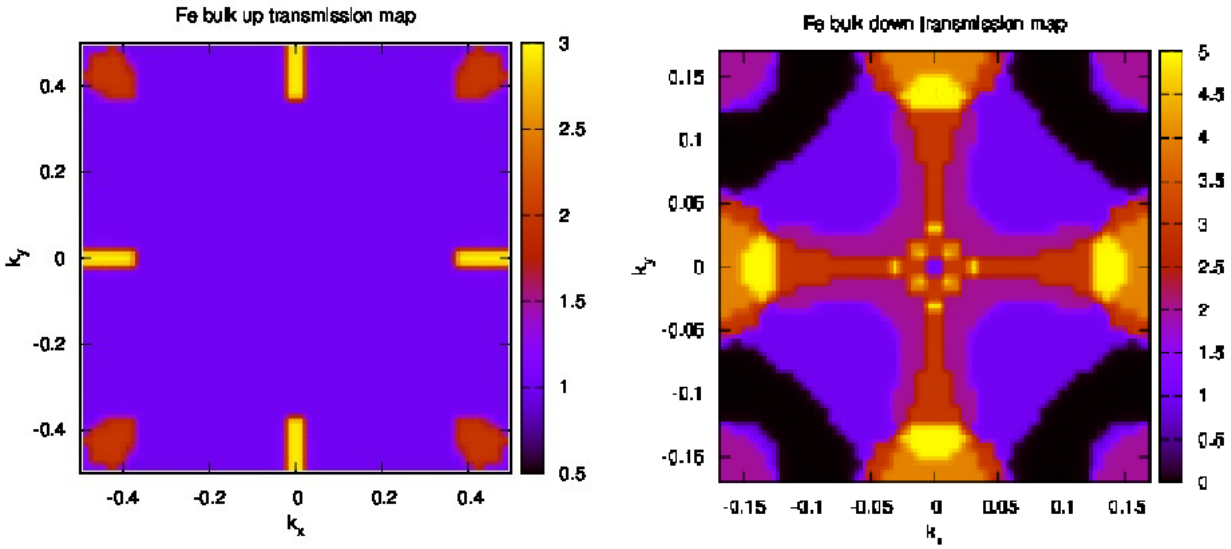

Figure IV.22 – Carte 2D $T(k_x, k_y)$ du fer volumique TB, gauche : ↑ et droite : ↓; les cartes sont bien en concordance avec la transmission totale au niveau de Fermi observée sur la courbe IV.19.

sphère de Fermi sera une orbitale s un peu déformée. Cela explique les cartes de transmission 2D obtenues en liaisons fortes.

Si nous avions continué les calculs avec le paramètre de Stoner à 0.88, les cartes 2D montreraient l'influence des électrons d, et on verrait de plus grandes variations. Nous les avons introduites ici à titre d'information sur la figure IV.23.

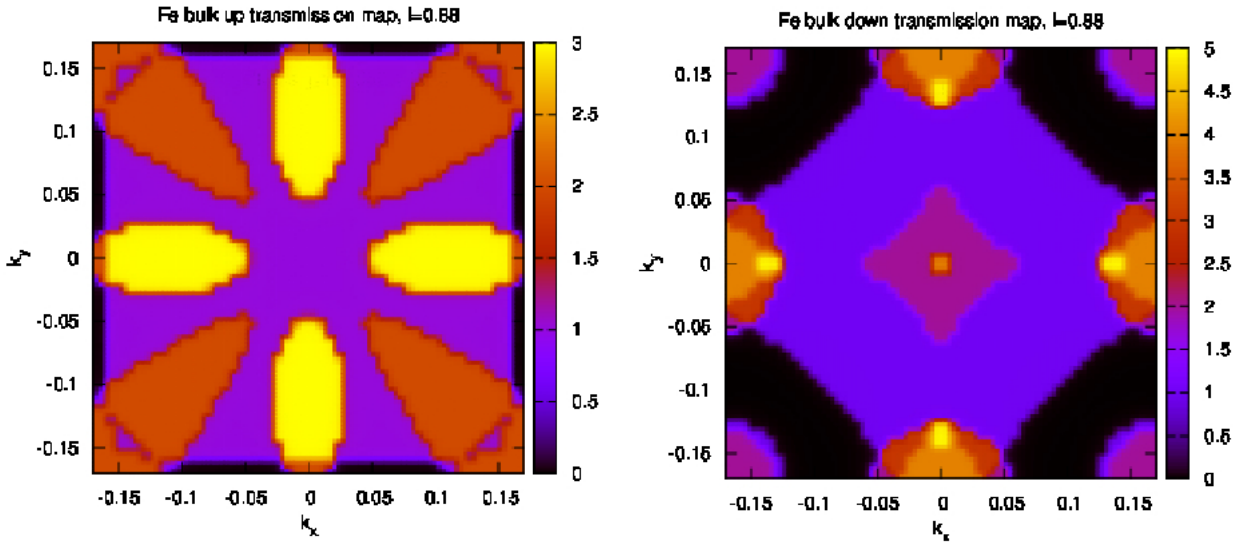

Figure IV.23 – Cartes 2D $T(k_x, k_y)$ du fer volumique avec I=0.88, gauche : ↑ et droite : ↓; les bandes d du spin majoritaire n'étant pas saturées, on observe des lobes sur la carte 2D.

6 Étude de l'interface plate Fe(001)-Cr(001)

Une première approximation du setup STM est plutôt facile à imaginer : c'est le système constitué de deux interfaces plates Fe(001)-Cr(001) en vis-à-vis. Déplacer l'une des interfaces par rapport à l'autre revient à un STM avec une "pointe" plate comme matériau sondeur. C'est le cas scolaire le plus simple à mettre entre œuvre. Pour des raisons de reproductibilité et de manipulations plus faciles de la cellule de calcul, nous avons utilisé le même paramètre de maille pour le fer et pour le chrome. Cela augmente légèrement le moment magnétique du fer, car il y a une petite dilatation de la cellule, toutefois, cela reste acceptable. En effet, les paramètres de maille du fer et du chrome ne varient que de 3% (respectivement 2.84Å contre 2.88Å en TB).

De plus, nous pouvons commencer à introduire l'effet de la magnétorésistance grâce à l'orientation respective des moments magnétiques du fer et du chrome, en étudiant le couplage antiferromagnétique ou ferromagnétique entre la surface de fer et celle de chrome. On simule alors un STM simplifié et le contraste de spin.

Dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons dans un premier temps les résultats du cas AF, puis ceux du cas FM.

Géométrie du système

Nous avons déjà parlé de la géométrie du système dans la première partie de ce chapitre, ainsi que de la convention que nous utilisons (IV.7).

6.1 Interface continue Fe(001)-Cr(001)

Avant d'introduire une distance entre les deux interfaces Fe(001) et Cr(001), nous avons étudié une interface continue Fe(001)-Cr(001). Cela revient à une épitaxie du fer sur chrome. Les atomes de surface respectifs ne sont donc pas en vis-à-vis et poursuivent l'agencement bcc habituel. Nous appellerons cette configuration "d=1.44Å", qui est en fait la distance entre le plan contenant l'atome de surface du fer et celui contenant le chrome. Les atomes premiers voisins sont quant à eux à une distance d'environ 2.5Å.

La géométrie est représentée sur la figure IV.24.

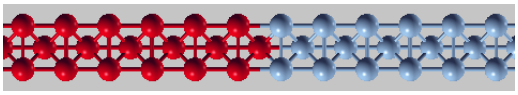

Figure IV.24 – Géométrie de l'interface Fe(001)-Cr(001) continu, avec le fer en rouge et le chrome en bleu.

Transmission en fonction de l'énergie

Le cas de l'interface continue est un cas limite. Pour une telle distance, il n'est pas envisageable de calculer une configuration magnétique FM. Le chrome serait contrarié et changerait le magnétisme du fer, d'autant plus que le pseudopotentiel utilisé est très versatile.

Nous avons regroupé sur la figure IV.25 les résultats du calcul de la transmission en fonction de l'énergie en comparant les méthodes TB et *ab initio*.

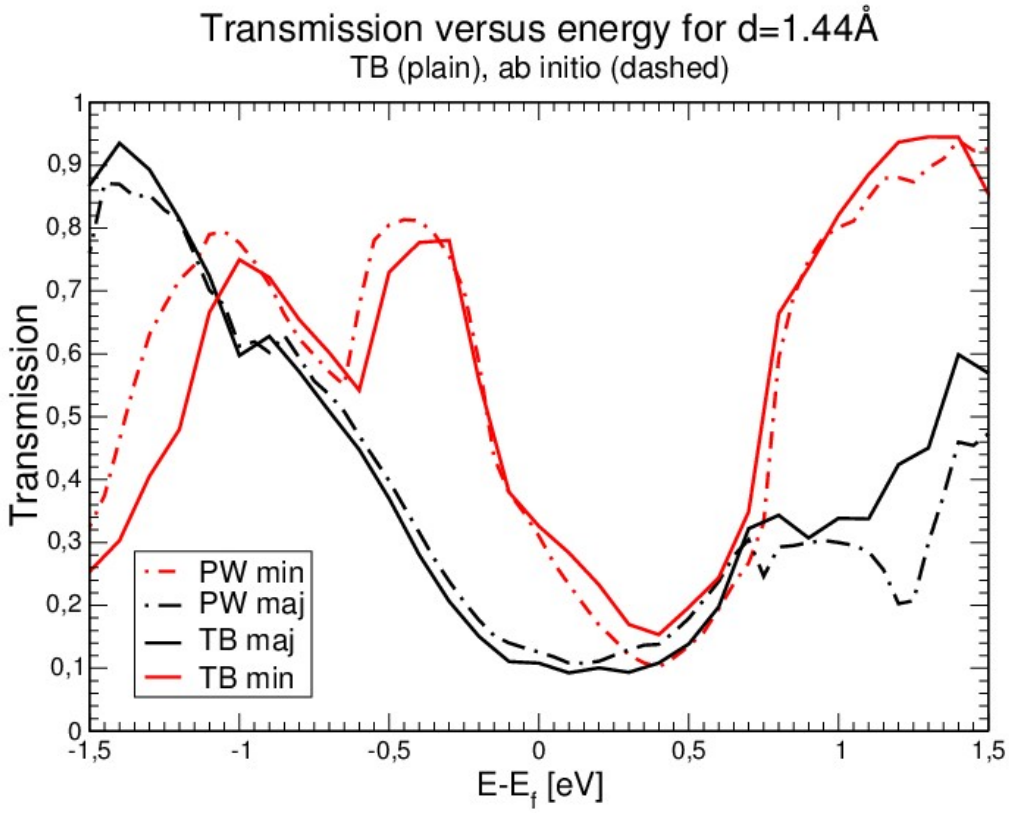

Figure IV.25 – Transmission en fonction de l'énergie pour une interface continue Fe(001)-Cr(001), AF, TB et *ab initio*.

La comparaison entre les deux méthodes est frappante.

Premièrement, on peut voir sur le canal majoritaire (noir) un plateau, plus explicite sur les résultats DFT à partir de 0.7eV au-dessus du niveau de Fermi. Il s'explique par la saturation causée par les électrons majoritaires s et p du fer.

Globalement les courbes ressemblent à une convolution de la transmission en fonction de l'énergie du fer et du chrome. La diminution de l'intensité de la transmission reflète la résistance de l'interface. En effet, les valeurs de la transmission sont nettement diminuées par rapport aux

valeurs des matériaux purs.

6.2 Transmission en fonction de l'énergie et de la distance entre les interfaces

Le cas $d = 1.44$Å est pédagogique mais n'est pas représentatif du transport tunnel. Étant donné toutefois que l'accord entre les liaisons fortes et l'*ab initio* est remarquable, nous poursuivrons uniquement avec les résultats TB. Dans ce qui suit, les atomes de surface des matériaux respectifs sont en vis-à-vis. Nous avons modifié la distance entre les deux surfaces et montrons les résultats pour deux distances : $d = 4.32$Å et $d = 5.76$Å.

Cas AF : transmission en fonction de l'énergie

Nous avons étudié la transmission en fonction de l'énergie et de la distance entre les interfaces.

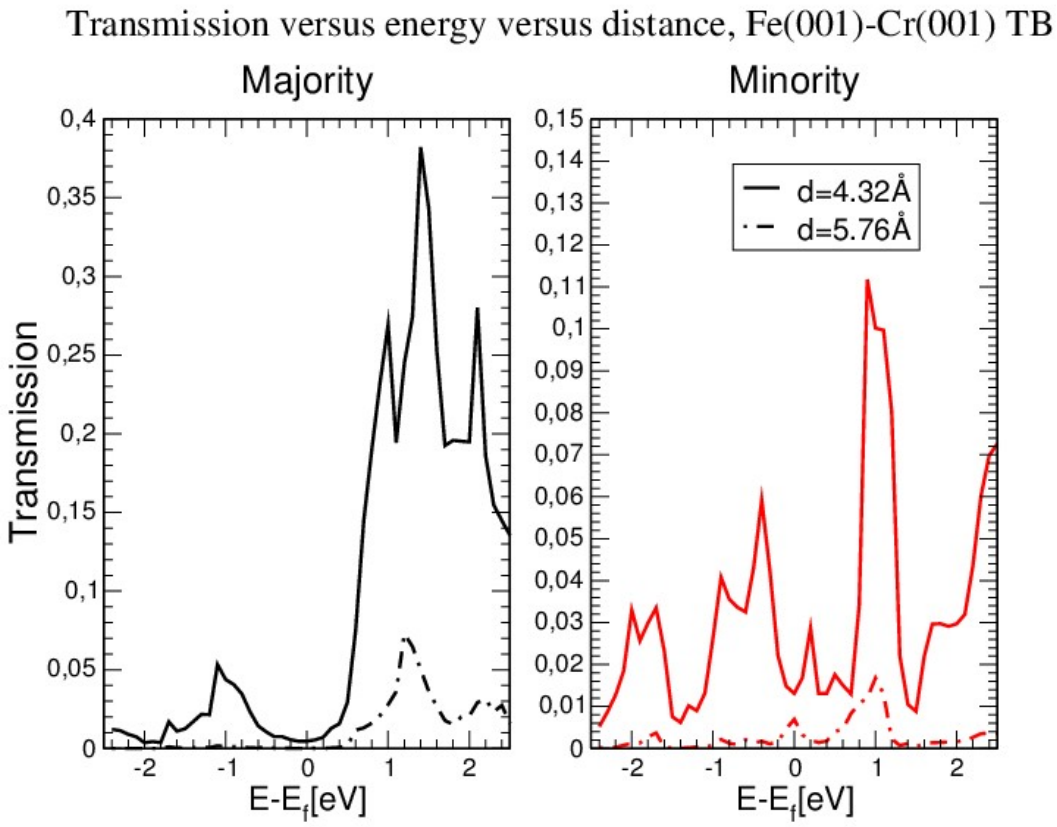

Figure IV.26 – Évolution de la transmission en fonction de l'énergie et en fonction de la distance pour $d = 4.32$Å et $d = 5.76$Å, cas AF.

