Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer

Gabriel Autès

▶ **To cite this version:**

Gabriel Autès. Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00356826

HAL Id: tel-00356826

https://theses.hal.science/tel-00356826

Submitted on 28 Jan 2009

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.

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI
ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

THÈSE

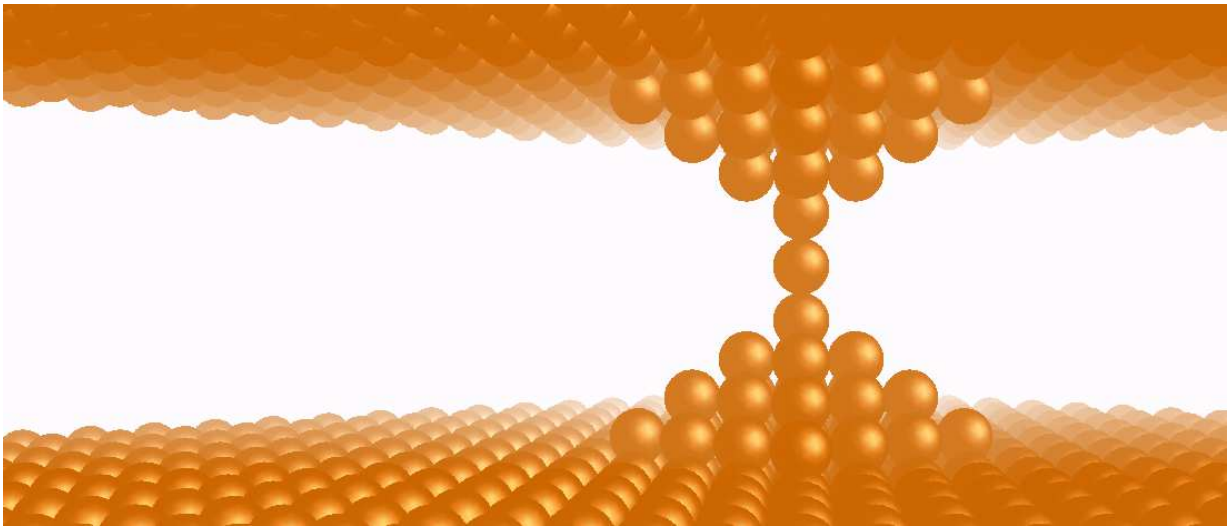
présentée pour obtenir le grade de :

Docteur de l'université Paris VI
Spécialité : Physique

par

Gabriel Autès

Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer



Soutenue le 12 décembre 2008 en présence du jury composé de

Albert Fert	Président du jury
George Mathon	Rapporteur
Andrés Saúl	Rapporteur
William Sacks	Examinateur
Erio Tosatti	Examinateur
Michel Viret	Examinateur
Cyrille Barreteau	Directeur de thèse
Marie-Catherine Desjonquères	Invitée

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces, laboratoire du CEA Saclay, au sein du groupe de Modélisation des Surfaces, Interfaces et Nanostructures.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Cyrille Barreteau, qui m'a fait découvrir le monde de la recherche. Je le remercie pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour l'enthousiasme avec lequel il fait partager sa passion pour la physique.

Je remercie Marie-Catherine Desjonquères et Daniel Spanjaard avec qui j'ai eu la chance de travailler au cours de ces trois années et qui ont contibué fortement aux résultats de cette thèse. Leur rigueur scientifique et leurs conseils ont été des plus formateurs. Je tiens à remercier particulièrement Marie-Catherine pour sa relecture et ses corrections apportées au manuscript.

Je remercie Michel Viret dont les expériences sont à l'origine de cette thèse pour sa précieuse collaboration à ce projet.

Je tiens remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie Albert Fert pour m'avoir l'honneur de présider mon jury. Je remercie Michel Viret, William Sacks et Erio Tosatti qui ont accepté d'en faire partie en tant qu'examinateur. Je remercie particulièrement les rapporteurs Andrés Saúl et George Mathon pour avoir eu la patience de lire et commenter ce manuscript.

Enfin je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien au cours de ces trois années de travail.

Table des matières

Remerciements i

Table des Matières iii

Introduction 1

1 Le magnétisme en liaisons fortes 7
1.1 Modèle des liaisons fortes . . . 7
1.1.1 Formulation . . . 8
1.1.2 Grandeurs locales . . . 19
1.1.3 Neutralité locale . . . 22
1.2 Magnétisme de spin et orbital . . . 27
1.2.1 Modèle de Stoner . . . 27
1.2.2 Magnétisme dans l'approximation des liaisons fortes . . . 30
1.2.3 Magnétisme non-colinéaire . . . 31
1.2.4 Couplage spin-orbite . . . 34
1.2.5 Moment orbital . . . 35
1.2.6 Spirale de spin . . . 36

2 Le magnétisme du fer 41
2.1 Détermination des paramètres du fer . . . 42
2.1.1 Paramètres liaisons fortes . . . 42
2.1.2 Paramètre de Stoner . . . 42
2.1.3 Paramètre de couplage spin-orbite . . . 43
2.2 Du volume au fil . . . 44
2.2.1 Volume . . . 44
2.2.2 Surface . . . 49
2.2.3 Fil monoatomique . . . 53
2.3 Couplage spin-orbite . . . 55

2.3.1 Anisotropie magnétique . . . 59
2.3.2 Moment orbital . . . 61
2.3.3 Lien entre énergie d'anisotropie magnétique et anisotropie du moment orbital . . . 65

3 Les effets de polarisation orbitale 67
3.1 La polarisation orbitale . . . 67
3.1.1 Le moment orbital dans les modèles standards . . . 67
3.1.2 Limite atomique et règles de Hund . . . 68
3.2 L'approximation de Hartree-Fock . . . 69
3.2.1 Formulation . . . 69
3.2.2 Les intégrales de Coulomb intra-atomique . . . 73
3.2.3 Les approximations possibles . . . 74
3.3 Application au fer : du volume au fil . . . 77
3.3.1 Détermination des paramètres U,J et B . . . 77
3.3.2 Etude du fer en volume . . . 78
3.3.3 Etude des surfaces (001) et (110) . . . 78
3.3.4 Etude du fil monoatomique . . . 80

4 Transport électronique 85
4.1 Régime diffusif ou balistique ? . . . 85
4.2 Formalisme de Landauer . . . 86
4.2.1 Modélisation du système . . . 86
4.2.2 Probabilité de transmission . . . 87
4.2.3 Courant . . . 88
4.2.4 Réponse linéaire . . . 90
4.3 Méthode des fonctions de Green . . . 90
4.3.1 Découpage du système . . . 90
4.3.2 Fonction de Green . . . 91
4.3.3 Réponse du système . . . 93
4.3.4 Populations et courants . . . 94
4.3.5 Canaux de conduction . . . 97
4.4 Implémentation du calcul . . . 98
4.4.1 Description des électrodes . . . 98
4.4.2 Détermination de l'hamiltonien . . . 99
4.4.3 Définition du niveau de Fermi . . . 100
4.5 Quelques exemples simples . . . 100
4.5.1 Défaut géométrique dans un fil . . . 101
4.5.2 Effet des contacts . . . 103

5 Transport polarisé en spin 113
5.1 Magnétorésistance . . . 113
5.2 Résistance d'une paroi magnétique . . . 114

5.3 Magnétorésistance anisotrope dans les contacts atomiques 116
5.3.1 Le modèle du fil parfait 116
5.3.2 Systèmes réalistes 123

Conclusion **131**

A Mécanique quantique en base non-orthogonale **133**

B Méthode de convergence **137**

C Moment orbital et couplage spin-orbite **141**

D Couplage spin-orbite en perturbations **145**

E Calcul des fonctions de Green de surface **149**

Publications **153**

Symboles et notations **155**

Bibliographie **163**

Index **167**

Introduction

Les premières mesures de magnétorésistance anisotrope (AMR) remontent à 1857, lorsque William Thomson découvrit que la résistance d'un barreau de fer ou de nickel varie avec l'orientation de son aimantation [1]. La variation de résistance est de l'ordre de 0,2% dans le fer et 2,02% dans le nickel à température ambiante et, au cours des années qui suivirent, on découvrit que l'AMR pouvait atteindre les 5% dans certain composé de permalloy [2] (alliage de métaux de transition). Ce résultat expérimental facilement reproductible resta inexpliqué jusqu'au milieu du vingtième siècle [3]. Il fut montré alors que le couplage spin-orbite contribue à la diffusion des électrons de conduction de manière plus ou moins importante selon la direction de leur spin. La résistance est donc liée à la direction d'aimantation dans le matériau. Dans les années 1980, l'AMR connut un regain d'intérêt lorsque des ingénieurs eurent l'idée d'utiliser cet effet pour réaliser des capteurs magnétiques dans les têtes de lecture des disques durs. En 1991, IBM mit sur le marché les premiers disques durs à AMR [4]. Cette technologie fut cependant rapidement dépassée par un autre effet magnétorésistif : la magnétorésistance géante (GMR).

La magnétorésistance géante fut découverte en 1988 simultanément par les équipes d'Albert Fert [5] et Peter Grünberg [6] dans des empilements de films minces alternant des couches ferromagnétiques de fer et des couches non ferromagnétiques de chrome. En l'absence de champ, deux couches magnétiques adjacentes subissent un couplage antiferromagnétique et ont une aimantation antiparallèle. Un champ magnétique externe aligne l'aimantation de l'ensemble des couches et la résistance du système décroît brutalement. Un modèle diffusif de conduction, où les processus de diffusion dépendent du spin de l'électron, permet d'expliquer ce phénomène [7]. La forte magnétorésistance des dispositifs à GMR en font de très bons capteurs de champs magnétiques. Les premiers disques durs à GMR sont apparus sur le marché dès 1996 et leur développement a permis en 10 ans de multiplier par 100 la capacité de stockage [4].

La découverte de la GMR est à l'origine d'un nouveau champ de recherche, particulièrement fructueux au cours des vingt dernières années : l'électronique de spin (ou spintronique). L'idée centrale de l'électronique de spin est d'utiliser le spin des électrons de conduction pour créer de nouveaux dispositifs électroniques (capteurs, mémoires, lo-

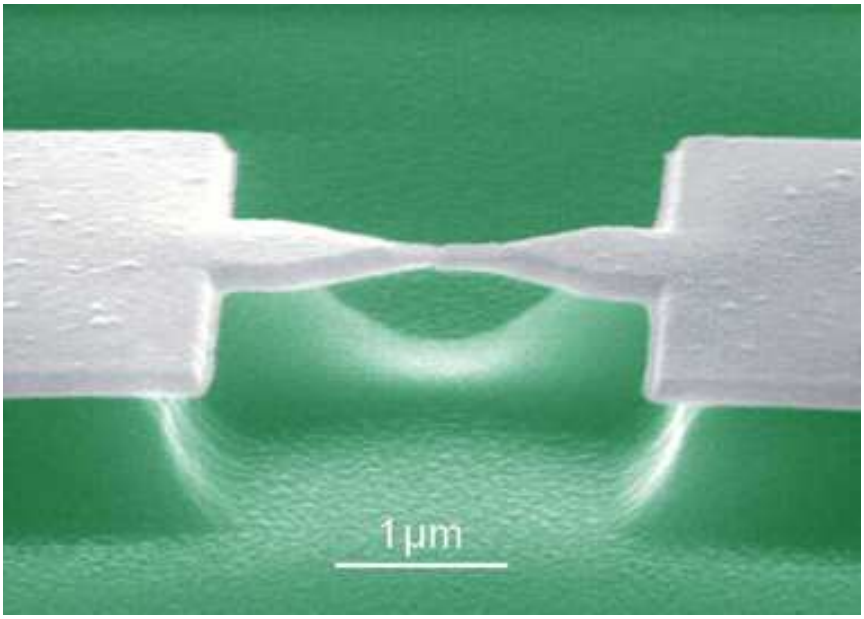


Fig. 1: Exemple de jonction à cassure. Source : Scheer *et al.* [16]

giques...). La course à la miniaturisation a amené les expérimentateurs à s'intéresser au transport polarisé en spin dans les contacts atomiques. Dans ce type de système, la taille du conducteur est inférieure au libre parcours moyen des électrons et les propriétés de transport électroniques diffèrent du modèle diffusif classique. On s'attend donc à observer de nouveaux effets magnétorésistifs.

Il existe plusieurs techniques pour fabriquer ce type de système. Le contact atomique peut être obtenu en amenant la pointe d'un microscope à effet tunnel en contact avec une surface métallique [8, 9] ou être fabriqué par des procédés électrochimiques (électrodéposition [10, 11] ou électromigration [12]). Une troisième technique communément utilisée est la méthode des jonctions à cassure[13, 14], où le contact est fabriqué en cassant un micropont suspendu gravé dans une couche mince métallique (voir figure 1). Cette dernière méthode a l'avantage de produire des contacts stables et reproductibles. L'étude des jonctions à cassure d'or et d'aluminium au cours des années 1990 a confirmé le caractère atomique du contact [15–19]. Ces expériences ont montré que la conductance décroit par plateaux au cours de la formation du contact. Chaque saut de conductance correspond à un réarrangement atomique dû à l'élongation du système. Juste avant la rupture du contact, la conductance mesurée est toujours proche de $\mathcal{G}_0 = 2e^2/h$. Cette valeur correspond au quantum de conductance et indique donc que le contact est constitué d'un seul atome. Des phénomènes intéressants ont par ailleurs été observés, tel que la formation d'un fil monoatomique de plusieurs atomes dans les contacts d'or ou de platine [17, 20–22]

Grâce à leur stabilité, les contacts magnétiques réalisés par la technique des jonctions à cassure sont de bons candidats pour l'électronique de spin. Leur étude a motivé de nombreux travaux [23–31] et a ouvert la voie à l'électronique de spin à l'échelle atomique.

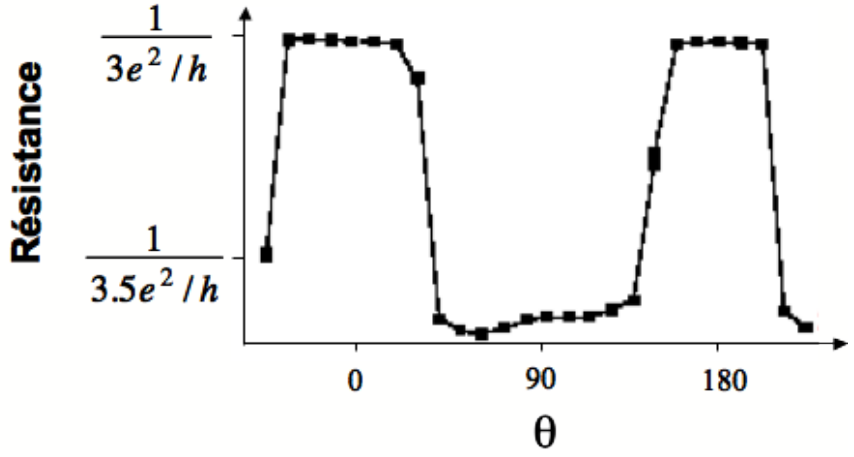


Fig. 2: Mesure expérimentale de la résistance d'une jonction à cassure de fer en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique externe et le courant. Source : Viret *et al.* [32]

En particulier, les travaux de García *et al.* [23–25] ont montré que les contacts de métaux de transition présentent une très forte GMR, pouvant atteindre les 1000% dans les contacts de nickel.