Cas FM : transmission en fonction de l'énergie

En ce qui concerne le cas FM, nous avons également étudié la transmission en fonction de l'énergie et de la distance.

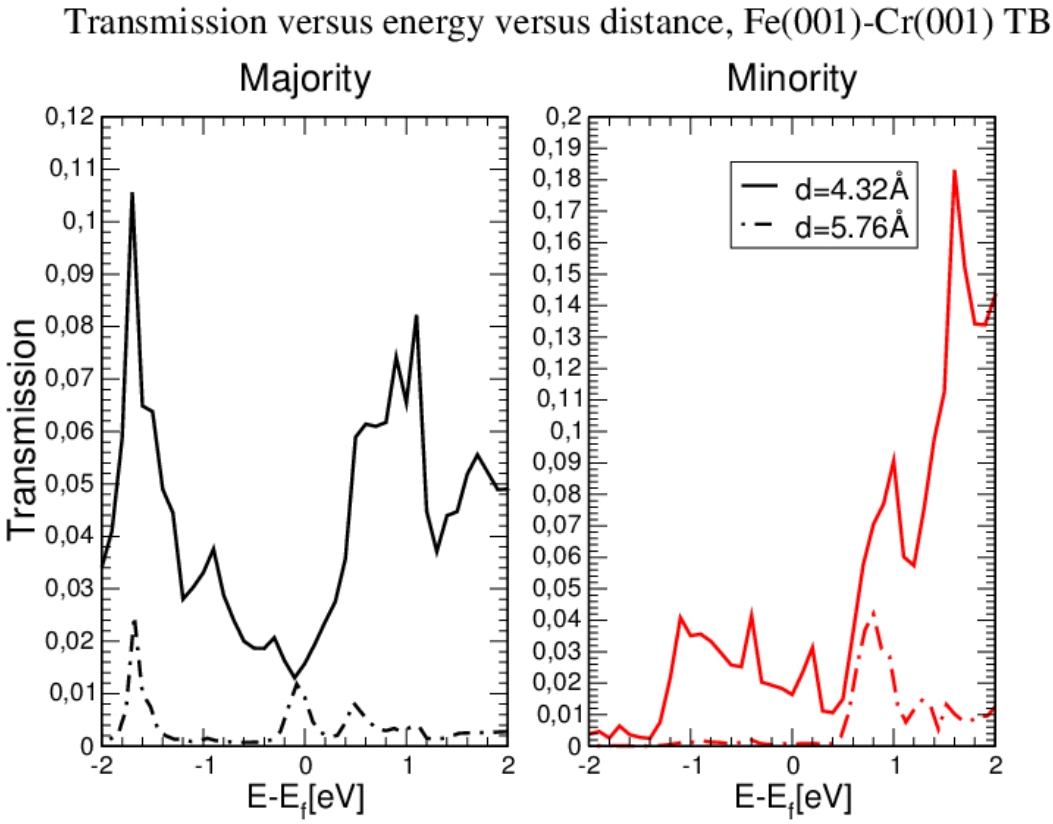

Figure IV.27 – Évolution de la transmission en fonction de l'énergie et en fonction de la distance pour $d = 4.32$Å et $d = 5.76$Å, cas FM.

Outre le fait que la transmission est plus faible au fur et à mesure que la distance entre les interfaces augmente, on remarque que pour chaque distance, la diminution de la transmission entre ces deux distances n'est pas uniforme. Ces courbes sont en effet le reflet de la DOS de chacun des matériaux du système.

Plus la distance augmente, et plus les états en-dessous du niveau de Fermi disparaissent. Nous avons remarqué cet effet au cours du chapitre II par l'étude de la LDOS en fonction de la distance à la surface (II.20). Le cas FM présente toutefois des pics à -1.8eV et au niveau de Fermi. Entre ces pics, la décroissance est abrupte. Le pic au niveau de Fermi n'est pas expliqué non plus.

L'interprétation est détaillée en annexe A.

Cartes 2D $T(k_x, k_y)$ à E_f.

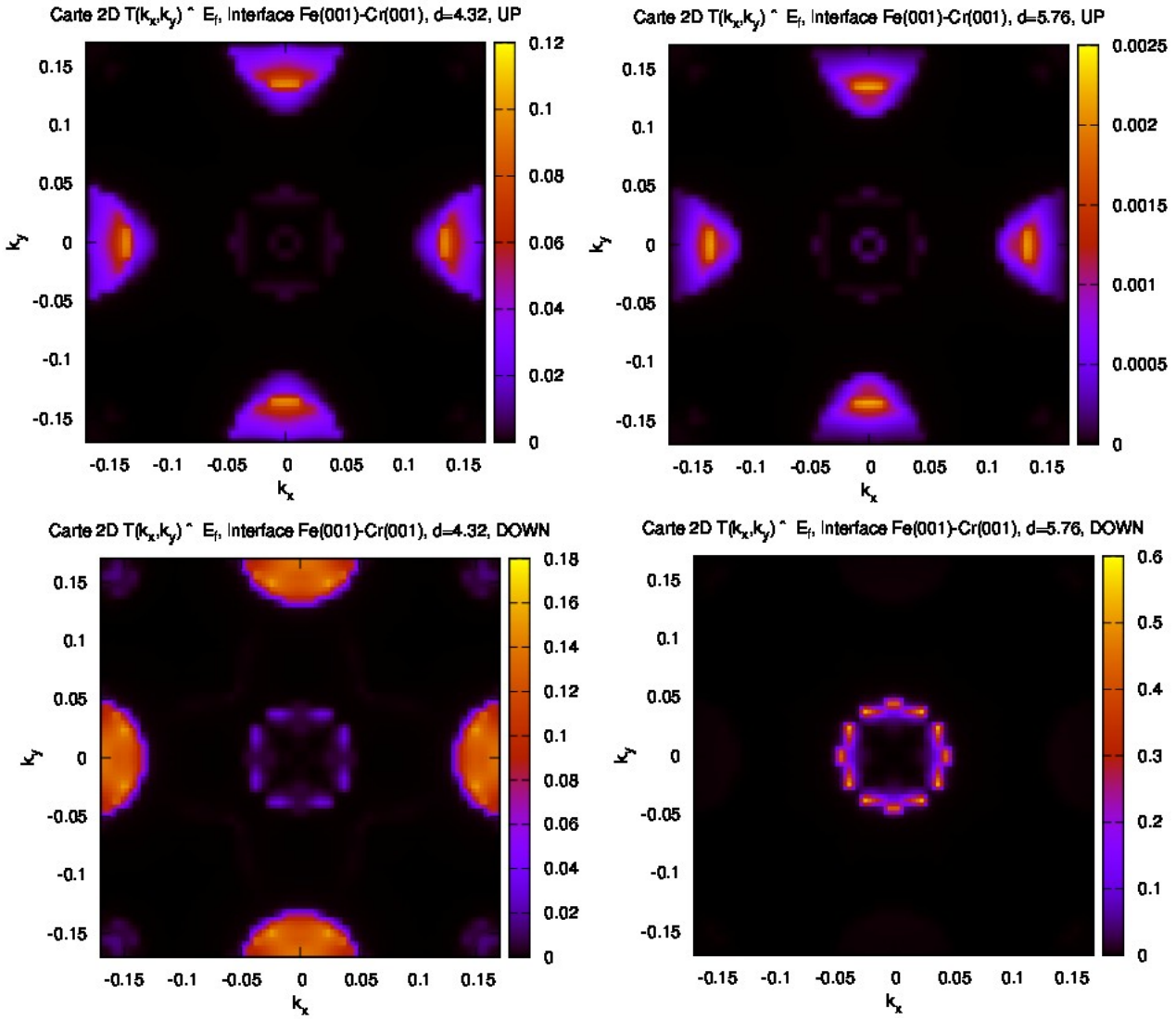

Figure IV.28 – Cartes 2D $T(k_x, k_y)$ pour l'interface plate à deux distances différentes à E=E_f, cas AF. On voit la diminution de l'intensité.

Pour une raison de contraste maximal, les échelles ne sont pas les mêmes pour les deux distances. A une distance intermédiaire (d=4.32Å), les points k qui participent le plus au transport sont en bord de zone. Ceux situés autour du point Γ sont pratiquement invisibles. A plus grande distance, seuls ceux-ci demeurent. Il reste au fur et à mesure qu'on s'éloigne, la contribution autour du point Γ. Elle est certainement due au fait que la décroissance des

fonctions d'onde met en jeu une exponentielle décroissante $e^{\sqrt{(k_x^2+k_y^2)}.\mathbf{r}}$ et pour k_x, k_y non nuls il faut traverser plus de vide avant d'annuler la contribution de la fonction d'onde.

6.3 Étude de l'interface en fonction de la tension appliquée

Pour l'interface à $d = 4.32$Å, nous avons calculé la transmission en faisant varier la valeur de la différence de potentiel appliquée (Fig. IV.29).

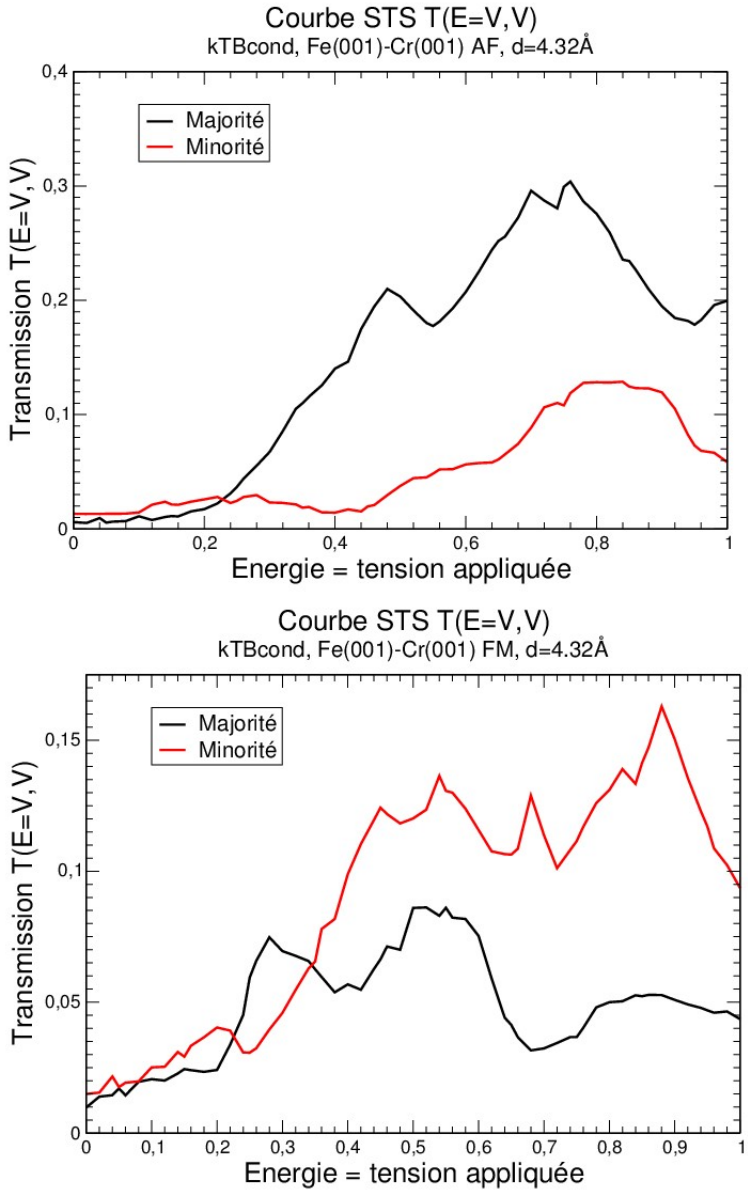

Figure IV.29 – Spectroscopie STS pour l'interface plate Fe(001)-Cr(001) à $d = 4.32$Å. En haut, cas AF ; en bas, cas FM.

On observe sur ces figures une inversion de contraste selon la tension appliquée et l'énergie sondée : les courbes des spins ↑ et ↓ se croisent.

En comparant la courbe de transmission en fonction de l'énergie obtenue pour V=0 au paragraphe précédent, on observe que pour des tensions allant jusqu'à 1eV, les courbes de transmission en fonction de la tension appliquée sont très ressemblantes. On commence à voir des effets à partir de 1eV.

A partir des courbes spectroscopiques, nous avons pu calculer la TMR entre les deux configurations (voir Figure IV.30)

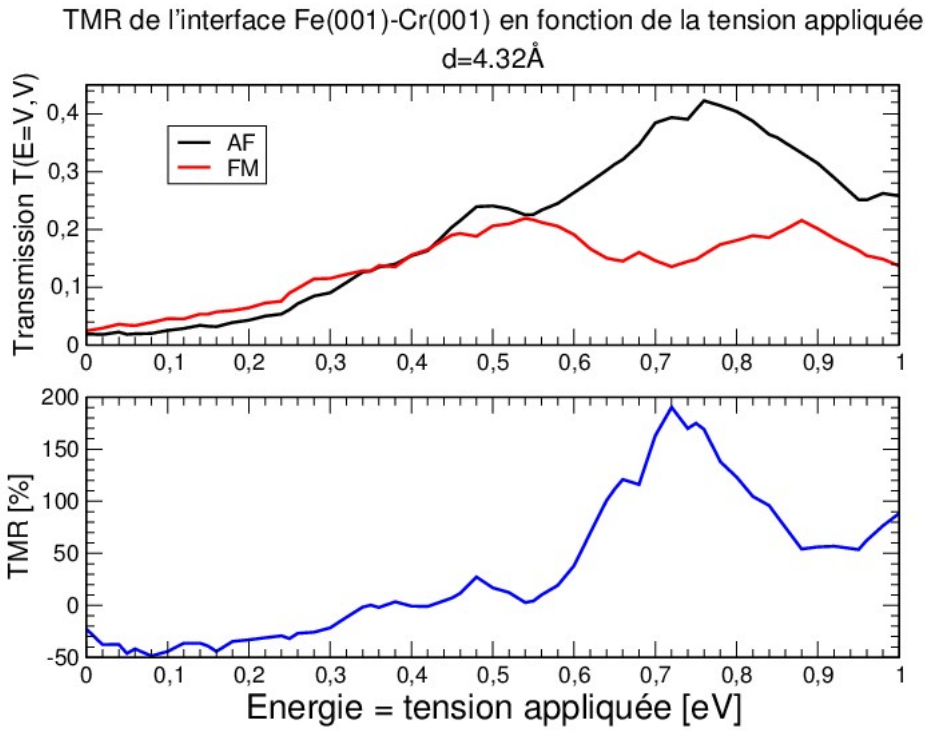

Figure IV.30 – TMR pour l'interface plate Fe(001)-Cr(001) à d=4.32Å. Elle varie entre -50% et 200%.

6.4 Image STM

Nous avons précédemment initié les calculs de transport électronique par l'étude de l'interface plate Fe(001)-Cr(001). Nous avons également calculé une image STM, en appliquant une différence de potentiel de 1V, pour étudier le couplage AF et FM.

Les deux images sont présentées conjointement sur la figure IV.31.

Nous avons délibérément mis ces images à la même échelle de couleur. Le courant a été normalisé par sa plus grande valeur (cas FM) et ce même maximum a été utilisé pour normaliser

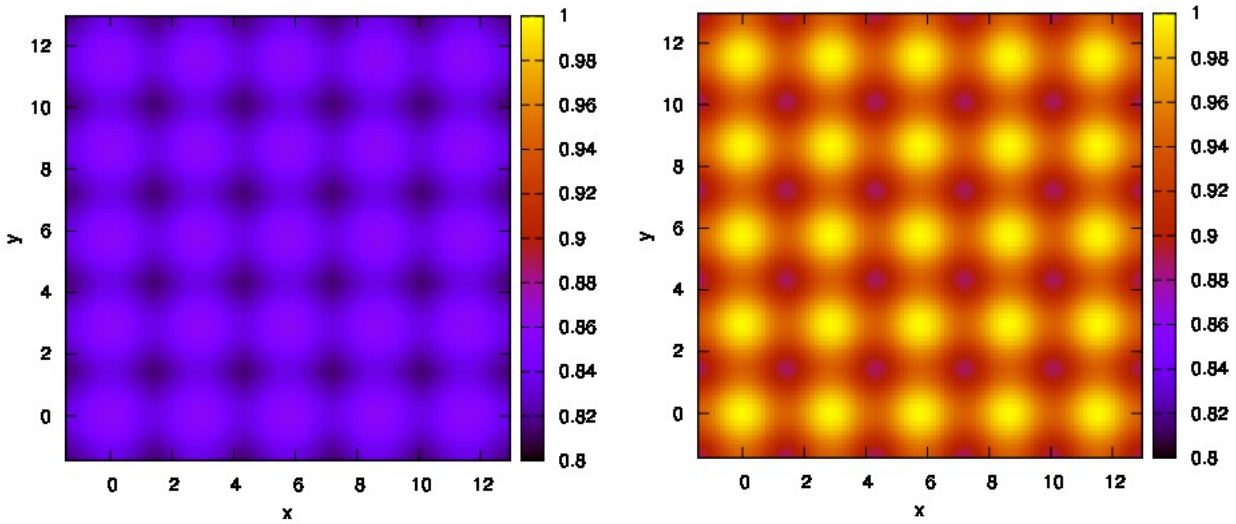

Figure IV.31 – Image STM à 1V pour l'interface plate Fe(001)-Cr(001) (gauche) AF et (droite) FM ; la distance entre les interfaces est de d=4.32Å.

la carte AF.

Les interfaces Fe(001) et Cr(001) sont équivalentes dans le calcul de la transmission. En bougeant une interface par rapport à l'autre, l'amplitude des variations de la transmission est assez faible, on s'attend à une faible corrugation, et cela explique les images. Notons aussi qu'il n'y a pas d'inversion de contraste, ce qui est dû à la différence de potentiel appliquée qui est très grande.

6.5 Étude spectroscopique de l'interface à $d = 5.76$Å.

La distance $d = 4.32$Å est plutôt proche d'une distance de type contact en STM (cas 5 de la figure A.1). Les courbes spectroscopiques ont alors été étudiées à plus grande distance ; d'un point de vue pratique, cela revient à séparer le fer du chrome de deux fois le paramètre de maille (contre une fois et demi le paramètre de maille dans le cas précédent).

De la même manière que plus tôt, la dépendance de la transmission en fonction de la tension appliquée a été étudiée.

La figure IV.32 permet de comprendre qu'à plus grande distance, la transmission est plus faible. Dans le cas AF (et inversement dans le cas FM), le canal minoritaire présente une transmission très plate et le canal majoritaire présente une pic aux alentours de 0.6eV, qu'on pourrait attribuer à l'orbitale p_z d'après l'annexe A. Néanmoins, l'intensité du pic minoritaire à 0.6eV reste inexpliquée, bien que sa position soit également due à l'orbitale p_z.

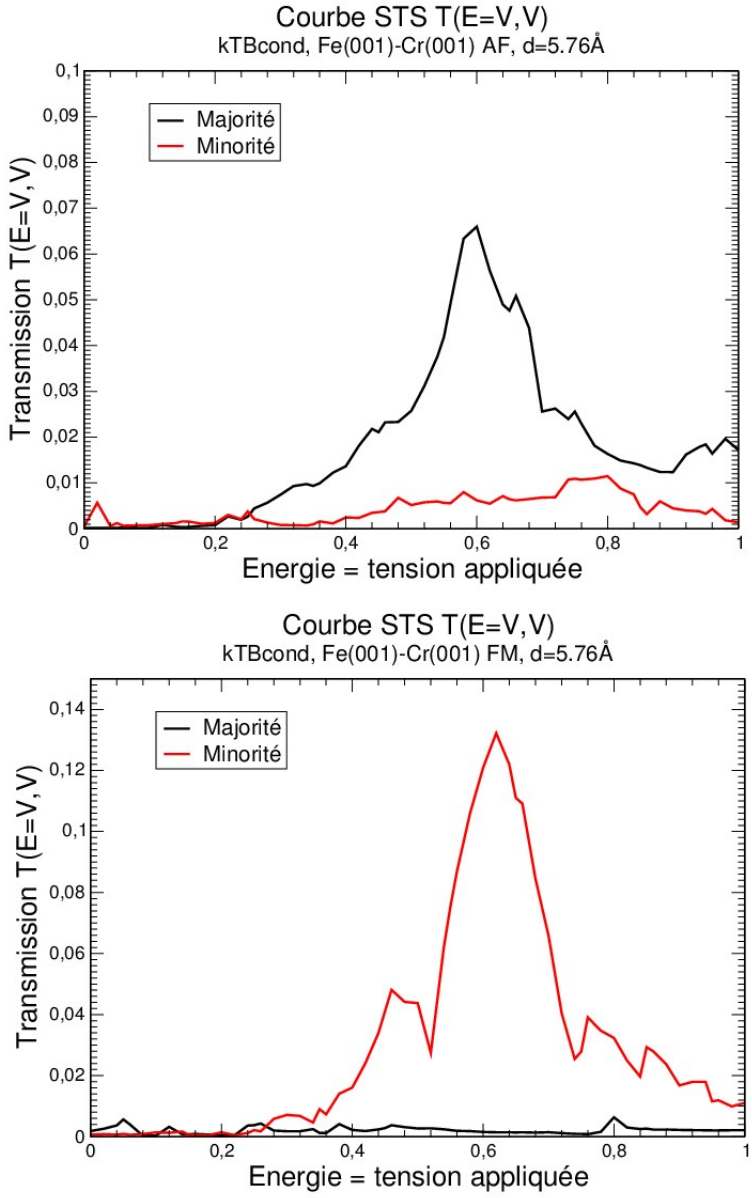

Figure IV.32 – Spectroscopie STS pour l'interface plate Fe(001)-Cr(001) à $d = 5.76$Å. En haut, cas AF ; en bas, cas FM.

7 Système pointe de fer - surface Cr(001)

Dans ce qui suit, nous avons tenté de reproduire avec réalisme la géométrie de la pointe de SP-STM. Après avoir étudié une interface plate, nous avons étudié une pointe en fer bcc et la surface Cr(001) étudiée dans le chapitre II.

7.1 Résultats de l'approche *ab initio*

Géométrie

Le système pointe-surface est supposé parfait. La pointe en fer ne possède aucun défaut, et la surface de chrome non plus. La pointe est considérée comme atomique : une pyramide de fer est accrochée à un slab (Fig. IV.33).

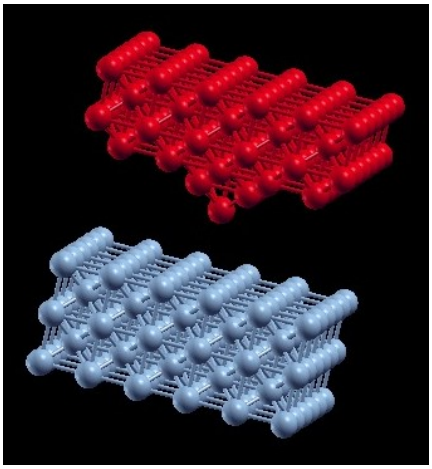

Figure IV.33 – Géométrie d'une pointe en fer et de la surface Cr(001) étudiée.

Ce type géométrie est identiquement utilisé dans les calculs TB. On retrouve la géométrie notée "STM junction" sur la figure A.1 [4].

Ce type de systèmes en *ab initio* nécessite beaucoup d'atomes (typiquement 150 atomes). Le calcul auto-cohérent, préalable au calcul de transport est déjà très important. On peut compter environ 96 heures avec 16 processeurs pour atteindre la convergence.

Le calcul de la transmission moyennée sur la zone de Brillouin 2D est lui aussi très long. Il faut environ 48 heures pour obtenir une énergie, avec 16 processeurs. Non ne l'avons donc pas fait. En revanche, nous nous sommes focalisés sur les modifications du magnétisme de la pointe apportées par la présence de la surface.

La figure IV.34 permet de montrer que le magnétisme de la pointe est exacerbé par la présence du chrome. C'est difficile de s'en rendre compte sur cette figure étant donné que la moyenne est effectuée sur un plan atomique, et celui de la pointe ne comporte qu'un seul atome. Chaque plan atomique est composé de 9 atomes, la pyramide est une base de 4 atomes et enfin il y a un atome de pointe. Grosso modo, en divisant par 9 au niveau d'un plan, on trouve qu'un atome de plan de fer a un moment magnétique de $0.0049\mu_B/a.u$ par atome, et pour l'atome de pointe, $0.006\mu_B/a.u$, soit une augmentation de 22% du moment magnétique.

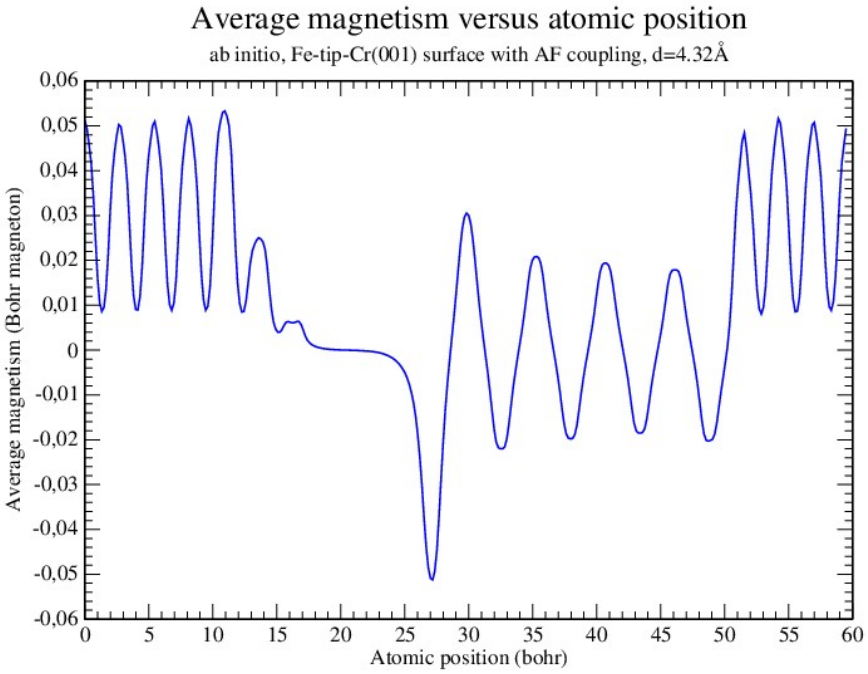

Figure IV.34 – Magnétisme moyenné par plan atomique, pour un pointe de fer couplée à une surface Cr(001) à d=4.32Å, *ab initio*.

7.2 Résultats de l'approche TB

Les calculs étant moins exigeants en liaisons fortes, nous avons été en mesure de calculer la transmission totale en fonction de l'énergie sur la figure B.1.

La figure B.1 est intéressante. En effet, on peut observer certains pics, notamment aux alentours de 1 eV, qui ressemblent beaucoup aux pics de la PDOS de surface Cr(001) II.18. On constate un léger décalage vers les énergies plus hautes sur cette courbe de transmission. Nous pouvons supposer que c'est une influence de la DOS de la pointe. En effet, mettre en présence une pointe revient à introduire une brisure de symétrie de la surface. On peut penser que le couplage avec la pointe provoque une hybridation des états, qui se retrouvent alors décalés en énergie.

Notons aussi sur cette courbe qu'il n'y pas de transmission pour $E < E_f$. La plus grande partie des courbes subissent le même effet. Ce n'est pas le cas en FM, on voit un pic aux alentours de -2eV mais la tendance est toutefois respectée. Enfin, on observe un pic sur le canal majoritaire dans le cas FM, à 0.2eV, qui laisse croire à un pic de géométrie d_{z^2}.

En regardant, comme décrit au paragraphe 4 et dans l'annexe B, les densités d'états projetées sur les orbitales d_{z^2} et p_z permettent d'interpréter la position des pics (figure B.2).