Des expériences plus récentes ont révélé que les contacts atomiques de fer et de nickel possèdent aussi une AMR relativement élevée [32, 33]. Au cours de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux expériences du groupe de Michel Viret sur les jonctions à cassures de fer [32]. Un exemple de courbe de conductance mesurée au cours de ces expériences est reproduite sur la figure 2. L'effet est similaire à celui observé dans le fer massif : la résistance est plus élevée lorsque l'aimantation est parallèle à la direction du courant. Néanmoins deux différences majeures apparaissent :

- L'AMR est de l'ordre de 20% alors qu'elle atteint à peine les 0.2% dans le fer massif. Pour cette raison, on parle de magnétorésistance anisotrope géante.
- Dans le fer massif, la résistance varie continûment avec la direction de l'aimantation. Dans un contact atomique, la courbe de résistance en fonction de la direction de l'aimantation présente un saut abrupt entre deux plateaux de conduction.

Cette thèse a pour but d'expliquer ces résultats à l'aide d'une simulation numérique du transport des électrons à travers un contact atomique de fer. En 2005, un premier modèle basé sur l'étude d'un fil monoatomique a apporté une première interprétation selon laquelle l'AMR du contact serait liée uniquement à l'effet du couplage spin-orbite sur la structure de bandes du système [32, 34]. Cependant, au cours de notre étude, on s'est aperçu que ce modèle simple n'est pas suffisant pour expliquer l'ensemble des caractéristiques de la courbe expérimentale et qu'il est nécessaire de décrire au mieux le magnétisme de spin et orbital ainsi que les propriétés de transport d'un contact atomique réaliste. La modélisation de ce type de système nécessite plusieurs ingrédients.

- Tout d'abord, nous devons décrire le système à l'échelle atomique. Nous utilisons pour

cela la méthode des liaisons fortes. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique semi-empirique dans laquelle l'hamiltonien du système est paramétré dans une base localisée. Elle a l'avantage d'être plus rapide que les méthodes de calculs *ab initio* telle que la DFT et de permettre l'étude de systèmes contenant beaucoup plus d'atomes. Mais, elle est a priori moins précise et nous devrons porter une attention particulière à vérifier la validité de notre modèle.

- Nous devons ensuite décrire les propriétés magnétiques du contact atomique. Nous introduisons pour cela un modèle d'interaction inter-électronique. Dans les métaux de transition en volume, le moment orbital est bloqué par la symétrie du cristal et les modèles d'interaction électronique habituellement utilisés se contentent de décrire le moment de spin. Dans les structures de basse dimensionnalité, telles que les contacts atomiques, la brisure de symétrie entraîne un effet de polarisation orbitale [35, 36]. Notre modèle d'interaction devra être suffisamment précis pour reproduire ce phénomène.
- Puisque nous souhaitons étudier la magnétorésistance anisotrope, nous devons prendre en compte le magnétisme non-colinéaire et le couplage spin-orbite qui est à l'origine des propriétés d'anisotropie magnétique au niveau atomique.
- Enfin nous devons modéliser le transport électronique. Nous nous plaçons pour cela dans le formalisme de Landauer [37]. Dans cette approche, on suppose que le transport des électrons est élastique et cohérent. Cette approximation est correcte dans la limite des basses températures et des faibles tensions appliquées. On peut alors relier directement la conductance à la structure électronique du système.

De nombreux travaux théoriques se sont intéressés au transport polarisé en spin dans les contacts atomiques magnétiques [38–42]. Néanmoins, ces travaux sont consacrés à l'étude de la GMR des contacts et aucun des modèles présentés n'inclut le couplage spin-orbite. Il ne peuvent donc être utilisés pour modéliser l'AMR. Seuls les travaux de Smogunov *et al.* consacrés à l'étude des contacts de platine décrivent le magnétisme non-colinéaire et le couplage spin-orbite [43, 44]. Cependant, leur approche diffère de la nôtre puisqu'elle repose sur la DFT. La taille des systèmes étudiés est donc relativement limitée et la polarisation orbitale n'est pas prise en compte.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Dans le chapitre 1 nous présentons la méthode des liaisons fortes et nous montrons comment elle peut être étendue à l'aide du modèle de Stoner pour prendre en compte le magnétisme non-colinéaire et le couplage spin-orbite. Le chapitre 2 est consacré à une étude du magnétisme du fer dans des systèmes de différentes dimensionalités (volume, surface et fil monoatomique). La comparaison des résultats avec des calculs *ab initio* permet de valider notre modèle de liaisons fortes et confirme qu'il décrit correctement la structure électronique et le magnétisme de spin des contacts atomiques de fer. Dans le chapitre 3 nous montrons que le modèle de Stoner n'est pas suffisant pour décrire des systèmes magnétiques de basse dimensionalité et qu'il est nécessaire de réaliser un calcul plus complet des interactions inter-électroniques pour décrire les effets de polarisation orbitale qui y apparaissent. Nous introduisons pour cela un modèle d'interaction de type Hartree-Fock. Le chapitre 4 est consacré à la modélisation du transport électronique. Nous montrons comment la conductance d'un contact atomique peut

être calculée dans le formalisme de Landauer à partir de la fonction de Green du système. Enfin dans le chapitre 5, après avoir montré comment le formalisme de Landauer peut être étendu au cas magnétique, nous appliquons l'ensemble des techniques décrites dans les chapitres précédents pour simuler la magnétorésistance anisotrope dans les jonctions à cassures de fer et nous apportons une explication aux résultats expérimentaux.

CHAPITRE 1

Le magnétisme dans l'approximation des liaisons fortes

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de calcul de structure électronique utilisée au cours de cette étude. Dans une première partie, nous introduisons la méthode des liaisons fortes. Dans une seconde partie, nous montrons comment ce formalisme peut être étendu à l'étude du magnétisme.

1.1 Modèle des liaisons fortes

La méthode des liaisons fortes est une méthode de calcul de structure électronique semi-empirique. Elle repose sur l'approximation selon laquelle la fonction d'onde d'un électron dans un solide peut être approchée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans cette base localisée, l' hamiltonien du solide étudié est décrit par un nombre limité de paramètres (niveaux électroniques et intégrales de sauts). La résolution de l'équation de Schrödinger permet alors de calculer l'énergie totale et la structure électronique du système. L'approximation des liaisons fortes est valable quand la distance entre atomes est grande par rapport à l'extension des orbitales atomiques. Elle décrit efficacement les bandes étroites ($3d$,$4d$,$5d$) des métaux de transition.

L'utilisation d'une base localisée minimale et d'un hamiltonien paramétré permet l'étude de systèmes relativement grands (plusieurs centaines d'atomes) difficilement accessible par des méthodes *ab initio* beaucoup plus coûteuses en temps de calcul. De plus la description en base atomique permet d'accéder simplement aux grandeurs définies localement. Nous verrons que cette technique est parfaitement appropriée à l'étude du magnétisme et du transport électronique.

Dans cette partie, nous en introduirons le formalisme. Pour une description plus détaillée de la méthode de liaisons fortes, on pourra se reporter aux références [45, 46].

1.1.1 Formulation

Base

La méthode des liaisons fortes repose sur le choix d'une base d'orbitales atomiques localisées pour décrire l'espace de Hilbert des fonctions d'ondes électroniques.

Par convention, nous utiliserons des lettres minuscules latines pour désigner les sites atomiques (i,j,...) et des lettres minuscules grecques pour désigner les orbitales (λ,μ,...). Si N_{at} est le nombre d'atomes et N_{orb} le nombre d'orbitales, la base liaisons fortes (LF) est donc un ensemble de $N_{at} \times N_{orb}$ fonctions d'ondes $\phi_{i\lambda}(\mathbf{r})$ correspondant à l'orbitale λ centrée sur l'atome i. Une fonction d'onde quelconque $\psi(\mathbf{r})$ se décompose dans cette base sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i\lambda} C_{i\lambda}\phi_{i\lambda}(\mathbf{r}), \tag{1.1}$$

ou en introduisant la notation de Dirac tel que $\phi_{i\lambda}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|i\lambda\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i\lambda} C_{i\lambda}|i\lambda\rangle. \tag{1.2}$$

Le nombre d'orbitales N_{orb} pris en compte dans la base dépend du type de matériau considéré. En général, on se contente de décrire les électrons de valence. Pour les métaux de transition $3d$, on choisit une base constituée des neuf orbitales atomiques $4s$,$4p$ et $3d$ ($4s$,$4p_x$,$4p_y$,$4p_z$,$3d_{xy}$,$3d_{xz}$,$3d_{yz}$,$3d_{x^2-y^2}$,$3d_{z^2}$). Dans la suite de notre étude, nous nous placerons dans cette base *spd*. Comme nous le verrons, il est inutile de connaître la forme exacte des fonctions de bases $\phi_{i\lambda}(\mathbf{r})$. Seuls les éléments de matrice de l' hamiltonien pris entre ces fonctions de base sont nécessaire pour décrire le système.

Dans cette base, les fonctions d'ondes et les opérateurs peuvent être représentés par des vecteurs et des matrices. Nous les noterons en gras pour les différencier des fonctions d'ondes et des opérateurs qu'ils représentent.

Ainsi, une fonction d'onde $|\psi\rangle = \sum_{i\lambda} C_{i\lambda}|i\lambda\rangle$ sera représentée par le vecteur colonne $\boldsymbol{\psi}$:

$$\boldsymbol{\psi} = \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{i\lambda} \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

Un opérateur $\hat{A}$ est représenté par la matrice $\mathbf{A}$ d'éléments :

$$A_{i\lambda j\mu} = \langle i\lambda|\hat{A}|j\mu\rangle. \tag{1.4}$$

La base LF est a priori non-orthogonale. Le recouvrement entre les différentes orbitales est donné par la matrice $\mathbf{S}$ d'éléments :

$$S_{i\lambda j\mu} = \langle i\lambda|j\mu\rangle. \tag{1.5}$$

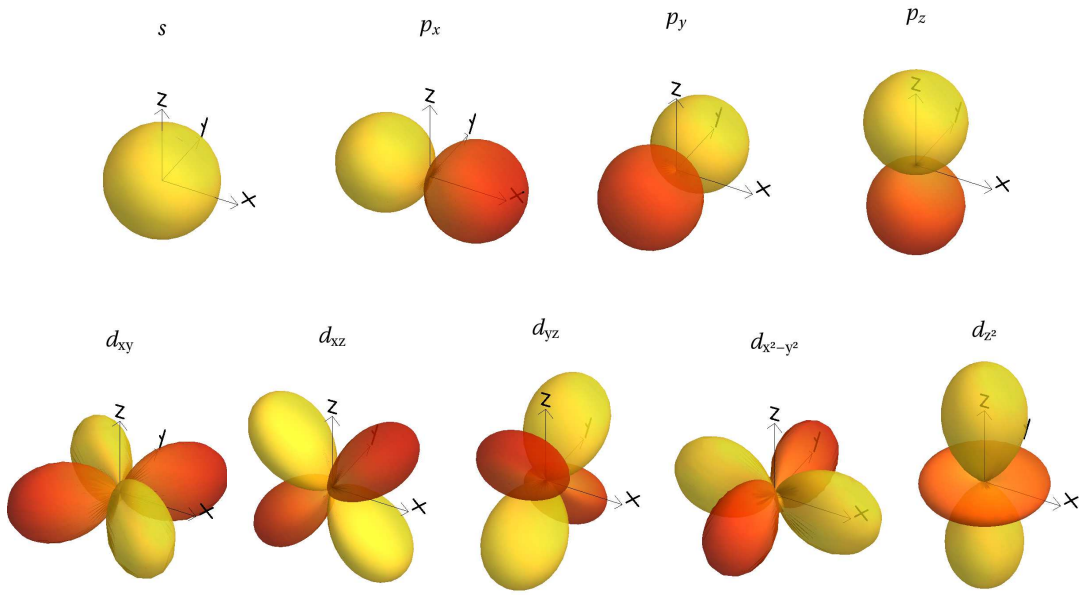


Fig. 1.1: Base d'orbitales *spd*

Il s'agit de la représentation de l'opérateur identité $\hat{I}$ dans la base LF.

Potentiel effectif

On se place dans l'approximation des électrons indépendants. Chaque électron est vu comme se déplaçant indépendamment dans le potentiel effectif moyen créé par les ions et l'ensemble des électrons. Sa fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ est alors solution de l'équation de Schrödinger à 1 électron

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \tag{1.6}$$

où $\hat{T}$ est l'opérateur d'énergie cinétique du système ($\hat{T} = -\frac{h^2}{2m}\nabla^2$). L'approximation des électrons indépendants simplifie grandement le problème à N électrons. Dans un traitement exact, les électrons ne peuvent être décrits par des fonctions d'ondes mono-électroniques. Néanmoins, l'approximation des électrons indépendants ne néglige pas entièrement l'interaction entre électrons. Elle suppose que les principaux effets de cette interaction peuvent être pris en compte grâce à un choix judicieux du potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}$.

La méthode des liaisons fortes repose sur l'idée que ce potentiel effectif $\hat{V}_{\text{eff}}$ peut être approché par la somme des potentiels $\hat{V}_i^{at}$ produit par chaque atome neutre.

$$\hat{V}_{eff} = \sum_{i=1}^{N_{at}} \hat{V}_i^{at} \tag{1.7}$$

Il est alors judicieux de se placer dans la base des orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$ qui sont solutions de l'équation de Schrödinger quand l'atome i est isolé :

$$\left(-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_i^{at}(\mathbf{r})\right)|i\lambda\rangle = \epsilon_{i\lambda}^{at}|i\lambda\rangle. \tag{1.8}$$

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

Hamiltonien

Les éléments de matrice $H_{i\lambda j\mu}$ de l'hamiltonien dans cette base forment une matrice $\mathbf{H}$ et sont donnés par :

$$H_{i\lambda j\mu} = \langle i\lambda|\hat{H}|j\mu\rangle = \langle i\lambda|\hat{T} + \sum_{i=1}^{N_{\rm at}} \hat{V}_i^{\rm at}|j\mu\rangle \tag{1.9}$$

Deux types de termes apparaissent.