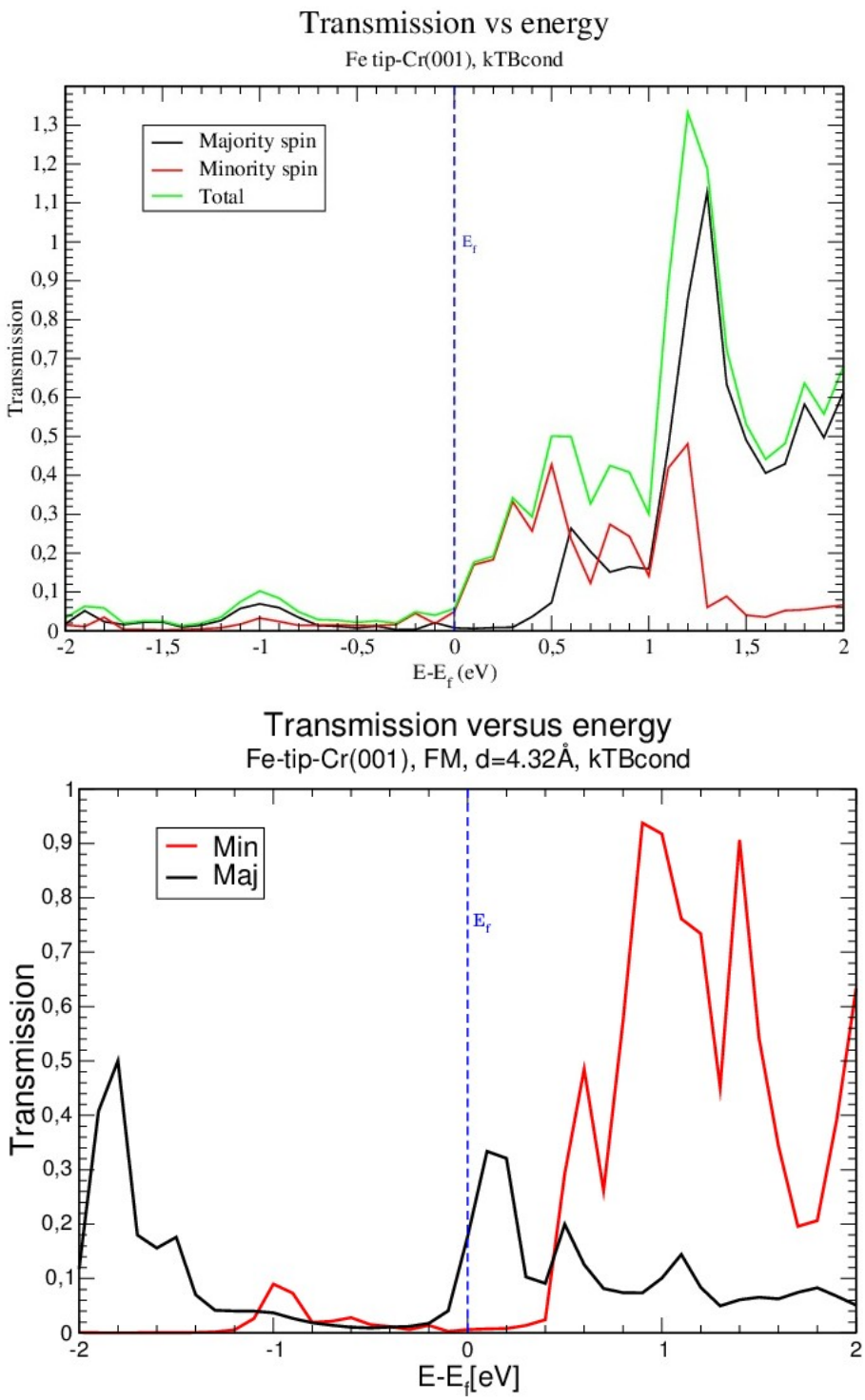

Figure IV.35 – Transmission en fonction de l'énergie, pointe en fer surface Cr(001) AF (haut) et FM (bas), d=4.32Å.

7.3 Étude en fonction de la tension appliquée

On observe l'inversion de contraste pour des différences de potentiel de 0.55eV pour le cas AF et 0.65eV pour le cas FM. Nous pouvons également constater que grâce à cette géométrie, on est capable de détecter des pics distincts aux énergies 0.1eV, 0.4eV et 0.5 eV dans les deux cas, et ces pics sont observables sur la densité d'états.

En comparant avec la densité d'états locale de l'atome de chrome de surface (figure IV.37), la comparaison est notable : nous avons bien effectué la sonde de la densité d'états de surface du chrome. La transmission faible pour V<0.5eV est évidente sur le canal majoritaire, et l'augmentation drastique est également présente. Pour le canal minoritaire, le pic est observé. Les détails des pics à 0.1eV et 0.4eV sont en réalité dus à l'orbitale p_z dont la densité d'états est faible mais dont la décroissance est lente dans le vide. Comme nous pouvons le voir sur la figure B**??**, ces pics sont bien visibles sur la PDOS de l'orbitale p_z.

Enfin, on peut calculer une TMR pour chaque différence de potentiel appliquée, en utilisant pour formule $TMR = \frac{T(AF)-T(FM)}{T(FM)}$.

7.4 Image STM calculée

Nous appliquons une différence de potentiel de V=0.5eV pour les images qui sont présentées dans ce paragraphe. La distance entre la pointe et le chrome est de 4.32Å. C'est une distance assez courte, toutefois, elle est accessible par l'expérience.

Entre la configuration AF et FM il y a un contraste magnétique indéniable [4]. Les valeurs du courant sont toutefois très faibles ainsi que son amplitude de variation. Entre les deux cas, le courant est du même ordre de grandeur.

On peut ainsi calculer une magnétorésistance tunnel sur ce système avec la formule :

$$TMR = \frac{I(AF) - I(FM)}{I(FM)} \tag{IV.5}$$

La TMR est d'environ 28%, et varie de 24% à 30% sur toute la carte. Le minimum de TMR est situé au centre de la figure, soit en dessous de la première couche atomique, ce qui est compréhensible puisque la pointe et l'atome de subsurface sont plus loin l'un de l'autre et donc moins couplés. De plus, à l'issue de nos calculs, on peut remarquer que la configuration AF offre des courants légèrement plus forts, ce qui insiste sur le sens de la TMR. La variation de la TMR est petite (4%), cela est dû aux petites valeurs de courant observées.

Et on peut représenter la TMR sur une carte 2D.

En prenant une taille plus grande, il est possible de visualiser plus clairement le contraste

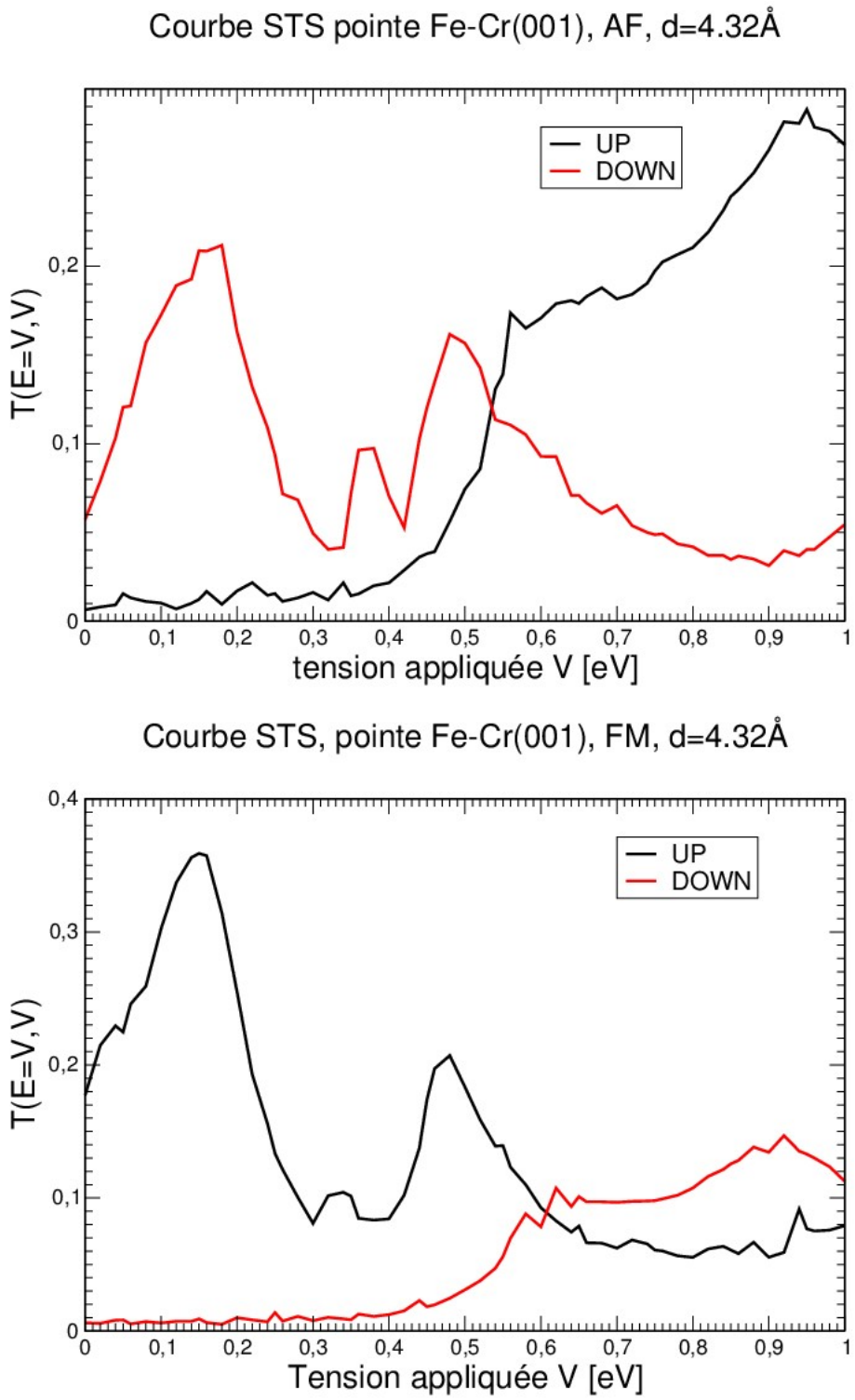

Figure IV.36 – Sectroscopie STS pour la pointe en fer couplée à la surface Cr(001). En haut, cas AF ; en bas, cas FM, $d = 4.32$Å.

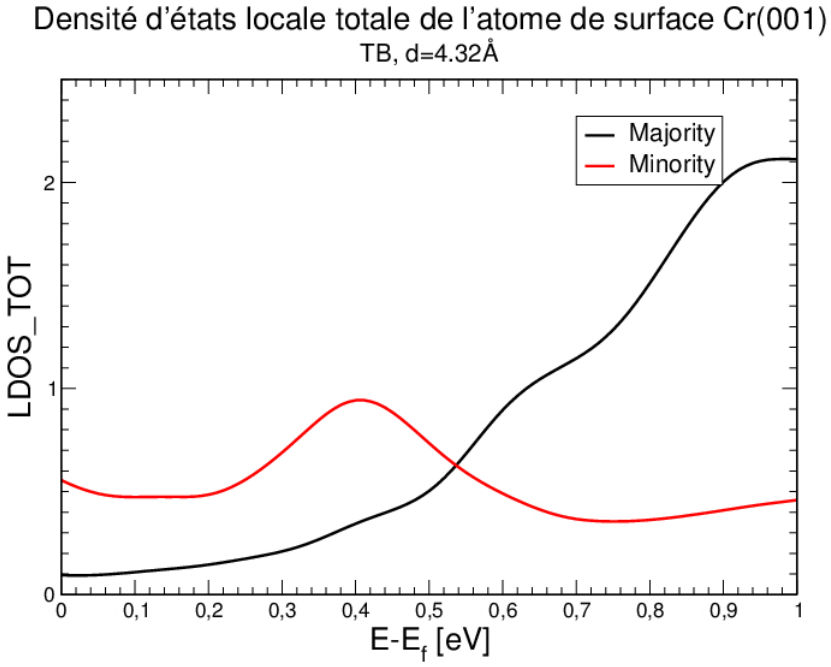

Figure IV.37 – Densité d'états locale totale pour l'atome de surface de chrome.

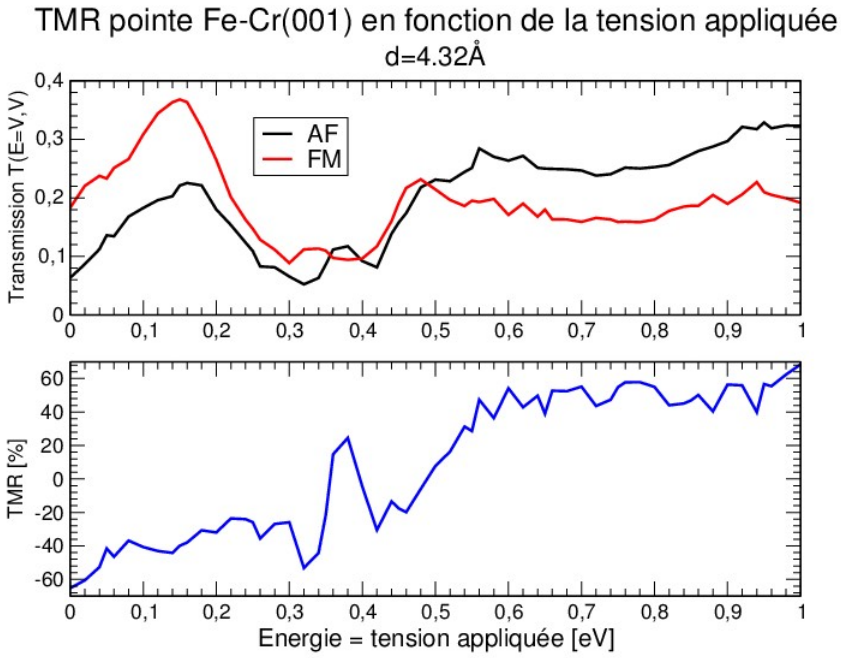

Figure IV.38 – TMR calculée à partir des courbes de spectroscopie.

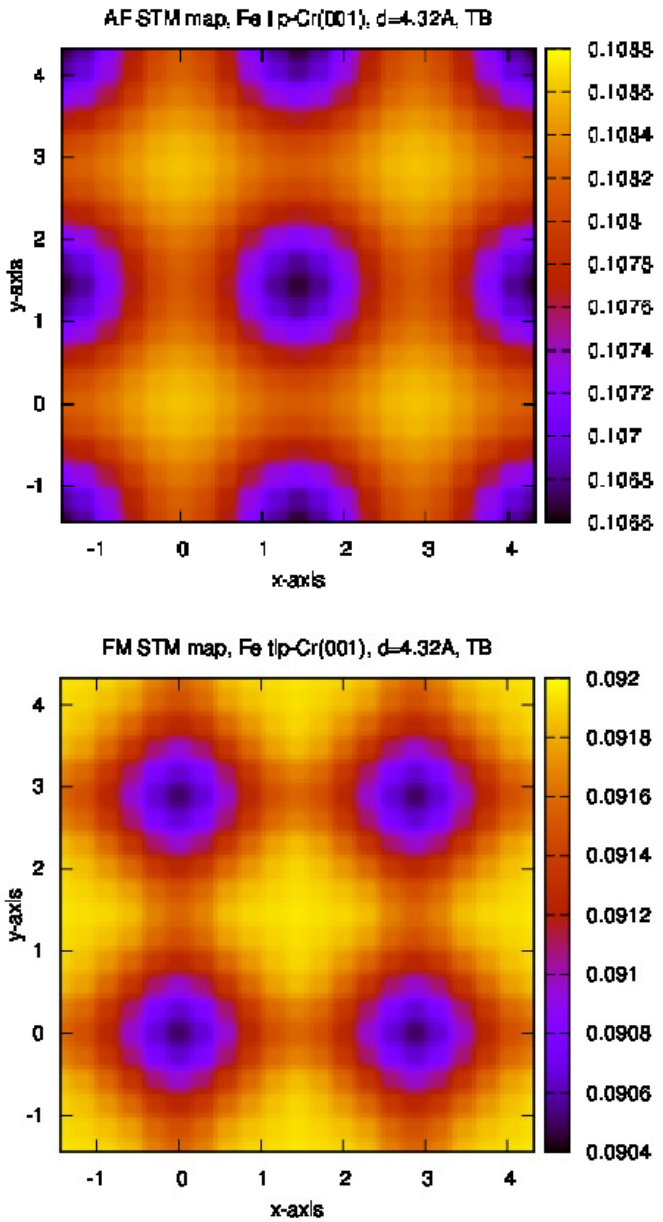

Figure IV.39 – Carte STM à $V = 0.5eV$ pour (haut) le cas AF et (bas) le cas FM. On voit un net contraste de spin.

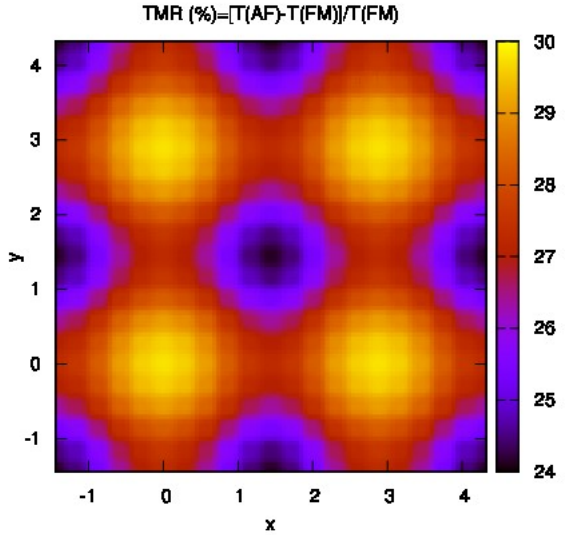

Figure IV.40 – Carte 2D de la TMR observée entre les couplages AF et FM, pointe de fer-Cr(001), d=4.32Å.

de terrasse (IV.41). La partie sombre correspond à un couplage FM tandis que la partie claire correspond à un couplage AF.

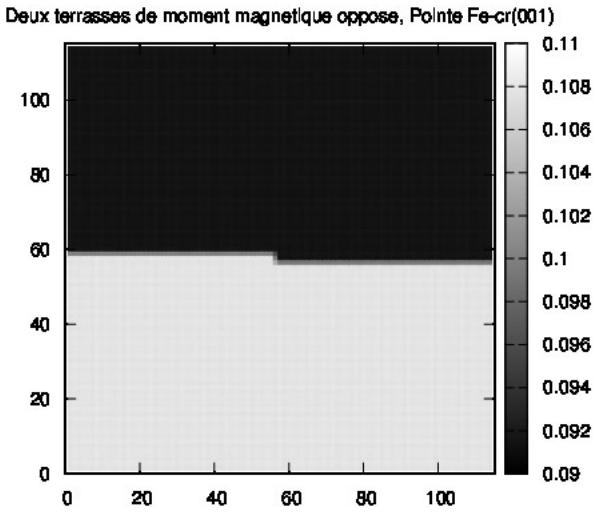

Figure IV.41 – Terrasses de moment magnétique opposé, $d = 4.32$Å.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié plusieurs configurations mettant en jeu le fer et le chrome.

Nous avons d'abord vérifié la fiabilité de la méthode TB en étudiant le transport électronique pour le chrome et le fer volumiques, et enfin, nous avons comparé les résultats *ab initio* et TB pour une interface continue Fe(001)-Cr(001). Les résultats sont très probants, et nous ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul en n'utilisant que la méthode TB.

Nous avons alors étudié une interface Fe(001)-Cr(001) à deux distances données, $d = 4.32$Å et $d = 5.76$Å avec un couplage AF ou FM. La première chose à remarquer est que la transmission diminue fortement en fonction de la distance, même si cette diminution n'est pas uniforme.

Puis, en étudiant la transmission en fonction de la tension appliquée, nous avons montré des courbes STS qui représentent la conductance différentielle. Nous pouvons y voir les inversions de contraste attendues à différentes tensions appliquées.

Nous avons étudié de la même façon un système plus réaliste comprenant une pointe de fer et une surface de chrome Cr(001) à $d = 4.32$Å, pour laquelle nous avons calculé une image STM en appliquant une tension de $V = 0.5eV$ et avons obtenu un contraste de spin.

Enfin, nous avons pu en déduire une TMR d'environ 30% avec une amplitude de 6% pour le système étudié. Ces valeurs correspondent bien aux ordres de grandeur de TMR observés expérimentalement.

Références bibliographiques

[1] Wiesendanger R.,Güntherodt H.-J., *Observation of Vacuum Tunneling of Spin-Polarized Electrons with the Scanning Tunneling Microscope.* Phys. Rev. Lett., **65** 247-251 (1990). 94

[2] M. Kleiber and M. Bode and R. Ravlić and N. Tezuka and R. Wiesendanger, *Magnetic properties of the Cr(001) surface studied by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **240** 64–69 (2002). 94

[3] J Lagoute and S L Kawahara and C Chacon and V Repain and Y Girard and S Rousset, *Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of chromium on a Cr(001) surface*, Journal of Physics : Condensed Matter **23**, 045007 (2011). 94

[4] Berthod, C. and Giamarchi, T., *Tunneling conductance and local density of states in tight-binding junctions*, Phys. Rev. B, **84**, 155414 (2011). 98, 123, 126

[5] Tersoff J., Hamann D. R. *Theory of the scanning tneling microscope*, Phys. Rev. B **31** 805–813 (1985) 99

[6] J. L. Fry, N. E. Brener, D. G. Laurent, and J. Callaway, *Fermi surface of paramagnetic and antiferromagnetic chromium* , J. Appl. Phys. **52**, 2101 (1981). 103

[7] P. Gianozzi *et al.* http ://www.quantum-espresso.org. 103

[8] Rappe, Andrew M. and Rabe, Karin M. and Kaxiras, Efthimios and Joannopoulos, J. D., *Optimized pseudopotentials*, Phys. Rev. B, **41**, 1227–1230 (1990). 108

[9] Vanderbilt D.. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.* Phys. Rev. B **41**, 7892–7895 (1990). 108

[10] M M Fadlallah and C Schuster and U Schwingenschlögl and T Wunderlich and S Sanvito, *Electronic transport calculations for rough interfaces in Al, Cu, Ag, and Au*, Journal of Physics : Condensed Matter, **21**, 315001 (2009). 111

[11] Schep, Kees M. and Kelly, Paul J. and Bauer, Gerrit E. W., *Ballistic transport and electronic structure*, Phys. Rev. B **57** 8907–8926 (1998). 111

[12] Tersoff J., Hamann D. R. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50** 1998–2001 (1983)

[13] Joon Choi, Hyoung and Ihm, Jisoon, *Ab initio pseudopotential method for the calculation of conductance in quantum wires*, Phys. Rev. B **59** 2267–2275 (1999)

[14] Desjonquères M. C., Spanjaard D. *Concepts in surface physics* Springer **Second Edition** (1993)

Conclusion générale et perspectives

Conclusions

Ce travail présente un ensemble de résultats mariant une méthode de calculs DFT (*ab initio*) à une méthode semi-empirique de type liaisons fortes (TB). Notre objectif était d'utiliser les connaissances et les techniques à notre disposition afin de simuler des images de microscope à effet tunnel polarisé en spin (SP-STM).

Nous avons utilisé la DFT d'une part comme référence d'ajustement des calculs TB et d'autre part comme base de comparaison pour des systèmes simples (nombre limité d'atomes). L'accord entre les méthodes TB et *ab initio* est remarquable. Nous avons en effet calibré la méthode TB en ajustant des structures de bandes non-magnétiques pour le chrome et le fer à différents paramètres de maille. Le magnétisme est géré par le modèle de Stoner, dont nous pouvons modifier un paramètre "I" pour l'ajuster sur la DFT. Le modèle de Stoner permet de reproduire correctement le magnétisme, aussi bien pour le volume que pour les surfaces et autres géométries. Toutefois, une chose est à noter : les orbitales de type p étant moins bien décrites (car trop hautes en énergie), il subsiste des disparités, notamment dans la structure de bandes de surface. D'une manière générale, on peut affirmer que la méthode TB est adaptée à la description de métaux $3d$ comme le fer et le chrome. Grâce à elle, nous avons pu traiter des systèmes d'une taille de 200 atomes - ce qui en transport est hors de portée de la méthode DFT utilisée pour pouvoir produire une image STM - nous rapprochant alors plus de la réalité en introduisant une pointe en fer en face d'une surface de chrome.

Forts de ces résultats, nous avons étudié la structure électronique de la surface de chrome Cr(001). Il est en effet primordial de connaître la structure électronique de la surface à étudier, car l'analyse des résultats de transport balistique en est simplifiée. Nous avons trouvé :

- que modéliser le chrome comme antiferromagnétique (AF) (à la place d'une onde de densité de spin (SDW))est un bon système de référence, car les propriétés électroniques de l'extrême surface sont les mêmes que celles de la SDW (structure de bandes, densité d'états),
- que le magnétisme de surface était exacerbé, avec une valeur de quasiment $|3|\mu_B$ en surface décroissant rapidement vers une valeur de volume,
- que d'après l'analyse des symétries des états de surface, les orbitales contribuant au transport sont de symétrie d_{z^2} et p_z et qu'à grande distance, ce sont essentiellement les orbitales p_z qui régissent le transport.
- enfin, qu'en pénalisant le magnétisme de surface à une valeur de $1.75\mu_B$, le pic observé expérimentalement en spectroscopie à effet tunnel (STS), interprété comme un effet Kondo orbitalaire [1] par certaines équipes, est décalé vers des énergies plus basses et serait donc une manifestation de la densité d'états des orbitales d_{z^2} et p_z.

Nous avons alors abordé les méthodes de transport électronique balistiques. Nous y avons décrit deux manières de calculer la transmission, d'une part en utilisant la continuité des fonctions d'onde [2] (pour la DFT), d'autre part à l'aide des fonctions de Green [3] (pour l'approche TB). Puis, nous avons décrit, dans un mode de transport tunnel, le modèle de Bardeen et explicité son approximation grâce au modèle de Tersoff et Hamann. Le modèle de Bardeen peut être obtenu comme une perturbation du premier ordre du modèle de Landauer-Büttiker. Nous avons également explicité les différentes relations qui existent entre Landauer-Büttiker et Bardeen par des approximations successives.

Enfin, la méthode des fonctions de Green a permis de calculer des images de SP-STM. Nous avons également réussi à aller au-delà des simulations actuelles, en appliquant une différence de potentiel rigide entre les différentes parties composant le système, et en incluant les effets de la pointe sur la surface. Le résultat le plus flagrant est le suivant :
Sur ces figures, on voit clairement un contraste qui provient du magnétisme. On peut également calculer une magnétorésistance tunnel (TMR) d'une valeur d'environ 30%, ce qui est en accord avec les résultats trouvés expérimentalement.

Perspectives

Nous avons été capables d'imager une surface de chrome 001 à z donné. Pour s'approcher un peu plus des images expérimentales, il faudrait pouvoir se placer dans un mode courant constant, c'est-à-dire faire varier la distance pointe-surface en gardant la valeur du courant constante, c'est-à-dire calculer des images en faisant varier la cote z. C'est un véritable défi lorsqu'on voit

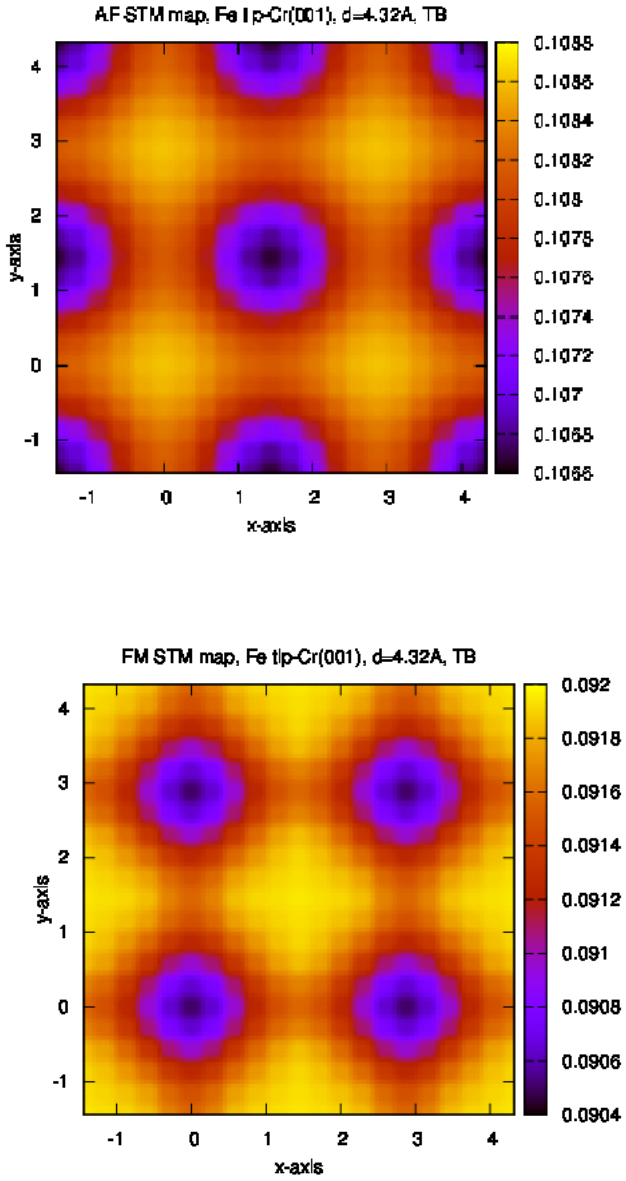

Figure IV.42 – Carte STM à V=0.5eV pour (gauche) le cas AF et (droite) le cas FM. On voit un net contraste de spin.

le nombre impressionnant de calculs à effectuer pour obtenir une image à hauteur constante.

Nous avons à disposition les résultats d'un calcul complet en perturbation au premier ordre

(Bardeen dans une base localisée) :

$$I = (2\pi)^2 \frac{e}{h} \int_{-eV}^{0} dE \sum_{I,I' \in t} \sum_{J,J' \in s} W_{IJ} W^*_{I'J'} \times D^t_{II'}(E^t_F + eV + E) D^s_{JJ'}(E^s_F + E) \qquad \text{(IV.6)}$$

Afin de sortir de l'expression IV.6 les termes prépondérants, il serait très intéressant d'avoir une intuition physique "à la Tersoff et Hamann" : on compléterait ainsi la compréhension des images obtenues.