Les **termes intra-atomiques** ($i = j$) :

$$H_{i\lambda i\mu} = \langle i\lambda|\hat{T} + \hat{V}_i|i\mu\rangle + \langle i\lambda|\textstyle\sum_{k\neq i}\hat{V}_k|i\mu\rangle \tag{1.10}$$

$$= \epsilon_{i\lambda}^{\rm at}\delta_{\lambda\mu} + \langle i\lambda|\textstyle\sum_{k\neq i}\hat{V}_k|i\mu\rangle. \tag{1.11}$$

Ils correspondent aux niveaux des orbitales atomiques auxquels s'ajoute un terme de champ cristallin. Dans le cas d'une base *spd*, on a trois niveaux distincts correspondant à chaque type d'orbitale (ϵ_s^{at},ϵ_p^{at}, ϵ_d^{at}). Le terme de champ cristallin est négligé.

Les **termes inter-atomiques** ($i \neq$j) :

$$H_{\substack{i\lambda j\mu \\ i\neq j}} = \langle i\lambda|\sum_k \hat{V}_k|j\mu\rangle \tag{1.12}$$

Ces termes comprennent des intégrales à deux centres ($i = k$) et des intégrales à trois centres ($i \neq k \neq j$). Les intégrales à trois centres sont généralement 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 conserve alors uniquement les intégrales à deux centres appelées intégrales de saut :

$$H_{\substack{i\lambda j\mu \\ i\neq j}} =< i\lambda|\hat{V}_i|j\mu >= \beta_{ij}^{\lambda\mu}. \tag{1.13}$$

Les intégrales de saut représentent l'interaction entre deux orbitales situées sur les sites i et j. Elles sont responsables de la formation de bandes d'énergie à partir des niveaux atomiques discrets. Elles dépendent du vecteur $\mathbf{R_{ij}}$ entre les atomes i et j et du type d'orbitales considérées ($\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \beta_{\lambda\mu}(\mathbf{R_{ij}})$).

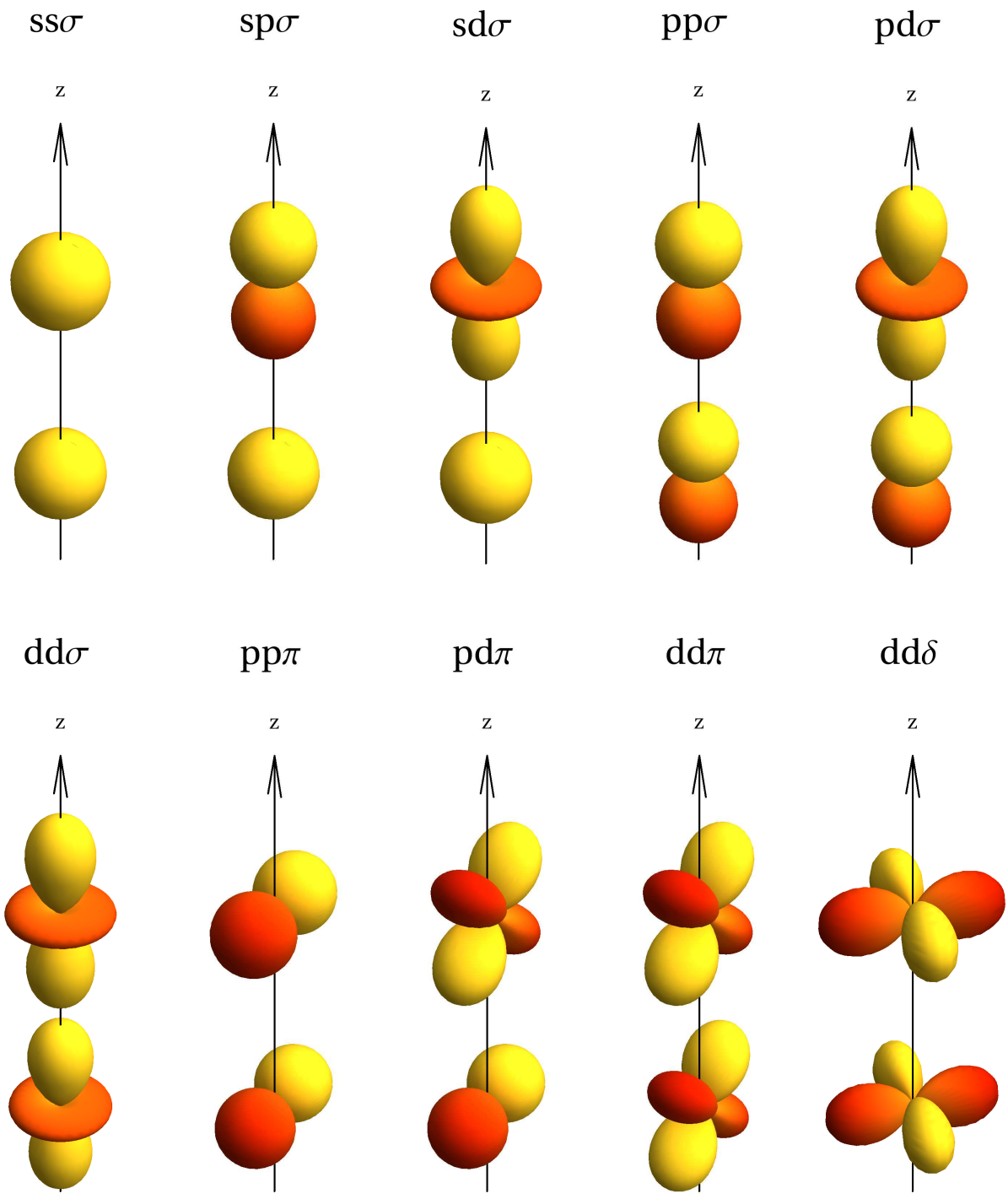


Fig. 1.2: Les 10 intégrales de saut de Slater-Koster

Quand la liaison ij est dirigée selon l'axe Oz, les intégrales de saut prennent une forme simple. Par symétrie, on peut montrer que dans ce cas, seules 10 intégrales de saut sont non nulles. Ces intégrales de saut sont appelées paramètres de Slater Koster [47]. Elles correspondent à des liaisons de type σ ($ss\sigma$,$pp\sigma$,$dd\sigma$,$sp\sigma$,$sp\sigma$,$pd\sigma$), de type π ($pp\pi$,$dd\pi$,$pd\pi$) et de type δ ($dd\delta$). Ces liaisons sont représentées sur la figure 1.2. On note $\bar{\boldsymbol{\beta}}(R)$ la matrice des intégrales de saut le long de l'axe Oz ($\bar{\beta}_{\lambda\mu}(R) = \beta_{\lambda\mu}(R\mathbf{e_z})$). Cette matrice est de la forme :

$$\bar{\boldsymbol{\beta}}(R) = \begin{pmatrix} ss\sigma & 0 & 0 & sp\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & sd\sigma \\ 0 & pp\pi & 0 & 0 & 0 & 0 & pd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & pp\pi & 0 & 0 & pd\pi & 0 & 0 & 0 \\ -sp\sigma & 0 & 0 & pp\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & pd\sigma \\ 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -pd\pi & 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -pd\pi & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 \\ sd\sigma & 0 & 0 & -pd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma \end{pmatrix}, \tag{1.14}$$

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

Quand $\mathbf{R_{ij}}$ est selon une direction quelconque, les intégrales de saut $\beta_{\lambda\mu}(\mathbf{R_{ij}})$ sont obtenues en réalisant une rotation de la base spd. En effet, dans la base d'orbitales dont l'axe de quantification est selon la direction $\mathbf{R_{ij}}$, la matrice des intégrales de saut est la matrice $\bar{\boldsymbol{\beta}}(R_{ij})$. On obtient alors la matrice des intégrales de saut dans la base de départ (avec axe de quantification selon Oz) à l'aide de la formule de rotation

$$\boldsymbol{\beta}(\mathbf{R_{ij}}) = \mathbf{T}^{-1}\bar{\boldsymbol{\beta}}(R_{ij})\mathbf{T}, \tag{1.15}$$

où $\mathbf{T}$ est la matrice unitaire représentant la rotation de la base d'orbitales quand l'axe de quantification passe de la direction Oz à la direction de $\mathbf{R_{ij}}$ Elle dépend des cosinus directeurs de $\mathbf{R_{ij}}$.

Les intégrales de saut sont donc fonction des 10 paramètres de Slater-Koster et des cosinus directeurs de $\mathbf{R_{ij}}$. Par ailleurs les intégrales de saut de Slater-Koster $\bar{\beta}_{\lambda\mu}$ varient avec la distance entre atomes. Il est facile de voir qu'elles décroissent lorsque R augmente. En général on suppose que cette décroissance est exponentielle. Dans la pratique, on introduit un rayon de coupure R_c au-delà duquel les intégrales de saut sont considérées comme nulles. On limite ainsi le nombre de voisins par atome.

Paramétrisation

L'hamiltonien d'un système dans la base LF est complètement déterminé par les paramètres ϵ_λ^{at} et $\beta_{\lambda\mu}(\mathbf{R_{ij}})$ correspondants. Ils peuvent être déterminés empiriquement soit à partir de résultats expérimentaux, soit à partir de calculs *ab initio*, pour une structure cristalline et un paramètre de maille donnés. Malheureusement, les paramètres qui décrivent correctement un système donné ne fournissent pas en général une bonne description d'un autre système du même matériau avec une géométrie ou une structure cristalline différente.

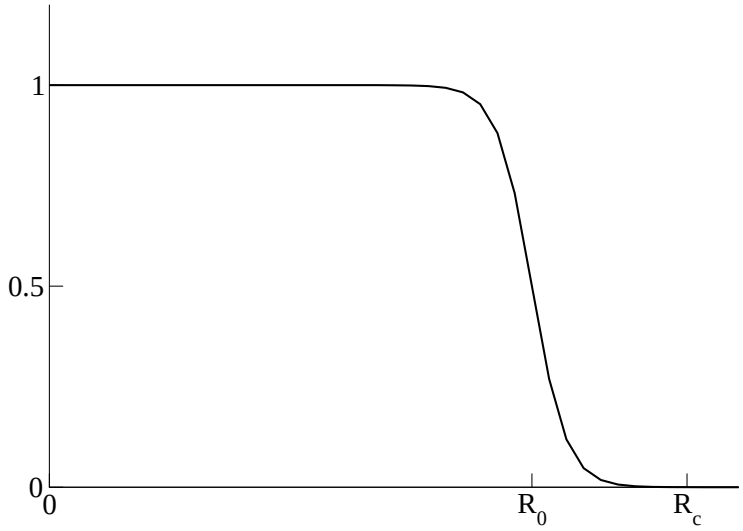


Fig. 1.3: Fonction de coupure $F_c(R)$

Pour avoir des paramètres transférables à plusieurs situations, il est nécessaire d'utiliser une paramétrisation qui modélise la variation des intégrales de saut et des niveaux électroniques en fonction de la géométrie. Dans nos calculs, nous avons utilisé la paramétrisation proposée par Papaconstantopoulos [48, 49]. Elle a été développée pour reproduire, avec un nombre restreint de paramètres, l'énergie et la structure de bandes d'un matériau sur une large plage de distances inter-atomiques et dans plusieurs géométries.

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 :

$$\bar{\beta}_\gamma(R) = (e_\gamma + f_\gamma R + g_\gamma R^2)\exp[-h_\gamma^2 R]F_c(R), \tag{1.16}$$

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

$$F_c(R) = \frac{1}{1+\exp[(R-R_0)/l]} \tag{1.17}$$

utilisée pour limiter la portée des paramètres aux proches voisins. Si on trace cette fonction de coupure en fonction de R (figure 1.3), on voit que R_0 correspond au point d'inflexion de la courbe et qu'à partir d'une certaine distance, la fonction peut être considérée comme nulle. On définit le rayon de coupure R_c au delà duquel on négligera les interactions par $R_c = R_0 + 5l$. Dans la paramétrisation utilisée par la suite, on a typiquement $R_c = 14a_0$ et $l = 0.5a_0$ (où a_0 est le rayon de Bohr).

La base LF utilisée dans la paramétrisation de Papaconstantopoulos est non-orthogonale. Il est donc nécessaire de connaître la forme de la matrice de recouvrement **S**. On suppose qu'ils ont la même forme que les intégrales de saut.

La variation des termes intra-atomiques (ϵ_λ^{at}) est donnée par

$$\epsilon_{i\lambda} = a_\lambda + b_\lambda \rho_i^{2/3} + c_\lambda \rho_i^{4/3} + d_\lambda \rho_i^2 \tag{1.18}$$

où ρ_i est proportionnel à la densité d'atomes présents autour de l'atome i et sert à décrire son environnement :

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \exp[-\alpha^2 R_{ij}] F_c(R_{ij}). \tag{1.19}$$

Nous verrons par la suite que cette variation des termes intra-atomiques en fonction de leur environnement est nécessaire si on veut décrire correctement le terme répulsif de l'énergie totale.

La description des trois termes intra-orbitaux nécessitent donc 13 paramètres (a_λ,b_λ,c_λ et α). Les 10 intégrales de saut et les 10 recouvrements de Slater-Koster requièrent chacun 4 paramètres (e,f,g,h). Ainsi l'hamiltonien liaisons fortes est complètement déterminé à l'aide de 93 paramètres. Ceux-ci sont obtenus en ajustant des calculs de structures de bandes et d'énergie totale sur des résultats de calcul *ab initio*. Pour obtenir une bonne transférabilité, on réalise cet ajustement pour plusieurs géométries. Par exemple, les paramètres du fer que nous utiliserons par la suite ont été obtenus à partir de calcul *ab initio* sur des cristaux BCC et FCC pour plusieurs distances inter-atomiques. Nous verrons au chapitre 2 que ces paramètres décrivent alors correctement les propriétés du fer en volume, en surface et dans les contacts atomiques.

Equation de Schrödinger

Maintenant que nous connaissons l'hamiltonien du système, nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{1.20}$$

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

$$\sum_{j\mu} C_{j\mu} \langle i\lambda|\hat{H}|j\mu\rangle = \sum_{j\mu} C_{j\mu} E \langle i\lambda|j\mu\rangle, \ \forall i \tag{1.21}$$

En utilisant les notations matricielles introduites dans la section 1.1.1, l'équation de Schrödinger se réduit à l'équation matricielle suivante :

$$\mathbf{H}\boldsymbol{\psi} = E\mathbf{S}\boldsymbol{\psi} \tag{1.22}$$

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 LF.

Densité d'états et densité de charge

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

$$D(E) = \mathrm{Tr}(\delta(E - \hat{H})), \tag{1.23}$$

où $\delta(E)$ est la fonction delta de Dirac. On connaît les valeurs propres de $\hat{H}$. La trace d'un opérateur étant la somme de ses valeurs propres, on peut calculer $D(E)$:

$$D(E) = 2\sum_n \delta(E - E^{(n)}) \tag{1.24}$$

où la somme est prise sur l'ensemble des états propres de $\hat{H}$. Le facteur 2 tient compte du fait que dans le cas d'un système non-magnétique, chaque orbitale peut accueillir deux électrons de spin opposé.

La densité de charges $n(E)$ correspond à la densité d'états occupés à l'énergie E :

$$n(E) = f(E - E_F)D(E) \tag{1.25}$$

où $f(E - E_F)$ est la fonction de Fermi

$$f(E - E_F) = \frac{1}{1 + \exp\frac{E-E_F}{k_B T}}, \tag{1.26}$$

qui donne le taux d'occupation à la température T d'un état d'énergie E pour un système de Fermions d'énergie de Fermi E_F.

Pour un système de N_{e^-} électrons à température nulle,

$$f(E - E_F) = \begin{cases} 1 & \text{si } E \leq E_F \\ 0 & \text{si } E > E_F, \end{cases} \tag{1.27}$$

seuls les N_{e^-} états de plus basses énergies sont occupés. Si on classe les états propres dans l'ordre d'énergie croissante, la densité de charge est donnée simplement par :

$$n(E) = 2\sum_{n=1}^{N_{e^-}} \delta(E - E^{(n)}) \tag{1.28}$$

Le niveau de Fermi E_F du système est alors l'énergie de l'état propre $|N_{e^-}\rangle$.

Dans la pratique, pour obtenir une bonne convergence sur la charge (voir section 1.1.3), on se place à une température T légèrement supérieure à 0 K. L'occupation de l'état n n'est plus 0 ou 1 mais $f(E^{(n)} - E_F)$:

$$n(E) = 2\sum_n f(E - E_F)\delta(E - E^{(n)}). \tag{1.29}$$

Il est alors nécessaire de calculer le niveau de Fermi pour connaître $n(E)$. Il est obtenu à partir de l'équation suivante, vérifiée par $n(E)$, d'après sa définition :

$$N_{e^-} = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E)\mathrm{d}E = 2\sum_n f(E^{(n)} - E_F) \tag{1.30}$$

On définit enfin l'opérateur densité $\hat{\rho}$:

$$\hat{\rho} = 2\sum_n f_n |\psi^{(n)}\rangle\langle\psi^{(n)}|, \tag{1.31}$$

où $f_n = f(E^{(n)} - E_F)$ est le remplissage du niveau n. On a alors :

$$\mathrm{Tr}[\hat{\rho}] = 2\sum_n f_n = N_{e^-}. \tag{1.32}$$

Energie totale

L'énergie de bande du système est définie par :

$$E_{\text{bande}} = \int_{-\infty}^{+\infty} En(E)\mathrm{d}E = \sum_n f(E^{(n)} - E_F)E^{(n)}. \tag{1.33}$$

Dans le cas d'un modèle liaisons fortes avec des niveaux intra-atomiques constants, ce terme est uniquement attractif. En effet, le fait de rapprocher les atomes entre eux élargit la bande. Si lors de cette élargissement le centre de la bande reste constant, l'énergie de bande diminue.

Pour reproduire la partie répulsive de l'énergie totale du système, il est nécessaire d'introduire des termes intra-atomiques variables. En effet, si le centre de la bande augmente suffisamment avec le rapprochement des atomes, l'énergie de bande augmente. Ainsi un choix judicieux des termes intra-atomiques permet d'inclure la partie attractive et la partie répulsive de l'énergie totale dans l'énergie de bande.

Dans la paramétrisation que nous avons choisie, les niveaux intra-atomiques $\epsilon_{i\lambda}$ d'un atome i varient selon son environnement (cf. formule 1.18). Les paramètres décrivant cette variation sont ajustés de telle sorte que l'énergie de bande reproduise au mieux l'énergie totale du système. On a alors :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bande}}. \tag{1.34}$$

Théorème de Bloch et structure de bande

Quand le système étudié est un cristal infini périodique, on utilise le théorème de Bloch et les conditions périodiques de Born von Karmann pour restreindre le calcul à la maille élémentaire. Nous désignons une maille par le vecteur du réseau de Bravais $\mathbf{R}$ correspondant (voir figure 1.4). La base LF est alors l'ensemble des fonctions $|\mathbf{R}i\lambda\rangle$ désignant l'orbitale λ sur l'atome i de la maille $\mathbf{R}$:

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{R}i\lambda\rangle = \phi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r_i} - \mathbf{R}). \tag{1.35}$$

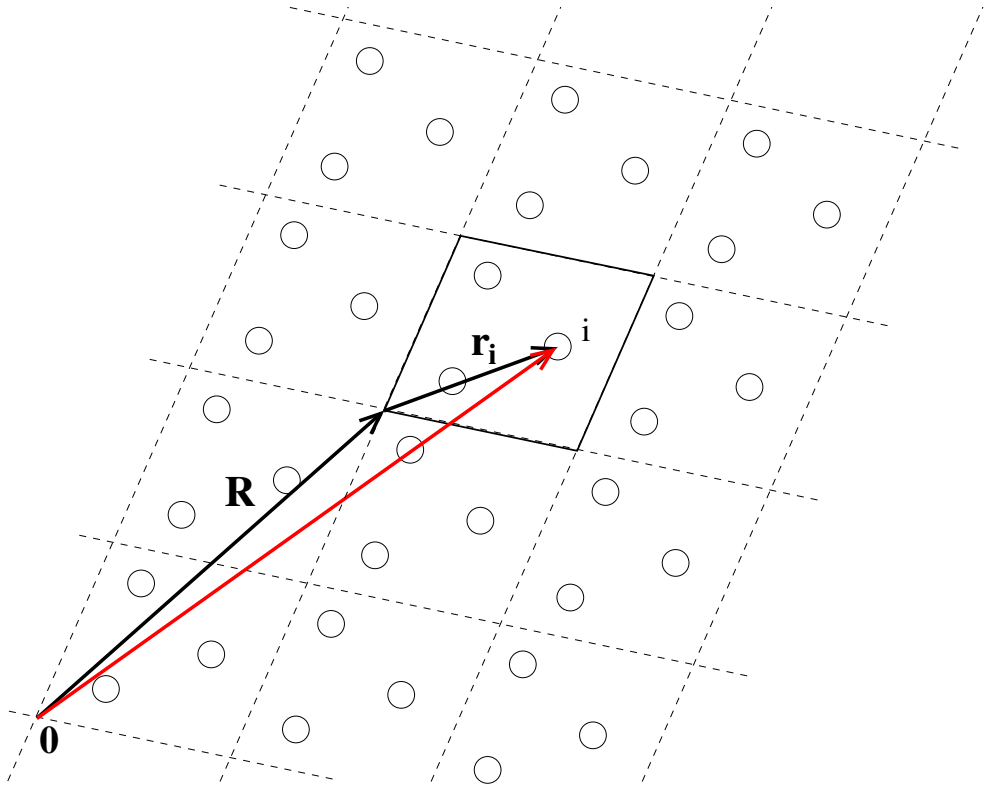


Fig. 1.4: Réseau de Bravais. Une maille du réseau est désignée par le vecteur **R**.

Un état propre du système se décompose dans cette base sous la forme

$$|\psi^{(n)}\rangle = \sum_{\mathbf{R}i\lambda} C^{(n)}_{\mathbf{R}i\lambda} |\mathbf{R}i\lambda\rangle. \tag{1.36}$$

Le vecteur $\boldsymbol{\psi}^{(n)}$ correspondant est solution de l'équation de Schrödinger matricielle 1.22. D'après le théorème de Bloch, un état propre peut être choisi comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et d'une fonction ayant la périodicité du réseau.

$$\psi^{(n)}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi^{(n)}(\mathbf{r}) \tag{1.37}$$

On se place alors dans le réseau réciproque et on introduit la transformée de Fourier $\psi^{(n)}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ définie sur la maille $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ par

$$\psi^{(n)}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}\in RB} e^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi^{(n)}(\mathbf{r}). \tag{1.38}$$

Cette fonction d'onde se décompose dans la base liaisons fortes restreintes à la maille $\mathbf{R}=\mathbf{0}$.

$$|\psi^{(n)}_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{i\lambda} C^{(n)}_{\mathbf{k}i\lambda} |i\lambda\rangle. \tag{1.39}$$

D'après les équations 1.36, 1.38 et 1.39, on peut montrer qu'il existe une relation simple entre les coefficients de $|\psi^{(n)}_{\mathbf{k}}\rangle$ et de $|\psi^{(n)}\rangle$:

$$C^{(n)}_{\mathbf{R}i\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} C^{(n)}_{\mathbf{k}i\lambda} \tag{1.40}$$

Le vecteur $\boldsymbol{\psi}^{(n)}_{\mathbf{k}}$ vérifie alors l'équation matricielle

$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}}\boldsymbol{\psi}^{(n)}_{\mathbf{k}} = E^{(n)}_{\mathbf{k}}\mathbf{S}_{\mathbf{k}}\boldsymbol{\psi}^{(n)}_{\mathbf{k}} \tag{1.41}$$

où la matrice $\mathbf{H}_{\mathbf{k}}$ est définie par :

$$H_{\mathbf{k}i\lambda j\mu} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\in RB} e^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \langle \mathbf{R}i\lambda|\hat{H}|\mathbf{R}'j\mu\rangle \tag{1.42}$$

Dans la pratique on résout cette équation pour $N_{\mathbf{k}}$ vecteurs $\mathbf{k}$ répartis dans toute la zone de Brillouin (ZB). La résolution de l'équation de Schrödinger pour le système complet est ainsi réduite à la résolution de $N_{\mathbf{k}}$ équations de Schrödinger dans une maille élémentaire du réseau. L'ensemble des $E^{(n)}_{\mathbf{k}}$ obtenus permet de tracer la structure de bandes. L'énergie totale est obtenue en intégrant la formule 1.33 sur la zone de Brillouin :

$$E_{\mathrm{tot}} = \int_{ZB} E_{\mathrm{tot}}(\mathbf{k})\mathrm{d}\mathbf{k} = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n} f(E^{(n)}_{\mathbf{k}}) E^{(n)}_{\mathbf{k}}. \tag{1.43}$$

1.1.2 Grandeurs locales

Le problème du recouvrement

En plus du calcul de l'énergie totale et de la structure électronique du système, la méthode des liaisons fortes permet d'accéder facilement à des grandeurs définies localement sur un site atomique (densité d'états locale, charges, fonctions de Green...). La présence de recouvrement entraîne néanmoins quelques complications. En effet, les grandeurs locales ne sont pas définies de manière unique dans une base non-orthogonale.

Charge locale

Nous avons vu précédemment que la charge totale du système (N_{e^-}) pouvait être obtenue comme l'intégrale sur l'énergie de la densité de charge (équation 1.30). Cette charge totale peut aussi être calculée comme l'intégrale sur l'espace des probabilités de présence des électrons du système

$$N_{e^-} = 2\sum_n \int f_n |\Psi^{(n)}(\mathbf{r})|^2 \mathrm{d}\mathbf{r} = 2\sum_n f_n \langle \Psi^{(n)} | \Psi^{(n)} \rangle, \tag{1.44}$$

où f_n est le remplissage de l'état n ($f_n = f(E^{(n)} - E_F)$). Soit en introduisant la décomposition des états propres $|\Psi^{(n)}\rangle$ dans la base LF :

$$N_{e^-} = 2\sum_n \sum_{i\lambda} \sum_{j\mu} f_n C_{i\lambda}^{(n)*} C_{j\mu}^{(n)} \langle i\lambda | j\mu \rangle = 2\sum_n \sum_{i\lambda} \sum_{j\mu} f_n C_{i\lambda}^{(n)*} C_{j\mu}^{(n)} S_{i\lambda j\mu}. \tag{1.45}$$

On cherche à définir la charge $N_{i\lambda}$ associée à l'orbitale λ de l'atome i de telle sorte que

$$N_{e^-} = \sum_{i\lambda} N_{i\lambda}. \tag{1.46}$$

Notons que la charge nette définie simplement comme

$$q_{i\lambda}^{net} = \sum_n f_n |C_{i\lambda}|^2 \tag{1.47}$$

ne répond pas à cette définition.

En observant l'équation 1.45, on remarque que les charges locales ne sont pas définies de manières uniques. Il est nécessaire de choisir comment répartir les différents termes sur chaque orbitale. On propose de décrire la charge associée à une orbitale par sa population de Mulliken :

$$N_{i\lambda} = 2\sum_n \sum_{j\mu} \frac{1}{2} f_n \left(C_{i\lambda}^{(n)*} C_{j\mu}^{(n)} S_{i\lambda j\mu} + C_{j\mu}^{(n)*} C_{i\lambda}^{(n)} S_{j\mu i\lambda} \right). \tag{1.48}$$

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 $C_{j\mu}^{(n)*} C_{i\lambda}^{(n)} S_{i\lambda j\mu}$ qui apparaissent dans la formule 1.45 de la

charge totale. La charge de Mulliken donne alors une bonne 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. La matrice **S** étant hermitique, on peut observer que cette formule définie bien une charge réelle que l'on peut réécrire simplement

$$N_{i\lambda} = 2\sum_n \sum_{j\mu} f_n \mathrm{Re}\left(C_{i\lambda}^{(n)*} C_{j\mu}^{(n)} S_{i\lambda j\mu}\right). \tag{1.49}$$

Cette formule donne la charge sur une orbitale de l'atome i. La charge sur l'atome i est évidemment donnée par

$$N_i = \sum_\lambda N_{i\lambda}, \tag{1.50}$$

et la charge totale par

$$N_{e^-} = \sum_i N_i. \tag{1.51}$$

Pour simplifier la formule 1.49, on introduit les coefficients $\widetilde{C}_{i\lambda}^{(n)}$ définis par

$$\widetilde{C}_{i\lambda}^{(n)} = \sum_{j\mu} C_{j\mu}^{(n)} S_{i\lambda j\mu}. \tag{1.52}$$

La charge de Mulliken s'écrit alors :

$$N_{i\lambda} = 2\sum_n f_n \mathrm{Re}\left(C_{i\lambda}^{(n)*} \widetilde{C}_{i\lambda}^{(n)}\right). \tag{1.53}$$

Les coefficients $\widetilde{C}_{i\lambda}^{(n)}$ correspondent à la décomposition du vecteur propre ψ_n dans la base duale à la base LF (cf. annexe A).