Dans cette lignée, il faudra conduire d'autres études, notamment en changeant la pointe de fer par différents types de matériaux : l'or, pour sa description simple en base minimale (orbitales s), le cobalt, pour sa structure hexagonale compacte, et le tungstène, car il est paramagnétique ; ce sont de bons exemples pour étudier les prépondérances des termes de l'équation IV.6, même si on s'affranchit du magnétisme.

Enfin, il faudra d'une part visualiser une molécule de C_{60} sur surface de chrome 001 selon le magnétisme de la surface sur laquelle elle est déposée. Une étude a déjà été conduite par Smogunov *et al.* [4], déterminant l'influence de la surface sur la structure électronique des molécules de C_{60} sur le chrome, mais uniquement par la méthode Tersoff et Hamann.

Avant tout, le prochain pas est de pouvoir incorporer la différence de potentiel dans le calcul auto-cohérent. Ainsi, ayant accès aux charges instantanées au lieu des charges à l'équilibre, on pourra voir la forme de la chute de potentiel dans le contact. Cela permettrait aussi de s'affranchir de nouvelles approximations, telles que la dépendance de la conductance en fonction de l'énergie et du potentiel, puisqu'on aurait une intégration les y incluant. Cela sera particulièrement utile pour la visualisation de molécules, comme le C_{60}, ou des adatomes sur la surface, à cause de la chute de potentiel à travers ces adsorbats.

Une vision plus fine de l'imagerie par SP-STM sera désormais possible.

Références bibliographiques

[1] Katselson M. Lichtenstein A. van Kempen H. Kolesnychenko O. Y., de Kort R. *Real-space imaging of an orbital kondo resonance on the cr(001) surface.* Nature **415**, 507–509 (2002). 136

[2] Alexander Smogunov, Andrea Dal Corso, and Erio Tosatti. *Ballistic conductance of magnetic co and ni nanowires with ultrasoft pseudopotentials.* Phys. Rev. B **70**, 045417 (2004). 136

[3] G. Autès. *Transport polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2008). 136

[4] S. L. Kawahara, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, A. Smogunov, and C. Barreteau. *Large magnetoresistance through a single molecule due to a spin-split hybridized orbital.* Nano Letters **0**, null (2012). 138

Appendices

Annexe A

Analyse des courbes de transmission de l'interface plate Fe(001)-Cr(001)

Cette annexe nous permettra de comprendre les courbes de transmission en fonction des densités d'états de la surface de chrome et de celle du fer.

Selon les configurations AF ou FM, les densités d'états sont très ressemblantes, au détail près que les canaux de spin sont inversés. Les couplages des densités en sont donc changés.

Enfin, les couplages se font par spin : la convolution de deux spins identiques donnera un pic.

Pour rappel, le niveau de Fermi est positionné à 0eV.

Comme indiqué sur la figure A.1, l'étude de l'interface plate est représentée schématiquement sur les images 4 et 5. La jonction planaire correspond à une distance faible, et dans notre cas sera 4.32Å. La jonction planaire locale sera quant à elle représentée par la plus grande distance 5.76Å. En effet, comme nous le verrons dans cette annexe, ces deux distances sont représentatives des effets que nous cherchons à reproduire.

Enfin, comme nous l'avons explicité au paragraphe 4, l'explication des pics de transmission est complexe : c'est la convolution des densités d'états projetées sur chaque orbitale de la base

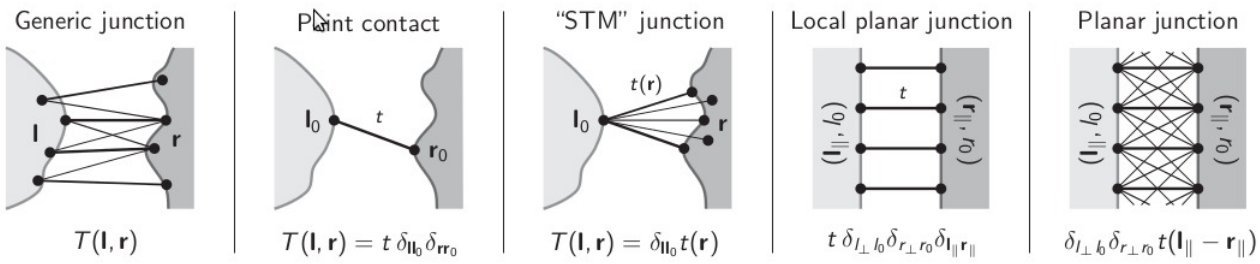

Figure A.1 – Différentes possibilités de couplages selon la géométrie considérée pour le transport.

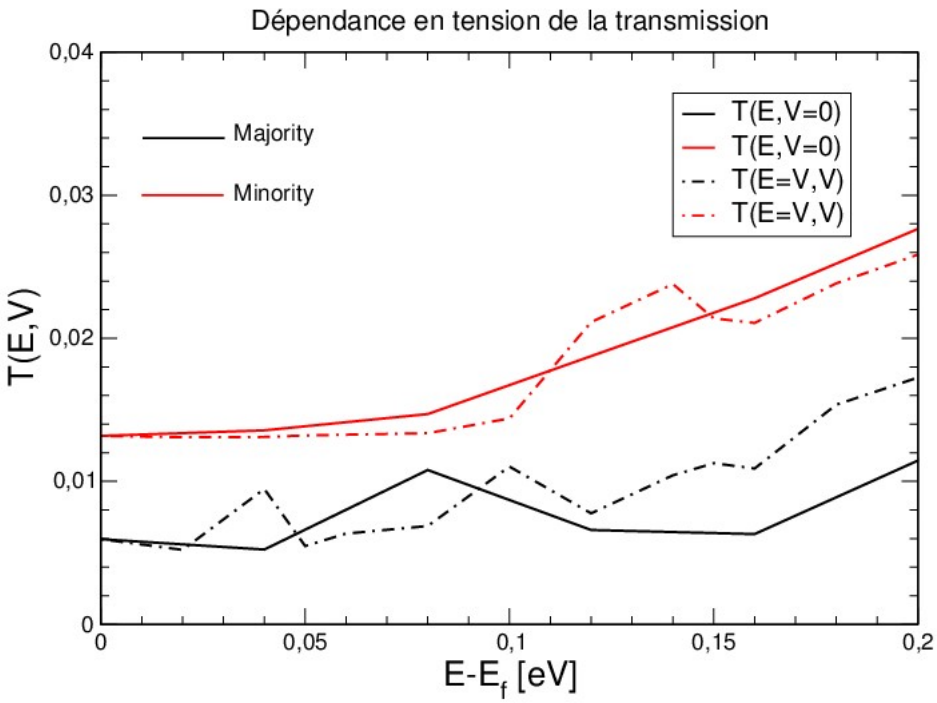

Figure A.2 – Vérification de l'hypothèse sur la transmission à V faible.

avec elle-même et de termes croisés. Plus la distance augmente, moins il y a de termes. Mais à courte distance, il y a pléthore de termes qui sont difficilement distinguables car ils sont issus de multiples couplages.

Nous allons tout d'abord vérifier l'hypothèse que pour de faibles tensions, la transmission est indépendante de la tension appliquée. Afin d'établir ce résultat, nous avons comparé pour l'interface plate Fe(001)-Cr(001) à $d = 4.32$Å que la transmission à tension appliquée nulle était bien comparable à la transmission après application d'une tension, soit :

$$T(E, V = 0) = T(E = V, V) \quad \text{pour V faible} \tag{A.1}$$

Le résultat est montré sur la figure A.2. Nous pouvons en effet constater, aux erreurs de calcul près, qu'à tension faible (jusqu'à 0.2eV), la transmission n'est pas dépendante de la tension appliquée.

1 Pour une distance d=4.32Å.

La figure A.3 représente les transmissions en fonction de l'énergie, à voltage nul, pour le cas AF et le cas FM. Ce sont ces courbes que nous tentons d'interpréter ci-après.

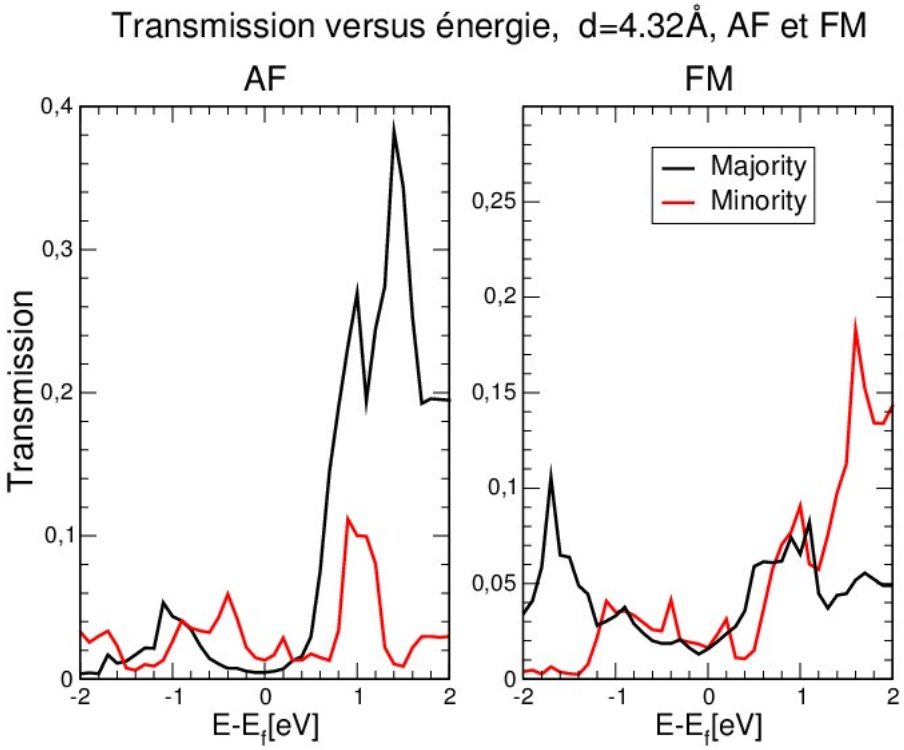

Figure A.3 – Transmission en fonction de l'énergie pour le cas $d = 4.32$Å. A courte distance, les contributions des différentes orbitales ne peuvent plus être uniquement liées aux termes diagonaux.

1.1 Cas AF

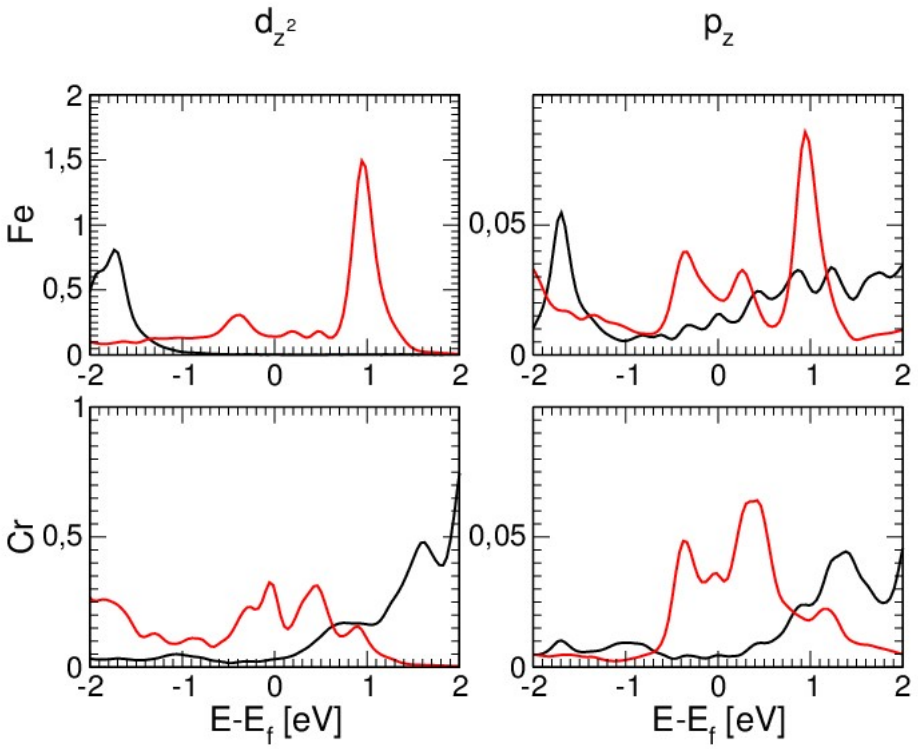

Figure A.4 – Densité d'états projetée sur les atomes de surface de fer et de chrome pour les orbitales d_{z^2} et p_z, cas AF

Sur la figure A.4, nous pouvons voir plusieurs pics. Commençons par le canal majoritaire signalé en noir sur la figure A.4 : pour l'orbitale d_{z^2}, à -1.8eV en dessous du niveau de Fermi, il y a une faible densité d'états pour le chrome, mais celle du fer présente un pic. En résultat, on devrait voir un pic de faible intensité à cette énergie. C'est tout ce qui est possible, car au-delà de -1eV, la densité d'états du fer est strictement nulle (saturation de l'aimantation du fer). Le cas de l'orbitale p_z est plus intéressant. On peut d'ores et déjà noter que l'intensité de la densité d'états est plus faible que pour l'orbitale d_{z^2}, ce qui implique qu'a priori les pics engendrés par la convolution seront également de plus faible intensité. Nous pouvons voir que la convolution des densités d'états du fer et du chrome permettent de prédire un pic à -1.8eV, et des pics plus importants au-dessus de 1eV, notamment à 1.5eV.

C'est ce qu'on observe sur la courbe de transmission en fonction de l'énergie pour l'interface à d=4.32Å. (voir figure A.3).

Pour le canal minoritaire, en effectuant la même démarche, on peut expliquer les pics situés à -0.5eV, autour du niveau de Fermi et le pic prononcé à 1eV.