Grandeurs localisées

La valeur moyenne d'un opérateur est

$$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}(\rho \hat{A}) \tag{1.54}$$

où ρ est la densité de charge du système dans l'état fondamental. Soit :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi^{(n)} | \hat{A} | \psi^{(n)} \rangle = \sum_n f_n \sum_{i\lambda j\mu} C_{i\lambda}^{(n)*} C_{j\mu}^{(n)} A_{i\lambda j\mu}. \tag{1.55}$$

On définit alors la contribution d'une orbitale atomique à cette moyenne globale de la même manière que la charge de Mulliken par

$$\langle \hat{A} \rangle_{i\lambda} = \sum_n \frac{1}{2} f_n \sum_{j\mu} \left(C_{i\lambda}^{(n)*} C_{j\mu}^{(n)} A_{i\lambda j\mu} + C_{j\mu}^{(n)*} C_{i\lambda}^{(n)} A_{j\mu i\lambda}\right). \tag{1.56}$$

Ainsi par exemple, la densité de charge localisée sur l'orbitale λ de l'atome i est donnée par :

$$n_{i\lambda}(E) = \sum_n f_n \mathrm{Re}\left(C_{i\lambda}^{*(n)} \widetilde{C}_{i\lambda}^{(n)}\right) \delta(E - E^{(n)}). \tag{1.57}$$

Fonctions de Green

La fonction de Green $\hat{G}(E)$ d'un système est l'opérateur solution de l'équation de Schrödinger inhomogène ([50]) :

$$(z - \hat{H})\hat{G}(z) = \hat{I}, \tag{1.58}$$

où $\hat{H}$ est l'hamiltonien du système, z un nombre complexe et $\hat{I}$ l'opérateur identité. Quand z n'est pas une valeur propre de $\hat{H}$, la solution formelle de cette équation est :

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1}. \tag{1.59}$$

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

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\psi^{(n)}\rangle\langle\psi^{(n)}|}{z - E^{(n)}}, \text{pour } z \neq E^{(n)} \tag{1.60}$$

Tout $\hat{z}$ dans le spectre de $\hat{H}$ est un pôle de l'opérateur $\hat{G}(z)$. On définit alors par prolongement les fonctions de Green retardée ($\hat{G}^r(E)$) et avancée ($\hat{G}^a(E)$) :

$$\begin{aligned} \hat{G}^r(E) &= \lim_{\eta \to 0^+} (E + \mathrm{i}\eta - \hat{H})^{-1} \\ \hat{G}^a(E) &= \lim_{\eta \to 0^+} (E - \mathrm{i}\eta - \hat{H})^{-1}, \end{aligned} \tag{1.61}$$

où E est un nombre réel qui peut être une valeur propre de $\hat{H}$. Quand E n'est pas dans le spectre de $\hat{H}$, ces deux fonctions de Green coïncident avec la définition 1.58. $\hat{H}$ étant hermitique, il existe une relation simple entre la fonction de Green retardée et la fonction de Green avancée :

$$\hat{G}^a(E) = \hat{G}^{r\dagger}(E). \tag{1.62}$$

Nous nous contenterons donc par la suite de calculer la fonction de Green retardée que nous noterons $\hat{G}(E)$. Notons que la différence entre les fonctions de Green avancée et retardée est directement lié à la densité spectrale du système :

$$\begin{aligned} \hat{G}(E) - \hat{G}^\dagger(E) &= \sum_n \lim_{\eta \to 0} \left(\frac{1}{E + \mathrm{i}\eta - E^{(n)}} - \frac{1}{E - \mathrm{i}\eta - E^{(n)}} \right) |\psi^{(n)}\rangle\langle\psi^{(n)}| \\ &= \sum_n \lim_{\eta \to 0} \left(2\frac{-\mathrm{i}\eta}{(E - E^{(n)})^2 + \eta^2} \right) |\psi^{(n)}\rangle\langle\psi^{(n)}| \\ &= -2\mathrm{i}\pi \sum_n |\psi^{(n)}\rangle\langle\psi^{(n)}| \delta(E - E^{(n)}). \end{aligned} \tag{1.63}$$

La fonction de Green fournit une information complète sur le système. Par exemple, l'ensemble de ses pôles coïncident avec le spectre de $\hat{H}$. Il existe par ailleurs une relation simple entre la fonction de Green et la densité d'états $D(E)$ du système :

$$\begin{aligned} \mathrm{Im}\mathrm{Tr}\left(\hat{G}(E)\right) &= \sum_n \lim_{\eta \to 0} \mathrm{Im} \frac{1}{E + \mathrm{i}\eta - E^{(n)}} = \sum_n \lim_{\eta \to 0} \frac{-\eta}{(E - E^{(n)})^2 + \eta^2} \\ &= -\pi \sum_n \delta(E - E^{(n)}) = -\pi D(E). \end{aligned} \tag{1.64}$$

La fonction de Green a le grand avantage de permettre de calculer toutes les propriétés d'un système sans avoir à calculer ses valeurs propres. La fonction de Green peut être calculée dans une base donnée par l'inversion d'une matrice pour chaque valeur de z. Dans certaines situations cela est plus pratique que de résoudre le problème aux valeurs propres. C'est le cas notamment quand on veut calculer les propriétés de transport électronique du système, comme nous le verrons au chapitre 4 Elle est particulièrement utile lorsqu'on veut calculer la réponse du système à un terme de source $|\psi^{in}\rangle$. L'état du système soumis à cette excitation est alors solution de l'équation

$$(E - \hat{H})|\psi\rangle = |\psi^{in}\rangle. \tag{1.65}$$

La fonction $\hat{G}(E)|\psi^{in}\rangle$ est solution de cette équation. Ainsi en connaissant la fonction de Green du système, on peut facilement calculer sa réponse à un terme de source.

On choisit de représenter la fonction de Green par la matrice $\widetilde{\mathbf{G}}(E)$ dont les éléments de matrice vérifient :

$$\hat{G}(E) = \sum_{i\lambda j\mu} |i\lambda\rangle \widetilde{G}_{i\lambda j\mu}(E) \langle j\mu| \tag{1.66}$$

Il s'agit de la représentation de $\hat{G}(E)$ dans la base duale (voir annexe A). Cette matrice est alors simplement :

$$\widetilde{\mathbf{G}}(E) = (E\mathbf{S} - \mathbf{H})^{-1}. \tag{1.67}$$

Si on connaît les matrice $\mathbf{H}$ et $\mathbf{S}$, le calcul de la fonction de Green se réduit à une inversion de matrice. Cette représentation a l'avantage de simplifier les calculs. En effet la matrice $\mathbf{G}(E)$ définie par $G_{i\lambda j\mu}(E) = \langle i\lambda|\hat{G}(E)|j\mu\rangle$ est solution de l'équation matricielle :

$$\mathbf{G}(E) = \mathbf{S}(E\mathbf{S} - \mathbf{H})^{-1}\mathbf{S}. \tag{1.68}$$

Son calcul demande alors deux multiplications matricielles que l'ont peut éviter grâce à la représentation $\widetilde{\mathbf{G}}(E)$. De nombreuses formules sont par ailleurs simplifiées.

Dans la pratique, pour ne pas avoir de problème quand E est une valeur propre, on calcule la fonction de Green retardée en ajoutant une petite partie imaginaire $\mathrm{i}\eta$:

$$\widetilde{\mathbf{G}}(E) = ((E + \mathrm{i}\eta)\mathbf{S} - \mathbf{H})^{-1}. \tag{1.69}$$

1.1.3 Neutralité locale

Transfert de charge dans les systèmes inhomogènes

La méthode des liaisons fortes repose sur le choix d'un hamiltonien paramétré, fixé au début du calcul. Le potentiel n'est pas déterminé de manière auto-cohérente comme dans les calculs *ab initio*. Cela ne pose pas de problème dans le cas des systèmes homogènes. Dans ces systèmes, tous les sites sont équivalents et la charge répartie sur chaque atome est la même. On ne commet donc pas d'erreur en fixant le même potentiel sur chaque atome.

Ce n'est plus le cas si on considère un système inhomogène contenant des défauts localisés (lacunes,...) ou délocalisés (surface,...). Les sites ne sont alors plus tous équivalents

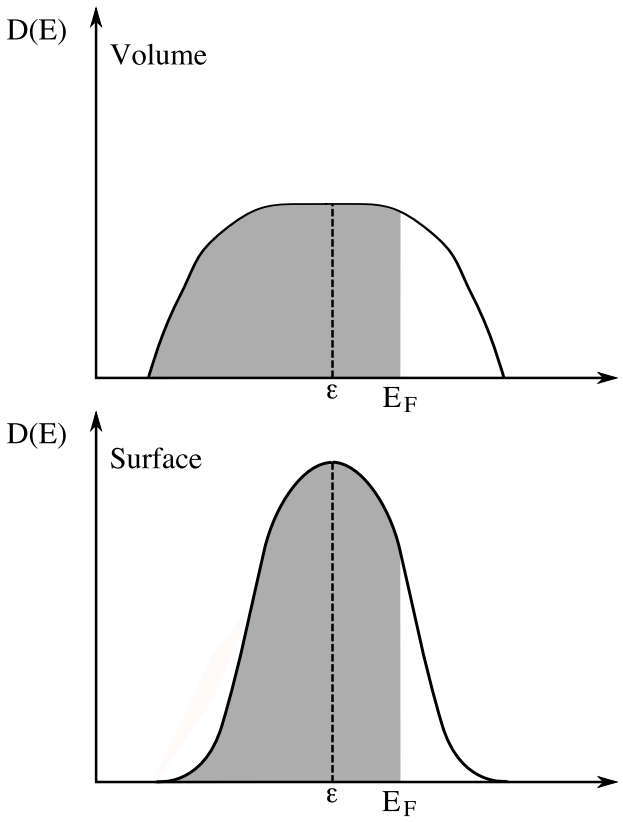


Fig. 1.5: Densité d'états locale schématique en volume (en haut) et en surface (en bas).

et la densité d'états disponible autour de chaque atome n'est plus la même. Si on se place dans le cadre d'un modèle liaisons fortes où les niveaux intra-atomiques (et donc les centres des bandes électroniques) sont fixés, on observe alors un phénomène de transfert de charge.

Prenons l'exemple de la surface d'un cristal. La densité d'états locale sur un atome de surface diffère de la densité d'états d'un atome de volume. La baisse du nombre de voisins en surface entraîne un rétrécissement de la densité d'états locale (voir figure 1.5). Le nombre d'états total disponible étant par ailleurs constant, l'aire totale des deux courbes est identique. Les niveaux intra-atomiques sont fixes et donc les deux densités sont centrées sur la même énergie. A l'équilibre, le niveaux de Fermi E_F est le même dans tout le système. On voit alors clairement sur la figure 1.5 que la charge obtenue par cette méthode diffère en volume et en surface. Dans le cas d'une bande plus que demi-remplie ($E_F > \epsilon$), le transfert de charge est positif en surface. Il est négatif dans le cas d'une bande moins que demi-remplie. Or, dans les métaux, à cause de l'écrantage, ce transfert de charge est en fait très faible. La neutralité locale est respectée.

Un moyen de pallier ce problème est de modifier les niveaux électroniques sur les atomes proches des défauts pour maintenir une charge constante autour de chaque site[1]. On voit

[1]Nous avons vu précédemment que dans la paramétrisation que nous avons choisie, les termes intra-atomiques sont modifiées selon leur environnement Cette modification servait à modéliser le terme répulsif

en effet fig. 1.5 qu'en déplaçant le centre de la densité d'états de l'atome de surface d'un δV_i suffisant, on peut faire en sorte d'avoir le même nombre d'électrons en volume et en surface.

Dans le cas d'une base liaisons fortes orthogonales, cette modification des niveaux électroniques s'obtient simplement en modifiant les termes intra-atomiques de l'hamiltonien sur l'atome i de δV_i :

$$\epsilon_{i\lambda} = \epsilon^0_{i\lambda} + \delta V_i. \tag{1.70}$$

δV_i dépend de la densité d'états sur l'atome i et doit donc être calculée de manière autocohérente.

Neutralité locale

Pour calculer les δV_i, on utilise une méthode de pénalisation qui consiste à imposer la neutralité sur chaque atome et à calculer comment les niveaux intra-atomiques de l'hamiltonien sont modifiés par cette contrainte.

Nous nous plaçons pour cette démonstration dans le cadre d'une base d'orbitales réelles orthogonales. Le raisonnement peut se généraliser avec quelques modifications dans une base d'orbitales complexes non-orthogonales. L'énergie totale est donnée par

$$E_{\text{tot}} = \sum_{n \text{ occ}} E^{(n)} = \sum_{n \text{ occ}} \sum_{i\lambda j\mu} C^{(n)}_{i\lambda} C^{(n)}_{j\mu} H_{i\lambda j\mu} \tag{1.71}$$

Pour obtenir l'énergie à l'équilibre du système, il faut minimiser E_{tot} avec la contrainte de normalisation

$$\sum_{i\lambda} |C^{(n)}_{i\lambda}|^2 = 1. \tag{1.72}$$

D'après la méthode de minimisation sous contraintes de Lagrange, on obtient les coefficients $C^{(n)}_{i\lambda}$ solutions de ce problème en minimisant la fonction

$$F = E_{\text{tot}} + \sum_n \alpha_n \left(\sum_{i\lambda} |C^{(n)}_{i\lambda}|^2 \right), \tag{1.73}$$

où α_n est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte sur le vecteur propre n. Les $C^{(n)}_{i\lambda}$ sont alors solution des équations

$$\frac{\partial F}{\partial C^{(n)}_{i\lambda}} = 2 \left(\sum_{j\mu} H_{i\lambda j\mu} C^{(n)}_{j\mu} + \alpha_n C^{(n)}_{i\lambda} \right) = 0. \tag{1.74}$$

On reconnaît l'équation de Schrödinger matricielle du système 1.22. Les multiplicateurs de Lagrange s'identifient alors aux énergies des états propres du système ($\alpha_n = -E^{(n)}$).

et ne corrige pas les effets de transfert de charge.

Pour imposer la charge sur chaque atome, on ajoute une pénalisation de la forme

$$\eta \sum_i (N_i - N_0)^2 = \eta \sum_i \sum_{i\lambda} (|C_{i\lambda}^{(n)}|^2 - N_0)^2 \tag{1.75}$$

à l'énergie totale. Notons qu'il ne s'agit pas d'une méthode de Lagrange mais d'une méthode de pénalisation [51]. La charge n'est pas imposée de manière stricte, et à l'équilibre on n'a pas $N_i = N_0$, à moins de faire tendre η vers l'infini. Dans la pratique on choisit un η suffisamment grand pour qu'à l'équilibre $N_i \simeq N_0$, mais suffisamment petit pour que cet équilibre soit atteint rapidement.

La minimisation de l'énergie sous cette contrainte conduit aux équations

$$\frac{\partial F}{\partial C_{i\lambda}^{(n)}} = 2\left(\sum_{j\mu} H_{i\lambda j\mu} C_{j\mu}^{(n)} + 2\eta(N_j - N_0) C_{i\lambda}^{(n)} - E^{(n)} C_{i\lambda}^{(n)}\right) = 0. \tag{1.76}$$

On reconnaît l'équation de Schrödinger 1.22 avec un hamiltonien modifié de la forme :

$$H_{i\lambda j\mu}^{\eta} = H_{i\lambda j\mu} + 2\eta(N_i - N_0)\delta_{ij}\delta_{\lambda\mu}. \tag{1.77}$$

La modification du terme intra-atomique i de l'hamiltonien induite par la contrainte de neutralité locale est donc

$$\delta V_i = 2\eta(N_i - N_0) = U_{\mathrm{NL}}(N_i - N_0). \tag{1.78}$$

Nous verrons au chapitre 3 que cette modification des niveaux électroniques peut se justifier de manière différente à partir d'un hamiltonien d'interaction inter-électronique de type Hartree-Fock et que le paramètre 2η peut s'identifier à une intégrale de Coulomb U_{NL}.

Dans le cas d'une base non-orthogonale, on peut montrer que la modification de l'hamiltonien induite par la condition de neutralité locale est donnée par :

$$H_{i\lambda j\mu}^{\eta} = H_{i\lambda j\mu} + \frac{1}{2}(\delta V_i + \delta V_j) S_{i\lambda j\mu}. \tag{1.79}$$

Notons par ailleurs que dans ce cas les charges locales N_i doivent être calculées à partir des formules de charges atomiques en base non-orthogonale données dans la section précédente.

Auto-cohérence

Maintenant que l'on connaît la modification de l'hamiltonien induite par une répartition de charge inhomogène, on peut calculer l'énergie totale du système de façon auto-cohérente.

On part d'un système homogène avec une charge également répartie sur chaque site. Dans ce cas, l'hamiltonien du système est simplement l'hamiltonien liaisons fortes. La diagonalisation de cet hamiltonien nous permet de calculer les charges sur chaque atome. On peut alors calculer la modification des termes intra-atomiques due à cette répartition de charge. La diagonalisation de l'hamiltonien obtenu nous donne une nouvelle répartition de charge. On itère la procédure jusqu'à ce que la variation de charge d'une itération à

l'autre soit inférieure à un critère de convergence donné. L'algorithme de calcul peut se schématiser ainsi :

initialisation
$N_i^{in} = N_0$
$N_i^{out} = N_0$
tant que $\sum_i |N_i^{in} - N_i^{out}| < \epsilon$
répéter
$N_i^{in} = \text{mix}(N_i^{in}, N_i^{out})$
$H^\eta = H + \eta(N_i^{in} - N_0)$
Diagonalisation de H^η
Calcul des charges atomiques : N_i^{out}
fin

Le choix du critère de convergence ϵ dépend de la précision souhaitée.

En général, pour que cet algorithme converge, il est important d'utiliser en entrée du pas $p+1$ un mélange des charges d'entrée et de sortie du pas p ($\text{mix}(q_i^{in}, q_i^{out})$). L'utilisation de la charge q_i^{out} directement en entrée du pas suivant amène très vite l'algorithme à osciller entre deux valeurs de q_i. Par ailleurs une mauvaise méthode de mélange peut ralentir voir empêcher la convergence. Son choix est donc particulièrement important pour le bon déroulement du calcul. Plus de détails sur les méthodes de mélange et le problème de la convergence sont donnés dans l'annexe B.

Terme de double comptage

Une fois la convergence atteinte, on peut calculer l'énergie totale à partir des valeurs propres de l'hamiltonien obtenu. Il faut néanmoins faire attention. En calculant l'énergie totale comme la somme des valeurs propres de l'hamiltonien modifié, on commet une erreur de double comptage. En effet,

$$\begin{aligned}\sum_{n\ \text{occ}} E^{\eta(n)} &= \sum_n \sum_{i\lambda j\mu} C_{i\lambda}^{(n)} C_{j\mu}^{(n)} H_{i\lambda j\mu}^{\eta} \\ &= \sum_{n\ \text{occ}} \sum_{i\lambda j\mu} C_{i\lambda}^{(n)} C_{j\mu}^{(n)} H_{i\lambda j\mu} + 2\eta \sum_i (q_i - q_0) \sum_{n\ \text{occ}} C_{i\lambda}^{(n)2} \\ &= \sum_{n\ \text{occ}} \sum_{i\lambda j\mu} C_{i\lambda}^{(n)} C_{j\mu}^{(n)} H_{i\lambda j\mu} + 2\eta \sum_i (q_i - q_0)^2.\end{aligned} \tag{1.80}$$

Or d'après 1.75, l'énergie totale avec pénalisation est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = \sum_{n\ \text{occ}} \sum_{i\lambda j\mu} C_{i\lambda}^{(n)} C_{j\mu}^{(n)} H_{i\lambda j\mu} + \eta \sum_{(i)} (q_i - q_0)^2 \tag{1.81}$$

Cette erreur provient du fait que la modification des niveaux est due à un effet d'interaction inter-électronique (cf. chapitre 3). Quand on réalise la somme sur les valeurs propres, sa contribution est comptée deux fois.

L'énergie totale du système se calcule donc à partir des valeurs propres de l'hamiltonien modifié en retirant un terme de double comptage :

$$E_{\text{tot}} = \sum_{n \text{ occ}} E^{\eta(n)} - \eta \sum_{(i)} (q_i - q_0)^2. \tag{1.82}$$

1.2 Magnétisme de spin et orbital

Le moment magnétique d'un système est lié au moment orbital et au moment de spin des électrons qui le composent. Le moment magnétique dû au moment orbital des électrons est donné par

$$m_l = -\mu_B \langle \boldsymbol{\mathcal{L}} \rangle \tag{1.83}$$

où $\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ est l'opérateur de moment cinétique et $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr. En plus de son moment orbital, chaque électron possède un moment de spin. La contribution du spin des électrons au moment magnétique est donné par

$$m_s = -\mu_B g_s \langle \boldsymbol{\mathcal{S}} \rangle \tag{1.84}$$

où $\boldsymbol{\mathcal{S}}$ est l'opérateur de spin et g_s est le facteur gyromagnétique de spin ($g_s = 2.0023$ que nous arrondirons par la suite à 2).

Le moment magnétique d'un atome est la somme des moments de spin et des moments orbitaux de chacun de ses électrons. La contribution des électrons de cœur au moment total de l'atome est nulle puisque dans une couche saturée, pour chaque électron de moment de spin et de moment orbital donnés, on trouve un électron de moment de spin et de moment orbital opposés. Seuls les électrons de valence contribuent donc au magnétisme. Ainsi dans les métaux de transition $3d$, le magnétisme est porté par les électrons $3d$ (et dans une moindre mesure les électrons $4s$).

Le moment magnétique d'un cristal est la somme des moments magnétiques des atomes qui le composent. Dans certains systèmes (fer,cobalt, nickel...), les moments magnétiques des atomes s'alignent et le cristal présente un moment magnétique non nul à l'équilibre. On parle alors de système ferromagnétique. L'interaction responsable de cet alignement est appelée interaction d'échange. Bien qu'à l'origine du ferromagnétisme, elle est de nature purement électrostatique. Elle est issue d'une combinaison des effets liés à la répulsion Coulombienne entre les électrons et au principe de Pauli.

Dans les cristaux, le moment orbital est en général négligeable devant le moment de spin. Aussi, nous nous contenterons dans un premier temps de décrire le magnétisme de spin.

1.2.1 Modèle de Stoner

Dans le cas des électrons itinérants, le modèle de Stoner [52] permet de modéliser simplement le ferromagnétisme. On se place dans le cadre du magnétisme colinéaire et

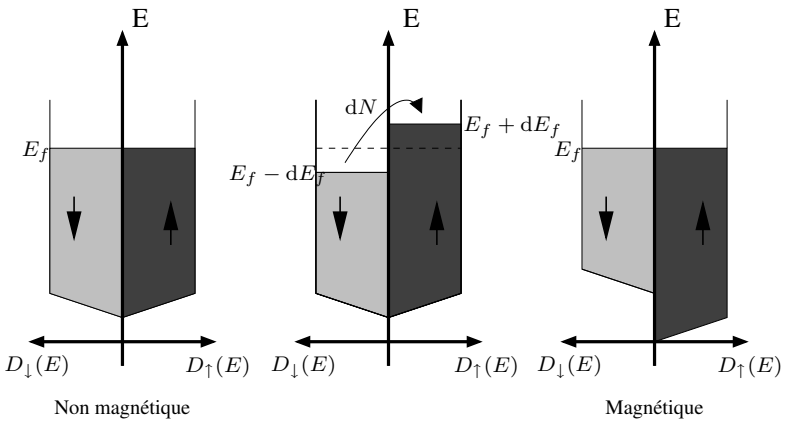


Fig. 1.6: Modèle de Stoner

on sépare les bandes des électrons majoritaires (↑) et minoritaires (↓). L'apparition d'un moment de spin est vu comme un décalage de ces bandes qui entraîne une différence de leur population (voir figure 1.6). Le moment de spin en μ_B est alors donné par

$$m_s = N_\uparrow - N_\downarrow, \tag{1.85}$$

où $N_\uparrow$ et $N_\downarrow$ sont respectivement le nombre d'électrons dans la bande de spin majoritaires et le nombre d'électrons dans la bande de spin minoritaires.

Le potentiel d'échange peut être modélisé par un champ magnétique effectif de la forme

$$H_{\text{ech}} = \frac{I}{2} m_s \tag{1.86}$$

où I est l'intégrale d'échange de Stoner. La modification des niveaux des électrons ↑ et ↓ par ce champ magnétique effectif est donné par :

$$\begin{aligned} \epsilon_\uparrow &= \epsilon^0 - \tfrac{I}{2} m_s \\ \epsilon_\downarrow &= \epsilon^0 + \tfrac{I}{2} m_s \end{aligned} \tag{1.87}$$

En sommant sur l'ensemble des électrons ↑ et ↓ et en tenant compte du double comptage[1], on obtient la contribution de ce potentiel d'échange à l'énergie totale :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bande}} + E_{\text{ech}} = \int_{-\infty}^{E_F} E \sum_\sigma D_\sigma(E) \mathrm{d}E - \frac{I}{4} m_s^2, \tag{1.88}$$

où $D_\sigma(E)$ est la densité d'états par spin. Dans le cas non magnétique,$D_\uparrow(E) = D_\downarrow(E)$, $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$ et $E_{\text{ech}} = 0$. Pour évaluer la variation d'énergie induite par l'apparition du magnétisme, on transfère $\mathrm{d}N$ électrons d'un état de spin à l'autre. On a alors l'apparition

[1] L'interaction d'échange est une interaction inter-électronique. En sommant sur l'ensemble des électrons, on compte deux fois la contribution de chaque électron.

d'un moment de spin $m_s = 2\mathrm{d}N$. Ce transfert d'électrons de la bande minoritaire vers la bande majoritaire peut être vu comme une modification des niveaux de Fermi des deux sous bandes (voir figure 1.6). En notant

$$\mathrm{d}N = D(E_F)\mathrm{d}E_F, \tag{1.89}$$

on a

$$\begin{aligned} N_\uparrow &= N/2 + \mathrm{d}N = \int_{-\infty}^{E_F+\mathrm{d}Ef} D(E)\mathrm{d}E \\ N_\downarrow &= N/2 - \mathrm{d}N = \int_{-\infty}^{E_F-\mathrm{d}Ef} D(E)\mathrm{d}E. \end{aligned} \tag{1.90}$$

On peut alors calculer la variation d'énergie de bande due à ce transfert d'électrons :

$$\Delta E_{\text{bande}} = \left(\int_{-\infty}^{E_F+\mathrm{d}E_F} ED(E)\mathrm{d}E + \int_{-\infty}^{E_F-\mathrm{d}E_F} ED(E)\mathrm{d}E\right) - \left(2\int_{-\infty}^{E_F} ED(E)\mathrm{d}E\right). \tag{1.91}$$

Cette variation est non nulle au second ordre en $\mathrm{d}E_F$:

$$\Delta E_{\text{bande}} = D(E_F)(\mathrm{d}E_F)^2. \tag{1.92}$$

Ainsi, l'apparition du magnétisme entraîne une augmentation de l'énergie cinétique des électrons. Elle entraîne aussi une variation de l'énergie d'échange

$$\begin{aligned} \Delta E_{ech} &= -\frac{I}{4}(2\mathrm{d}N)^2 \\ &= -I\left(D(E_F)\mathrm{d}E_F\right)^2. \end{aligned} \tag{1.93}$$

La variation totale d'énergie est alors donnée par :

$$\Delta E = D(E_F)(\mathrm{d}E_F)^2(1 - ID(E_F)). \tag{1.94}$$

L'état magnétique est donc plus stable si

$$ID(E_F) > 1. \tag{1.95}$$

Cette condition est appelée critère de Stoner. Elle traduit le fait que l'état magnétique devient stable quand l'abaissement d'énergie dû au terme d'échange est supérieur à l'accroissement d'énergie cinétique. La densité d'états au niveau de Fermi $D(E_F)$ joue un rôle important dans le magnétisme des métaux. Une valeur élevée de $D(E_F)$ favorise son apparition.

Ce critère relativement simple apporte de précieuses informations sur les propriétés magnétiques des métaux de transition. Il permet notamment de rendre compte qualitativement de la modification des propriétés magnétiques d'un matériau dans une nanostructure (nanofils, couches minces, agrégats...). La réduction du nombre de voisins entraîne une

réduction de la largeur de bande électronique [45] et donc une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi. Ceci augmente les chances de satisfaire le critère de Stoner. Ainsi dans les nanostructures où le nombre de voisins est diminué, on observe une augmentation du moment magnétique par rapport au moment volumique. Dans certains cas on peut même observer l'apparition du magnétisme dans une nanostructure faite d'un matériau non magnétique en volume. Ce phénomène a été observé expérimentalement et calculé numériquement dans des agrégats de rhodium [53, 54]. Il a été prédit théoriquement dans les fils monoatomiques de platine [55].

1.2.2 Magnétisme dans l'approximation des liaisons fortes

Il est possible d'introduire simplement le modèle de Stoner dans le formalisme des liaisons fortes présenté dans la section précédente (1.1). Dans le cas non magnétique, chaque orbitale de la base LF peut accueillir deux électrons de spins opposés. Dans le cas magnétique, on doit traiter séparément électrons *up* et électrons *down*. On se place alors dans une base LF deux fois plus grande de spin-orbitales $|i\lambda\sigma\rangle$ avec $\sigma =\uparrow$ ou $\downarrow$.