1.2 Cas FM

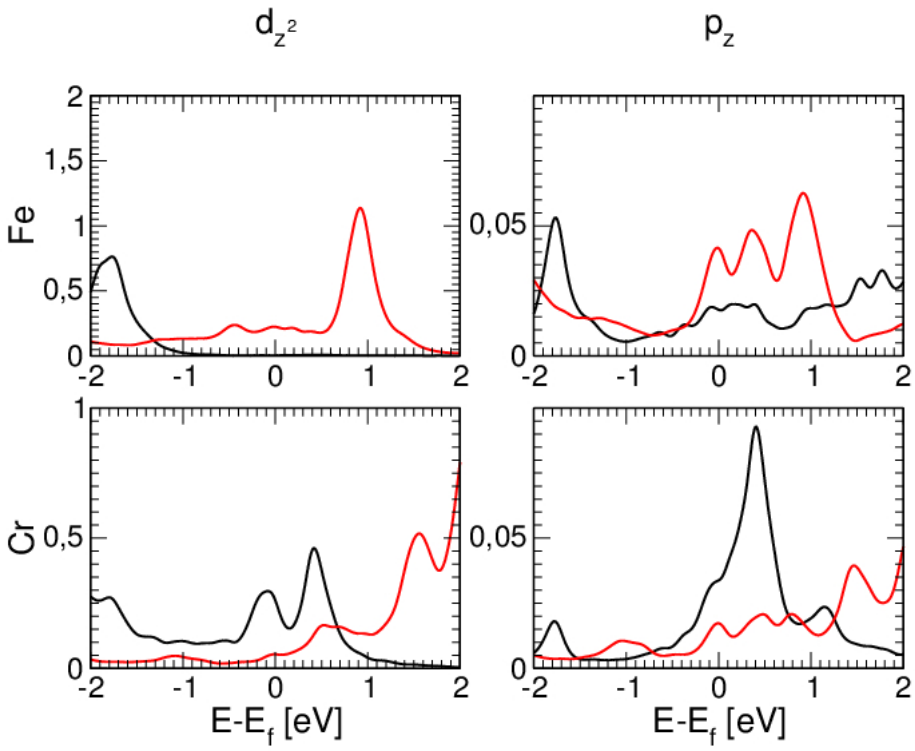

Figure A.5 – Densité d'états projetée sur les atomes de surface de fer et de chrome pour les orbitales d_{z^2} et p_z, cas FM.

Nous avons pour la figure A.5 globalement inversé les canaux de spin pour le chrome. Les courbes en noir sur la figure A.4 sont désormais en rouge sur la figure A.5 et vice versa. On peut voir toutefois que le couplage AF ou FM a une forte influence sur la densité d'états des atomes en vis-à-vis.

En poursuivant la même analyse qu'au paragraphe précédent, on peut en déduire l'existence de pics à -1eV en dessous du niveau de Fermi, issu des convolutions des canaux majoritaires (en noir), on peut en comprendre aisément l'apparition d'un pic prononcé à -1.8eV (couplage des orbitales d_{z^2}). Les pics situés autour du niveau de Fermi sont également issus de ce couplage.

Les pics du canal minoritaire s'expliquent également grâce à cette convolution, avec une part égale des deux orbitales en question.

L'intensité des pics n'est en revanche pas compatible. Nous en concluons que cette explication simplifiée ne tient pas compte d'autres orbitales, notamment l'orbitale s ; de plus, les couplages croisés n'ont pas été considérés, et nous pensons de manière préférentielle au couplage

$d_{z^2} - p_z$ qui n'a pas été calculé et qui pourrait expliquer des pics de transmission.

2 Pour une distance d=5.76Å.

La figure A.6 représente les transmissions en fonction de l'énergie, à voltage nul, pour le cas AF et le cas FM. Ce sont ces courbes que nous tentons d'interpréter ci-après.

2.1 Cas AF

Les figures A.4 et B.4 sont très similaires, ce qui est normal. Toutefois, on voit certaines disparités au niveau de la surface de chrome.

De manière générale, l'explication est similaire au cas d=4.32Å. On n'observe pas de pics dans le canal majoritaire en dessous du niveau de Fermi, du fait des incompatibilités des PDOS du fer et du chrome. Au-dessus du niveau de Fermi, seul un pic peut exister à 0.8eV (couplage des orbitales p_z). C'est ce qu'on observe sur la courbe de transmission.

Pour le canal minoritaire, en observant les courbes marquées en rouge sur la figure B.4, seuls des pics entre le niveau de Fermi et 1eV sont possibles, dus au couplage des orbitales p_z, et c'est ce qui est observé.

2.2 Cas FM

Les canaux de spin ont été inversés pour le chrome. Comme la distance est plus grande que dans le cas précédent, les DOS sont moins sensibles au couplage magnétique, ce qui justifie l'inversion des couleurs.

Pour le canal majoritaire, le pic à -1.8eV est expliqué comme au paragraphe d=4.32Å, ainsi que les pics à 0.5eV. En revanche, le pic au niveau de Fermi reste inexpliqué. Aucune information ne peut permettre de déduire l'existence de ce pic. Bien que le couplage est possible grâce aux orbitales p_z, l'intensité de la PDOS est faible et donc la présence de ce pic reste un mystère. Ce pic est en fait une sorte de double pic qu'on observe également sur la courbe à plus courte distance. Son intensité n'est, comme dit précédemment, pas expliquée.

Pour le canal minoritaire, l'explication des pics est également similaire au cas d=4.32Å et est assez limpide.

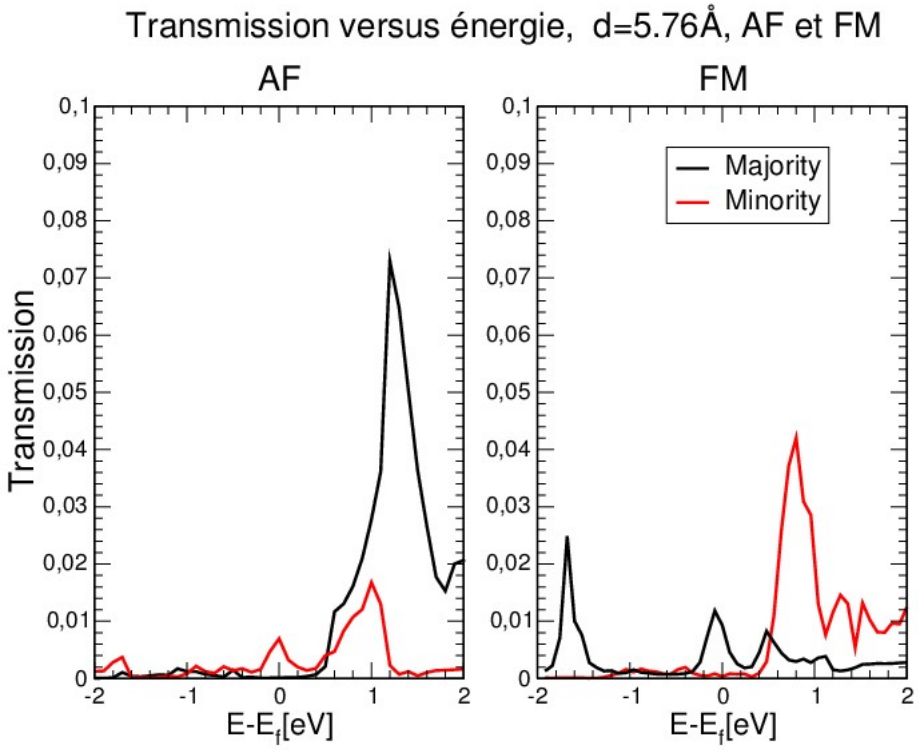

Figure A.6 – Transmission en fonction de l'énergie pour le cas $d = 5.76$Å. A cette distance, nous sommes dans le cas 5 de la figure A.1

.

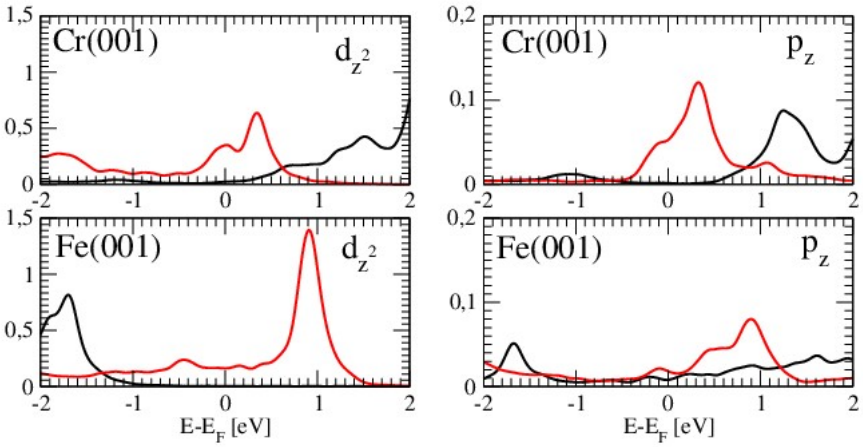

Figure A.7 – Densité d'états projetée sur les atomes de surface de fer et de chrome pour les orbitales d_{z^2} et p_z, cas AF.

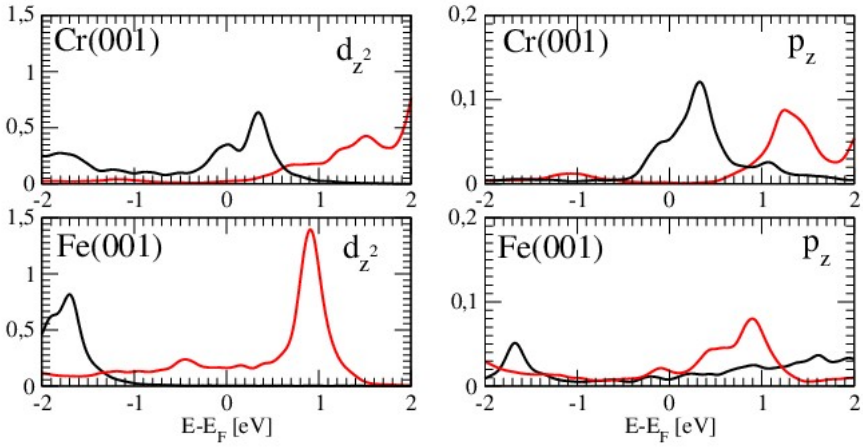

Figure A.8 – Densité d'états projetée sur les atomes de surface de fer et de chrome pour les orbitales d_{z^2} et p_z, cas FM.

Annexe B

Analyse des courbes de transmission et de STS du système pointe-surface.

Cette annexe nous permettra de comprendre les courbes de transmission en fonction des densités d'états de la surface de chrome et de celle de l'apex de la pointe en fer.

Ce qui était valable pour l'interface plate le reste pour le système également.

1 Pour une distance d=4.32Å.

Rappelons la courbe de transmission en fonction de l'énergie (figure B.1).

1.1 Cas AF

Pour le cas AF, la convolution des pics des orbitales d_{z^2} du chrome et du fer ainsi que des orbitales p_z de ces atomes, permet de montrer que pour le canal majoritaire, il n'y aura pas de pic en dessous du niveau de Fermi, hormis des pics à -1eV de faible intensité. Au-dessus du niveau de Fermi, le pic à 1.1eV est issu des orbitales p_z du fer et du chrome. Pour le canal minoritaire, par la même réflexion, nous obtenons des pics aux énergies 0.4eV et 1.1eV.

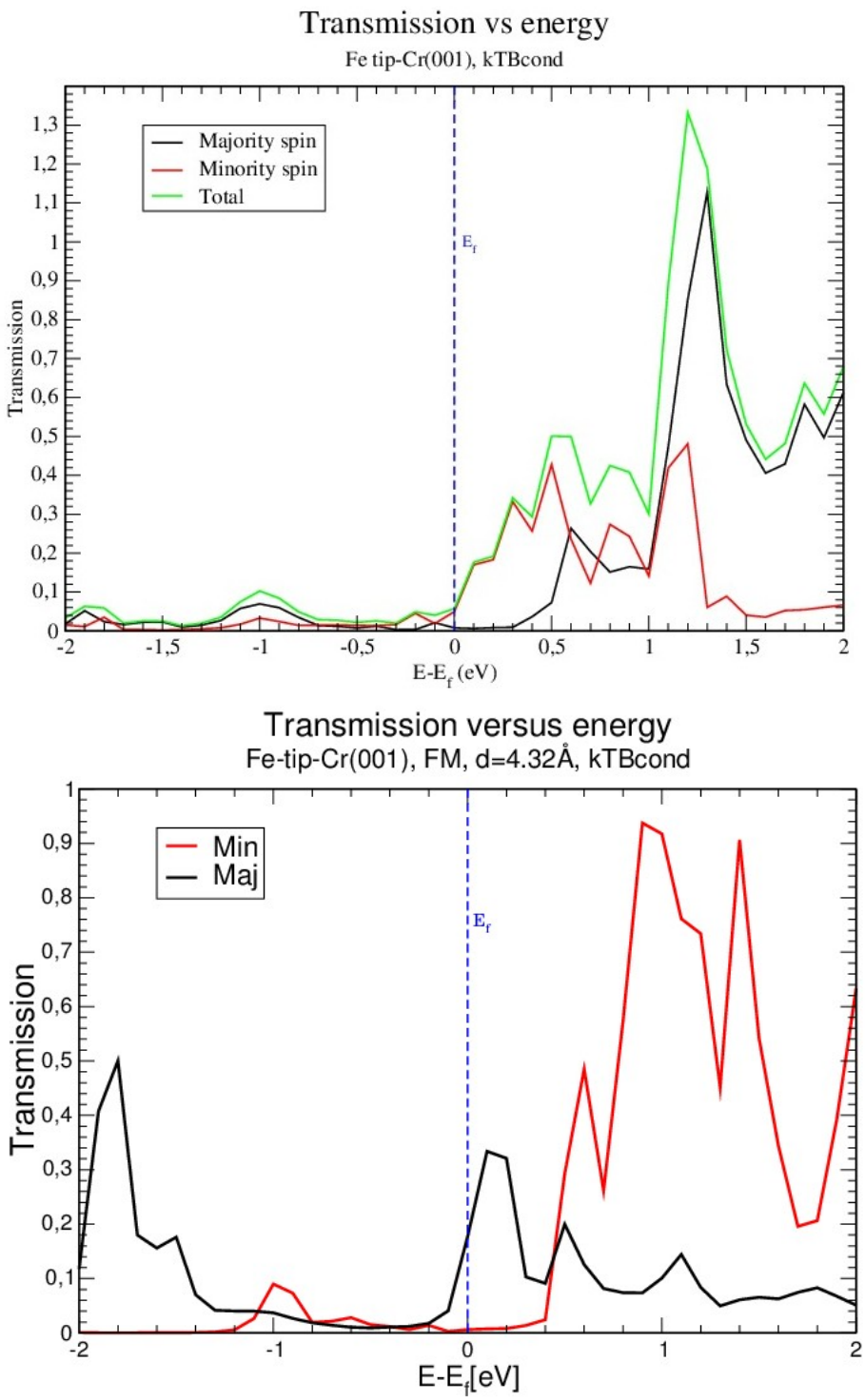

Figure B.1 – Transmission en fonction de l'énergie, pointe en fer surface Cr(001) AF (haut) et FM (bas), d=4.32Å.