Pour reproduire l'interaction d'échange de Stoner, on décale les niveaux $\uparrow$ et $\downarrow$ de chaque orbitale atomique. Les niveaux $\uparrow$ et $\downarrow$ sur l'orbitale λ de l'atome i sont alors donnés par :

$$\begin{aligned} \epsilon_{i\lambda}^{\uparrow} &= \epsilon_{i\lambda} - \frac{I_\lambda}{2} m_i \\ \epsilon_{i\lambda}^{\downarrow} &= \epsilon_{i\lambda} + \frac{I_\lambda}{2} m_i \end{aligned} \tag{1.96}$$

où m_i est le moment de spin sur l'atome i et I_λ est le paramètre de Stoner décrivant l'échange sur les orbitales de type λ.

Dans les métaux de transition, le moment magnétique est porté essentiellement par les électrons d. La levée de dégénérescence des bandes s et p liée au magnétisme est faible. On reproduit ce phénomène en utilisant un paramètre de Stoner I différent pour les orbitales s,p et d :

$$I_s = I_p = \frac{I_d}{10}. \tag{1.97}$$

Nous verrons au chapitre 3 que ce modèle simple ainsi que les rapports entre I_λ choisis peuvent se justifier de manière plus générale à partir d'un modèle Hartree-Fock. Nous montrerons alors que le modèle de Stoner est une bonne approximation du hamiltonien d'interaction électron-électron dans le cas volumique.

Le moment m_i sur chaque atome est calculé de façon auto-cohérente. On part d'une configuration magnétique initiale avec des moments non nuls sur chaque atome. On en déduit l'hamiltonien du système modifié par le potentiel de Stoner (formule 1.96). La diagonalisation de cet hamiltonien nous donne les coefficients $C_{i\lambda\sigma}^{(n)}$ des états propres dans la base de spin-orbitale. Le moment de spin total est alors donné par la différence entre les populations de spin majoritaire ($\uparrow$) et minoritaire ($\downarrow$) :

$$m = N^{\uparrow} - N^{\downarrow} = \sum_n f_n \sum_{i\lambda} \left(C_{i\lambda\uparrow}^{(n)*} \widetilde{C}_{i\lambda\uparrow}^{(n)} - C_{i\lambda\downarrow}^{(n)*} \widetilde{C}_{i\lambda\downarrow}^{(n)} \right) \tag{1.98}$$

La polarisation de spin sur un atome est calculée de façon identique à partir des charges locales de Mulliken définies section 1.1.2 :

$$m_i = N_i^{\uparrow} - N_i^{\downarrow} = \sum_n f_n \sum_\lambda \mathrm{Re}\left(C_{i\lambda\uparrow}^{(n)*} \widetilde{C}_{i\lambda\uparrow}^{(n)} - C_{i\lambda\downarrow}^{(n)*} \widetilde{C}_{i\lambda\downarrow}^{(n)} \right). \tag{1.99}$$

On itère le processus jusqu'à ce que la modification d'énergie et de charge d'un pas à l'autre soit inférieure à un critère de convergence donné (voir l'annexe B).

Dans le cas colinéaire (et sans couplage spin-orbite) les états $\uparrow$ et $\downarrow$ ne sont pas couplés. La matrice de l'hamiltonien est de la forme :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}^{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \mathbf{H}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \tag{1.100}$$

Il est alors intéressant en terme de calcul de traiter séparément les sous systèmes d'électrons $\uparrow$ et $\downarrow$. Ainsi on diagonalise à chaque pas d'itération deux matrices de taille $N_{at} \times N_{orb}$ au lieu d'une matrice de taille $2 \times N_{at} \times N_{orb}$. Il faut juste faire attention à définir un niveau de Fermi identique pour les électrons $\uparrow$ et $\downarrow$. Ce niveau de Fermi est obtenu en inversant l'équation :

$$N_{e^-} = N^{\uparrow} + N^{\downarrow} = \int_{-\infty}^{E_F} (D_{\uparrow}(E) + D_{\downarrow}(E)) \mathrm{d}E, \tag{1.101}$$

où $D_{\uparrow}(E)$ et $D_{\downarrow}(E)$ sont les densités d'états électroniques des systèmes $\uparrow$ et $\downarrow$.

Comme dans le cas de la neutralité locale, la modification de l'hamiltonien liaisons fortes liée au magnétisme entraîne l'apparition d'un terme de double comptage dans le calcul de l'énergie totale :

$$E_{\mathrm{tot}} = \sum_n f_n E^{(n)} + \frac{I}{4} \sum_i m_{si}^2. \tag{1.102}$$

1.2.3 Magnétisme non-colinéaire

Nous avons supposé dans la section précédente que tous les moments de spin étaient colinéaires. Si l'on souhaite étudier des parois magnétiques il est nécessaire de lever cette restriction. Pour cela nous allons donc généraliser le modèle présenté dans la section précédente au cas du magnétisme non colinéaire.

L'opérateur de moment de spin est un opérateur angulaire à trois composantes. Dans une base de spin orientée selon l'axe Oz, l'opérateur de spin se décompose sous la forme :

$$\boldsymbol{\mathcal{S}} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}, \tag{1.103}$$

où σ_x,σ_y et σ_z sont les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{1.104}$$

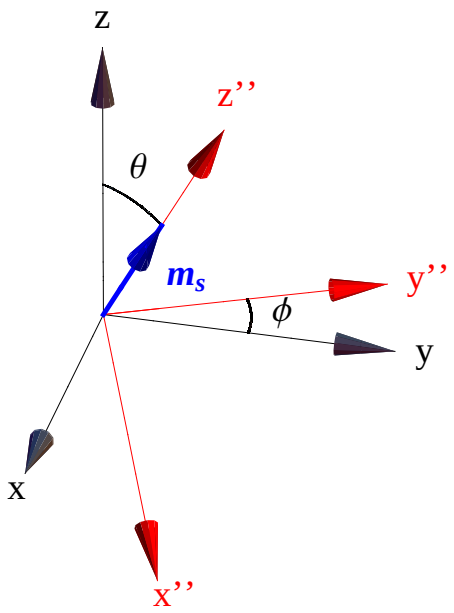


Fig. 1.7: Base x'',y'',z''

Les états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ sont les états propres de $\hat{S}_z$ avec pour valeur propre $\hbar/2$ et $-\hbar/2$, respectivement. On choisit de décrire l'hamiltonien dans la base de spin orientée selon l'axe Oz, défini comme axe de quantification de la base d'orbitales (voir figure 1.1).

Rotation de la base de spin

Sur un atome du cristal, la direction du moment peut être quelconque et est définie par les angles θ et ϕ figure 1.7. On peut alors définir une nouvelle base $x''y''z''$ avec z'' orientée suivant ce moment. Les axes x'' et y'' sont choisis ainsi : les axes x et y du cristal subissent une rotation de ϕ autour de l'axe z ; cette rotation donne une nouvelle base x',y',$z' = z$; en réalisant une rotation de cette base d'un angle θ autour de l'axe y' on obtient la base x'',$y'' = y'$,z'' (voir 1.7).

La matrice de rotation des états de spin permettant de passer de la base de spin de départ à cette nouvelle base de spin est

$$\mathbf{R}(\theta,\phi) = \begin{pmatrix} e^{-\mathrm{i}\phi/2}\cos(\theta/2) & -e^{-\mathrm{i}\phi/2}\sin(\theta/2) \\ e^{\mathrm{i}\phi/2}\sin(\theta/2) & e^{\mathrm{i}\phi/2}\cos(\theta/2) \end{pmatrix}. \tag{1.105}$$

Ainsi un état $\uparrow$ dans la base de spin orientée selon z'' se décompose dans la base de départ comme :

$$|\uparrow''\rangle = \mathbf{R}(\theta,\phi)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = e^{-\mathrm{i}\phi/2}\cos(\theta/2)|\uparrow\rangle + e^{\mathrm{i}\phi/2}\sin(\theta/2)|\downarrow\rangle. \tag{1.106}$$

On sait que dans la base de spin orientée selon le moment de spin et donc selon z'', la partie magnétique de l'hamiltonien sur l'orbitale λ de l'atome i est donné par

$$\mathbf{H}''_{mag} = \begin{pmatrix} -\frac{I_\lambda}{2}m_i & 0 \\ 0 & \frac{I_\lambda}{2}m_i \end{pmatrix} \tag{1.107}$$

On obtient la forme de cet hamiltonien dans la base de spin orientée selon l'axe z en réalisant une rotation de l'hamiltonien :

$$\mathbf{H}_{mag} = \mathbf{R}(\theta,\phi)\mathbf{H}''_{mag}\mathbf{R}^{-1}(\theta,\phi) \tag{1.108}$$

La partie intra-orbitale de l'hamiltonien sur l'orbitale λ de l'atome i est alors donnée par :

$$\begin{pmatrix} \epsilon^0_\lambda - \frac{I_\lambda}{2}m_i\cos(\theta_i) & -\frac{I_\lambda}{2}e^{-\mathrm{i}\phi_i}\sin(\theta_i)m_i \\ -\frac{I_\lambda}{2}e^{\mathrm{i}\phi_i}\sin(\theta_i)m_i & \epsilon^0_i + \frac{I_\lambda}{2}m_i\cos(\theta_i) \end{pmatrix}. \tag{1.109}$$

On obtient le même résultat en considérant que le potentiel de Stoner peut être vu pour l'orbitale λ de l'atome i comme un champ magnétique effectif de la forme $-I_\lambda\mathbf{m_i}$. L'effet de ce champ effectif sur les électrons dans cette orbitale est alors donné par l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{mag} &= \mathbf{B}_{\text{eff}}.\boldsymbol{\mathcal{S}} = -I_\lambda\mathbf{m_i}.\boldsymbol{\mathcal{S}} \\ &= -\frac{I_\lambda}{2}m_i(\sin(\theta_i)\cos(\phi_i)\sigma_x + \sin(\theta_i)\sin(\phi_i)\sigma_y + \cos(\theta_i)\sigma_z) \\ &= -\frac{I_\lambda}{2}m_i\begin{pmatrix} \cos(\theta_i) & e^{-\mathrm{i}\phi_i}\sin(\theta_i) \\ e^{\mathrm{i}\phi_i}\sin(\theta_i) & -\cos(\theta_i) \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{1.110}$$

Calcul du moment de spin

Pour calculer charge et moment de spin, on définit la matrice densité de spin

$$\rho^{spin} = \begin{pmatrix} \rho^{\uparrow\uparrow} & \rho^{\uparrow\downarrow} \\ \rho^{\downarrow\uparrow} & \rho^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}, \tag{1.111}$$

où

$$\rho^{\sigma\sigma'} = \sum_n \sum_{i\lambda} f_n C^{(n)*}_{i\lambda\sigma} \widetilde{C}^{(n)}_{i\lambda\sigma'}. \tag{1.112}$$

On obtient la charge N et le moment de spin $\mathbf{m_s} = m_{sx}\mathbf{e_x} + m_{sy}\mathbf{e_y} + m_{sz}\mathbf{e_z}$ à partir des formules suivantes :

$$\begin{aligned} N &= \mathrm{Tr}(\rho^{spin}) = \rho^{\uparrow\uparrow} + \rho^{\downarrow\downarrow} \\ m_{sx} &= \mathrm{Tr}(\rho^{spin}\sigma_x) = \rho^{\uparrow\downarrow} + \rho^{\downarrow\uparrow} \\ m_{sy} &= \mathrm{Tr}(\rho^{spin}\sigma_y) = \mathrm{i}(\rho^{\uparrow\downarrow} - \rho^{\downarrow\uparrow}) \\ m_{sz} &= \mathrm{Tr}(\rho^{spin}\sigma_z) = \rho^{\uparrow\uparrow} - \rho^{\downarrow\downarrow} \end{aligned} \tag{1.113}$$

Pour calculer les moments atomiques locaux, on utilise les mêmes formules avec les densités de spin localisées définies selon la méthode de Mulliken (cf. section 1.1.2) :

$$\rho^{\sigma\sigma'}_{i\lambda} = \mathrm{Re}(\sum_n C^{(n)*}_{i\lambda\sigma} \widetilde{C}^{(n)}_{i\lambda\sigma'}). \tag{1.114}$$

1.2.4 Couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite est l'interaction du spin d'une particule avec son moment orbital. Il s'agit d'un effet relativiste que l'on peut dériver de l'équation de Dirac. Ce couplage est donc important pour les électrons dont la vitesse est non négligeable devant la vitesse de la lumière (les électrons de cœur ou les électrons de valence des atomes lourds). Nous verrons néanmoins qu'il a des effets non négligeables sur les électrons de valence du Fer. L'interaction de spin-orbite pour un atome seul est donnée par [56] :

$$H_{\mathrm{SO}} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V(\mathbf{r}) \wedge \mathbf{p}).\boldsymbol{\sigma} \tag{1.115}$$

où V est le potentiel atomique, $\mathbf{p}$ est l'opérateur de moment et $\boldsymbol{\sigma}$ sont les matrices de Pauli. En prenant en compte la symétrie sphérique du potentiel, $\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ peut être réécrit comme :

$$\hat{H}_{\mathrm{SO}} = \xi(\mathbf{r})\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}} \tag{1.116}$$

avec

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}. \tag{1.117}$$

$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ et $\boldsymbol{\mathcal{S}} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$ sont, respectivement, les opérateurs de moment orbital et de moment de spin. Les éléments de matrice de $\hat{H}_{\mathrm{SO}}$ dans la base atomique de spin-orbitales $|\lambda\sigma\rangle$ sont

$$\mathbf{H}^{\mathrm{SO}}_{\lambda\sigma\mu\sigma'} = \langle\lambda\sigma|\hat{H}_{\mathrm{SO}}|\mu\sigma'\rangle. \tag{1.118}$$

On peut simplifier cette formulation en rappelant que les orbitales ont une partie radiale et une partie angulaire séparable ($\phi_\lambda(\mathbf{r}) = \mathcal{R}_\lambda(r)Y_\lambda(\theta,\phi)$). On peut alors écrire :

$$\mathbf{H}^{\mathrm{SO}}_{\lambda\sigma\mu\sigma'} = \xi_{\lambda\mu}\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma'\rangle \tag{1.119}$$

où $\xi_{\lambda\mu}$ est la moyenne radiale de $\xi_(\mathbf{r})$ pour les orbitales λ et μ :

$$\xi_{\lambda\mu} = \int_0^\infty \mathcal{R}_\lambda(r)\mathcal{R}_\mu(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r, \tag{1.120}$$

et $\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma'\rangle$ est la moyenne angulaire :

$$\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma'\rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_\lambda(\theta,\phi)\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}Y_\mu(\theta,\phi)\sin(\theta)\mathrm{d}\phi\mathrm{d}\theta. \tag{1.121}$$

Le potentiel $\xi(\mathbf{r})$ est bien localisé autour de $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. $\xi_{\lambda\mu}$ est alors non-négligeable quand les orbitales λ et μ sont bien localisées, donc dans le cas des métaux de transition quand λ et μ sont des orbitales d. Pour la même raison on considère que dans le cas d'un cristal, la contribution du couplage spin-orbite est purement atomique et peut être restreinte aux électrons d. Puisque la dépendance radiale est la même pour toutes les orbitales d, on pose $\xi_{\lambda\mu} = \xi_{\mathrm{SO}}$.