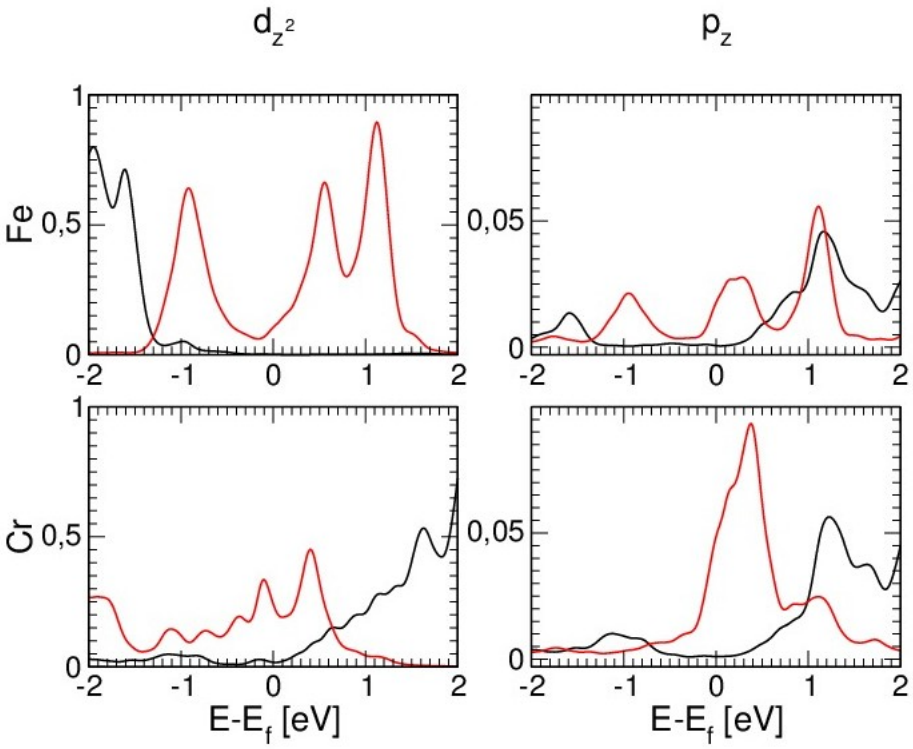

Figure B.2 – Densités d'états projetées sur les orbitales d_{z^2} et p_z, pour l'atome de pointe du fer et un atome de la surface de chrome, $d = 4.32$Å, cas AF.

1.2 Cas FM

Pour le cas FM, il suffit d'inverser les différents canaux de spin du fer. On observe toutefois des disparités dues au couplage magnétique par rapport à la figure B.2. En se reportant à la figure B.3, le pic très intense à -2eV sur le canal majoritaire vient de l'orbitale d_{z^2} du fer qui peut se coupler à l'orbitale d_{z^2} du chrome. On explique très bien les pics obtenus par convolution des densités d'états projetées sur les orbitales avec elles-mêmes.

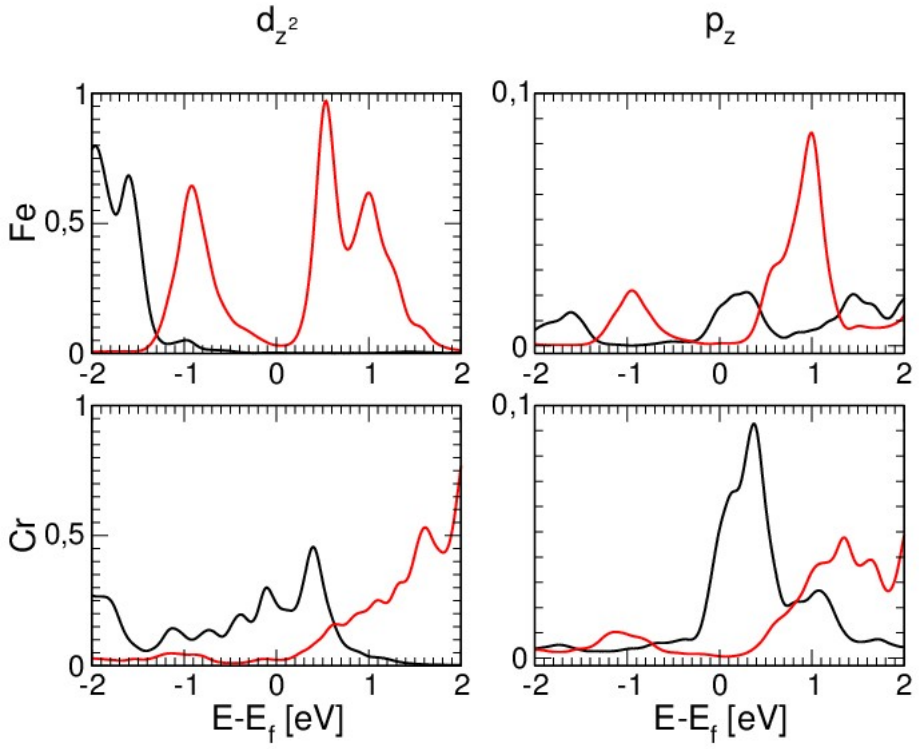

Figure B.3 – Densités d'états projetées sur les orbitales d_{z^2} et p_z, pour l'atome de pointe du fer et un atome de la surface de chrome, $d = 4.32$Å, cas FM.

2 Pour une distance d=5.76Å.

Pour cette distance, nous n'avons les résultats que pour le cas AF, car les calculs effectués sont très exigeants en moyens de calcul.

2.1 Cas AF

La figure B.4 permet uniquement de dire que la densité d'états projetée sur les orbitales d_{z^2} et p_z est influencée par la distance. Nous n'avons malheureusement pas pu aller plus loin dans l'étude en fonction de la distance.

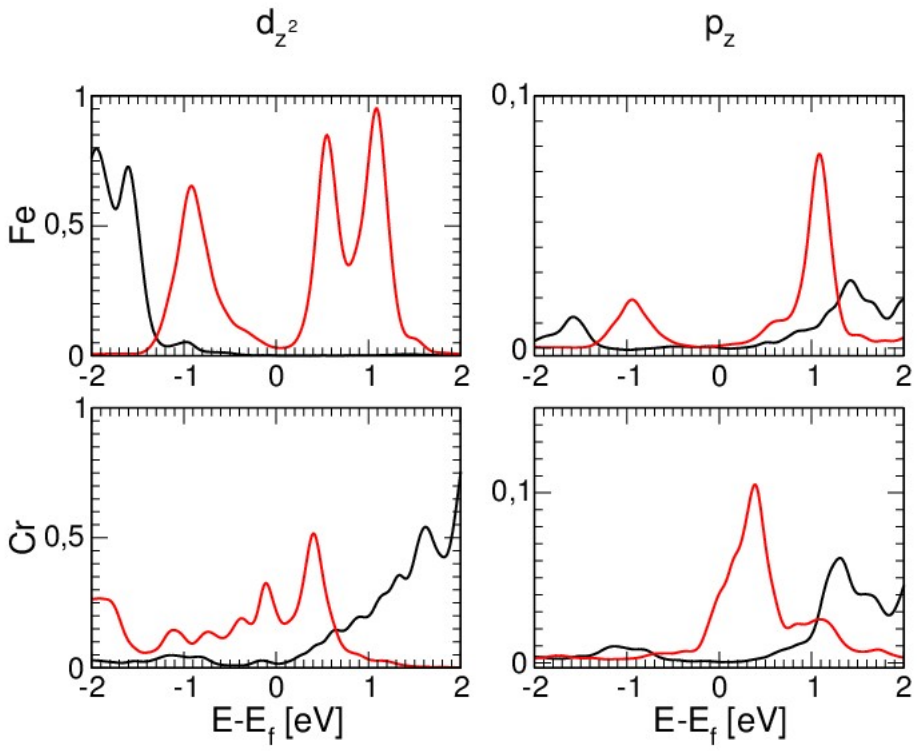

Figure B.4 – Densité d'états projetée sur les atomes de surface de fer et de chrome pour les orbitales d_{z^2} et p_z, cas AF.

2.2 Courbe STS à d=5.76Å.

Comparativement aux courbes STS obtenues à plus courte distance (IV), il est difficile de conclure quant à la courbe B.5 : en effet, la transmission est en valeur quasiment égale aux erreurs de calcul, on ne peut établir si les mêmes pics sont observés. On peut voir que le canal minoritaire est en dents de scie, bien qu'il y ait un pic à 0.4eV et une sorte de pic à 0.1eV comme à $d = 4.32$Å. Le canal majoritaire évoque la même tendance qu'à plus courte distance, avec une augmentation au-delà de 0.5eV, suivant la densité d'états totale du chrome.

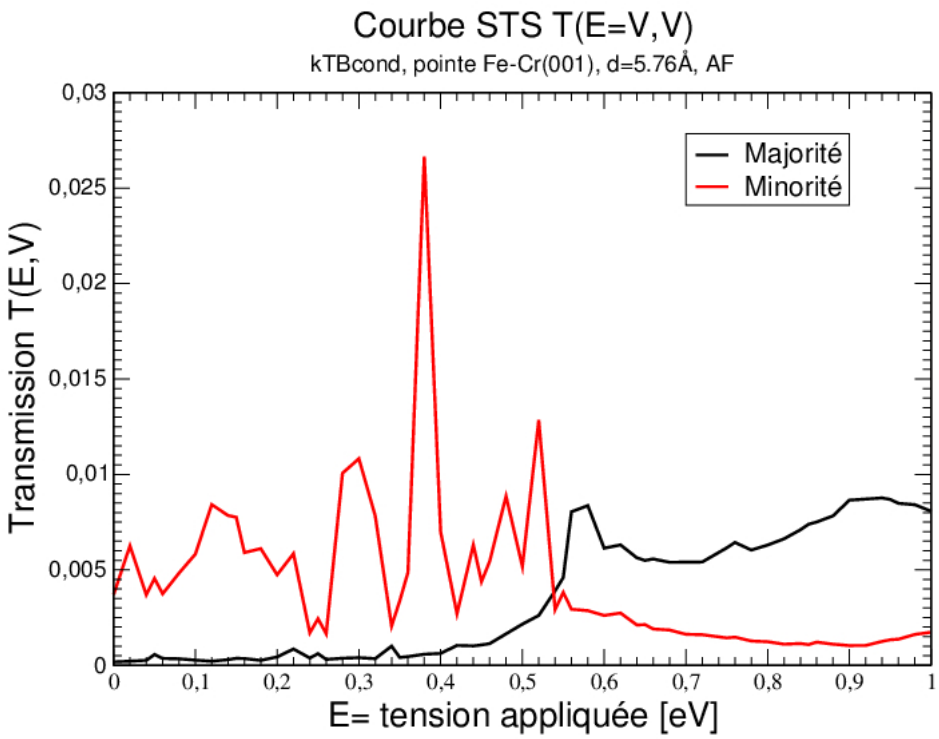

Figure B.5 – Courbe STS à $d = 5.76$Å. La tendance est la même qu'à plus courte distance, toutefois, la transmission est faible.

La spintronique est une technique utilisant le spin des électrons dans des composants électroniques. Le principe est fondé sur des propriétés physiques telles que la magnétorésistance, (Prix Nobel 2007, Albert Fert), ce qui signifie que la conductivité électrique d'un système peut dépendre du champ magnétique appliqué au composant. Le microscope à effet tunnel polarisé en spin (SP-STM) en est un parfait exemple. Il implique l'utilisation d'une pointe et d'une surface magnétiques ; il est ainsi un outil essentiel à l'étude locale des propriétés électroniques et magnétiques des surfaces.
L'objectif de notre étude est de modéliser des images de microscope à effet tunnel polarisé en spin d'une surface Cr(001) en allant au-delà de l'approximation classique de Tersoff-Hamann. Nous utilisons une approche combinant les méthodes *ab initio* avec le code PWSCF, couplées avec une méthode de liaisons fortes (TB) correctement ajustée. Premièrement, nous avons mené une étude approfondie des propriétés électroniques et magnétiques de la surface du chrome, en insistant sur les états de surface localisés autour du niveau de Fermi. En outre, il existe une controverse au sujet de l'interprétation de spectres obtenus en STS. Nous avons clairement identifié les états de surface impliqués, et relevé que le pic en question est de symétrie $d_{z^2} - p_z$. Nous avons analysé la décroissance dans le vide des fonctions d'onde au-dessus de la surface Cr(001) et constaté que spectre observé par SP- STS provient essentiellement d'états de surface de symétrie p_z et d_{z^2}.
Après avoir présenté le formalisme du transport électronique nous avons simulé un système idéal correspondant à une configuration SP-STM, à savoir deux surfaces Fe(001)-Cr(001) en vis-à-vis séparées par une couche de vide. Enfin nous présentons des calculs sur un système plus réaliste formé d'une pointe de Fer en contact tunnel avec une surface Cr(001). Le comportement général et les ordres de grandeurs des effets de TMR sont en bon accord avec l'expérience.

Mots clés : SP-STM, magnétisme, transport électronique polarisé en spin, états électroniques de surface, fer, chrome, théorie de la fonctionnelle de la densité, liaisons fortes.

Spintronics is a technique that uses the spin of electrons in electronic devices. The principle is based on physical properties such as magnetoresistance, (Nobel Prize 2007, Albert Fert), meaning that the electric conductivity of a system can depend on the magnetic field applied to the device. The spin-polarized scanning tunneling microscope (SP-STM) is a perfect example of this physics. It involves a magnetic tip and a magnetic surface ; therefore is an essential tool for local analysis of electronic and magnetic properties of surfaces.
The aim of our study is to understand and simulate spin-polarized scanning tunneling microscopy images of a Cr(001) surface going beyond the classical Tersoff-Hamann approximation. We use an textitab initio method using PWSCF package, alongside a tight binding approach (TB) well fitted. First, we have performed a very detailed study of chromium electronic and magnetic properties, focusing deeply on surface states localized around the Fermi level. As a matter of fact, there is a controversy concerning the understanding of spectra obtained by STS. We have clearly identified surface states involved, and noticed that the peak in question is of a $d_{z^2} - p_z$ symmetry. We have studied the decay of orbital wavefunctions above the Cr(001) surface to see that the PDOS that would be observed by STS would be a mix of p_z and d_{z^2} orbitals.
Finally, in order to study the ballistic electronic transport, we have simulated an ideal system corresponding to a SP-STM set-up, namely Fe(001)-Cr(001) surfaces separated by vacuum. We have also simulated a real Fe tip-Cr(001) system as a tunneling contact. THe general behavior and the resulting TMR are in good agreement with experimental results.

Keywords : SP-STM, magnetism, spin-polarized electronic transport, surface electronic states, iron, chromium, density functional theory, tight-binding.