On prend donc en compte le couplage spin-orbite dans notre modèle en ajoutant pour chaque atome la matrice $\mathbf{H}^{\mathrm{SO}}$ à la partie intra-atomique de l'hamiltonien liaisons fortes. Ainsi si λ et μ sont des orbitales d, la modification de l'hamiltonien est donné par :

$$\mathbf{H}_{i\lambda\sigma,i\mu\sigma'} = \mathbf{H}^0_{i\lambda\sigma,i\mu\sigma'} + \xi_{\mathrm{so}}\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma'\rangle. \tag{1.122}$$

Les éléments de matrice $\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma'\rangle$ pour les électrons d sont donnés dans l'annexe C.

1.2.5 Moment orbital

Jusqu'ici, nous avons considéré que le moment orbital était bloqué par la symétrie du cristal. L'interaction spin-orbite a pour effet de lever ce blocage. Il est alors intéressant de calculer le moment orbital $\mathbf{m_l}$ du système.

L'opérateur $\boldsymbol{\mathcal{L}} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ est un opérateur vectoriel. Il se décompose en trois composantes $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$ correspondant à la projection du moment orbital selon les axes x, y et z du cristal. Dans le cas d'un atome i isolé, l'action de ces 3 opérateurs sur les différentes orbitales se calcule facilement :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}}_i|i\lambda\rangle = \sum_\mu [\mathbf{L}_i]_{\lambda\mu}|i\mu\rangle \tag{1.123}$$

Les éléments de matrice $[\mathbf{L}_{xi}]_{\nu\lambda}$, $[\mathbf{L}_{yi}]_{\nu\lambda}$ et $[\mathbf{L}_{zi}]_{\nu\lambda}$ permettant de réaliser ce calcul dans le cas d'une base d'orbitales réelles centrées sur un atome sont donnés dans l'annexe C.

Pour calculer le moment orbital dans un système contenant plusieurs atomes, on suppose que l'opérateur $\boldsymbol{\mathcal{L}}_i$ reste purement atomique et n'agit que sur les orbitales de l'atome i. On calcule alors le moment orbital total $\mathbf{m_l}$, comme la somme des moyennes des opérateurs locaux $\boldsymbol{\mathcal{L}}_i$:

$$\begin{aligned}\mathbf{m_l} &= \sum_i \langle \boldsymbol{\mathcal{L}}_i \rangle = \sum_n f_n \langle \psi^{(n)} | \boldsymbol{\mathcal{L}}_i | \psi^{(n)} \rangle \\ &= \sum_i \sum_n f_n \sum_{j\mu k\nu} C_{j\mu}^{(n)*} C_{k\nu}^{(n)} \langle j\mu | \boldsymbol{\mathcal{L}}_i | k\nu \rangle .\end{aligned} \tag{1.124}$$

On a supposé que l'opérateur $\boldsymbol{\mathcal{L}}_i$ n'agissait que sur les orbitales de l'atome i, donc dans la somme précédente, seuls les termes où $k = i$ sont non nuls. En utilisant la formule 1.123, on donc peut écrire :

$$\begin{aligned}\mathbf{m_l} &= \sum_i \sum_n f_n \sum_{j\mu\nu} \sum_\lambda C_{j\mu}^{(n)*} C_{i\nu}^{(n)} \langle j\mu | \left[\mathbf{L}_i\right]_{\nu\lambda} | i\lambda \rangle \\ &= \sum_i \sum_n f_n \sum_{j\mu\nu\lambda} C_{j\mu}^{(n)*} C_{i\nu}^{(n)} \left[\mathbf{L}_i\right]_{\nu\lambda} \mathbf{S}_{j\mu i\lambda} .\end{aligned} \tag{1.125}$$

On définit le moment orbital localisé sur l'atome i en répartissant les termes de la somme précédente à la manière de Mulliken (cf. formule 1.53) :

$$\mathbf{m_l}_i = \mathrm{Re}\left(\sum_n f_n \sum_{j\mu\nu\lambda} C_{j\mu}^{(n)*} C_{i\nu}^{(n)} \left[\mathbf{L}_i\right]_{\nu\lambda} \mathbf{S}_{j\mu i\lambda} \right) . \tag{1.126}$$

1.2.6 Spirale de spin

Dans certains matériaux magnétiques (tel que le fer en phase FCC) la structure d'équilibre ne correspond pas à un alignement ferromagnétique ou antiferromagnétique des moments mais à un arrangement plus complexe sous forme de spirale magnétique (voir figure 1.8). Pour décrire cette spirale on définit un vecteur $\mathbf{q}$ tel que l'angle de rotation ϕ autour de $\mathbf{z}$ du moment magnétique au point r est donné par $\mathbf{q}.\mathbf{r}$. Si le cristal contient un atome par maille, le moment magnétique sur l'atome de la maille $\mathbf{R}$ (où $\mathbf{R}$ appartient au réseau réciproque) est donné en coordonnée sphérique par :

$$\begin{aligned} m_{\mathbf{R}} &= m \\ \theta_{\mathbf{R}} &= \theta_0 \\ \phi_{\mathbf{R}} &= \phi_0 + \mathbf{q}.\mathbf{R} \end{aligned} \tag{1.127}$$

Ainsi sur la figure 1.8 on a représenté une spirale magnétique avec un vecteur $\mathbf{q} = q_z \mathbf{e_z}$ dans un fil de distance inter-atomique a.

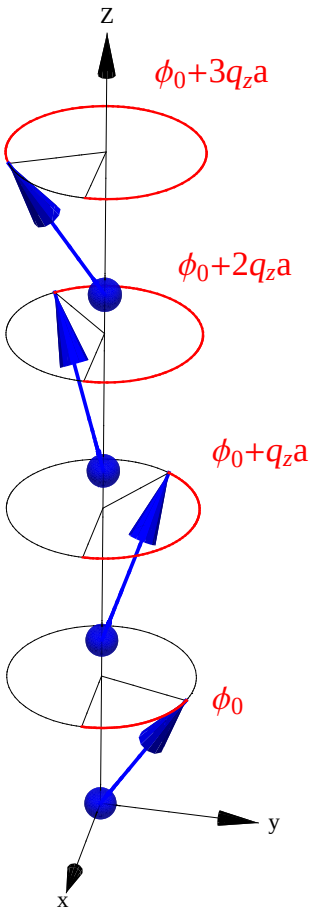


Fig. 1.8: Spirale magnétique

Théorème Bloch-spirale

Un moyen simple pour calculer l'énergie de ce type de structure est de considérer une super cellule contenant une réalisation de toute la spirale. Ainsi pour une spirale de vecteur $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{na}\mathbf{e_z}$ dans un fil, on utilisera une super cellule de n atomes en fixant la direction du moment magnétique sur l'atome i dans la direction $\phi_i = 2\pi i/n$. Avec cette méthode, on ne peut modéliser que des vecteurs spirales de la forme $\frac{2\pi}{na}$. Par ailleurs elle devient coûteuse en temps de calcul quand on veut considérer des q petits. On peut simplifier le problème en remarquant que l'on passe d'une maille à l'autre grâce à une translation de $\mathbf{R}$ et une rotation de la base de spin d'un angle $\mathbf{q}.\mathbf{R}$ autour de l'axe z. En l'absence de couplage spin-orbite, chaque maille est totalement équivalente. On peut alors inclure la rotation de la base de spin dans le théorème de Bloch pour se restreindre à la maille $\mathbf{0}$ (théorème Bloch spirale [57]).

Le système est invariant par translation de $\mathbf{R}$ et rotation de la base de spin de $\mathbf{q}.\mathbf{R}$ autour de z. Une fonction propre $\psi^{(n)}(\mathbf{r})$ du système vérifie l'équation

$$\mathbf{R_z}(\mathbf{q}.\mathbf{R})\psi^{(n)}_{\mathbf{kq}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \exp(\mathrm{i}\mathbf{k}.\mathbf{R})\psi^{(n)}_{\mathbf{kq}}(\mathbf{r}), \tag{1.128}$$

où $\mathbf{R_z}(\phi)$ est la matrice de rotation de la base de spin d'un angle ϕ autour de l'axe z :

$$\mathbf{R_z}(\phi) = \begin{pmatrix} e^{\mathrm{i}\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{-\mathrm{i}\phi/2} \end{pmatrix} \tag{1.129}$$

On définit sur la maille $\mathbf{0}$ la fonction d'onde $\psi^{(n)}_{\mathbf{kq}}(\mathbf{r})$ dont les coefficients sont liés à la fonction $\psi^{(n)}(\mathbf{r})$ par

$$C^{(n)}_{\mathbf{R}i\lambda\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\mathrm{i}(\mathbf{k}+\frac{\sigma}{2}\mathbf{q})\cdot\mathbf{R}} C^{(n)}_{\mathbf{k}i\lambda\sigma} \tag{1.130}$$

On peut montrer que le vecteur $\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})}_{\mathbf{kq}}$ ainsi défini vérifie l'équation matricielle

$$\mathbf{H_{kq}}\boldsymbol{\psi}^{(n)}_{\mathbf{kq}} = E^{(n)}_{\mathbf{kq}}\boldsymbol{\psi}^{(n)}_{\mathbf{kq}} \tag{1.131}$$

où la matrice $\mathbf{H_{kq}}$ est donnée par :

$$\mathbf{H}^{\sigma\sigma'}_{\mathbf{kq}i\lambda j\mu} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\in RB} e^{\mathrm{i}(\mathbf{k}+\frac{\sigma}{2}\mathbf{q})\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \langle \mathbf{R}i\lambda|\hat{H}|\mathbf{R}'j\mu\rangle \delta_{\sigma\sigma'}. \tag{1.132}$$

Cette équation est similaire à l'équation 1.41. Le vecteur $\mathbf{k}$ est juste remplacé par $\mathbf{k}+\sigma/2\mathbf{q}$ ($\sigma = +1$ pour un état $\uparrow$ et -1 pour un état $\downarrow$).

On peut ainsi calculer l'énergie d'une spirale magnétique définie par un vecteur $\mathbf{q}$ quelconque :

$$E(\mathbf{q}) = \sum_n f_n E^{(n)}_{\mathbf{kq}}. \tag{1.133}$$

Nous verrons au chapitre 2 que le fer FCC possède une phase magnétique spirale stable.

Détermination des couplage d'échange de Heisenberg

Le modèle d'Heisenberg classique permet de modéliser simplement l'interaction d'échange dans un système de spin localisé [58]. Le moment de spin sur chaque atome est traité classiquement comme un vecteur de moment magnétique $\mathbf{m}$. L'énergie d'interaction d'échange entre deux atomes i et j est

$$-J_{ij}\mathbf{m}_i.\mathbf{m}_j. \tag{1.134}$$

Les paramètres J_{ij} sont les couplages d'échange de Heisenberg. Ils dépendent du type de voisin considéré. Pour un système contenant plusieurs atomes, l'énergie d'une configuration de spin donnée est

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} J_{ij}\mathbf{m}_i.\mathbf{m}_j. \tag{1.135}$$

En minimisant cet hamiltonien, on peut trouver la configuration magnétique d'équilibre d'un système donné. Il est pour cela nécessaire de connaître les couplages d'échange de Heisenberg J_{ij} Les calculs d'énergie de spirales magnétiques permettent de dériver simplement ces paramètres à partir de calculs de structure électronique.

On considère un cristal avec un atome par maille. On note $\mathbf{R_i}$ le vecteur du réseau de Bravais désignant la maille contenant l'atome i. Dans une spirale magnétique, le moment sur l'atome i est alors :

$$m_i = m \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\mathbf{q}.\mathbf{R_i}) \\ \sin(\theta)\sin(\mathbf{q}.\mathbf{R_i}) \\ \cos\theta \end{pmatrix}. \tag{1.136}$$

L'énergie par atome pour cette spirale est :

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}) = \frac{H}{N} &= -\frac{m^2}{2N}\sum_i \sum_{j\neq i} J_{ij}\left(\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2(\cos(\mathbf{q}.\mathbf{R_i})\cos(\mathbf{q}.\mathbf{R_j}) + \sin(\mathbf{q}.\mathbf{R_i})\sin(\mathbf{q}.\mathbf{R_j}))\right) \\ &= \frac{H}{N} = -\frac{m^2}{2N}\sum_i \sum_{j\neq i} J_{ij}\left(\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2 \mathrm{Re}(e^{\mathbf{iq}.(\mathbf{R_i}-\mathbf{R_j})})\right). \end{aligned} \tag{1.137}$$

On définit la transformée de Fourier des paramètres J_{ij} :

$$J_{\mathbf{q}} = \sum_{j\neq 0} J_{0j} e^{-\mathbf{iq}.\mathbf{R_j}}. \tag{1.138}$$

L'énergie de la configuration spirale en fonction de $J_{\mathbf{q}}$ est :

$$E(\mathbf{q}) - E(\mathbf{0}) = -\frac{m^2}{2}\left(\sin(\theta)^2 \mathrm{Re}(J_{\mathbf{q}})\right). \tag{1.139}$$

On peut par ailleurs calculer cette différence d'énergie à partir d'un calcul de structure électronique en utilisant le théorème Bloch-spirale (formule 1.133). On peut alors obtenir les différents paramètres d'échange de Heisenberg J_{ij} en ajustant la formule 1.139 aux résultats de ces calculs pour un ensemble de vecteurs spirales $\mathbf{q}$, ou par transformée de Fourier inverse [59].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de calcul de structure électronique qui sera utilisée au cours de cette étude. Il s'agit d'un modèle de liaisons fortes étendu pour prendre en compte le magnétisme non-colinéaire et le couplage spin-orbite. L'hamiltonien est de la forme :

$$H = H_{\mathrm{LF}} + H_{\mathrm{NL}} + H_{\mathrm{Stoner}} + H_{\mathrm{SO}}. \tag{1.140}$$

La matrice H_{LF} est la matrice de liaisons fortes qui contient les niveaux électroniques et intégrales de saut. Elle est donnée par la paramétrisation de Papaconstantopoulos (cf. section 1.1.1). La matrice H_{SO} est la matrice de couplage spin-orbite donnée en annexe (cf.

section 1.2.4 et annexe C). La matrice H_{NL} contient la correction des niveaux électroniques nécessaire pour maintenir la neutralité locale (cf. section 1.1.3). La matrice H_{Stoner} contient le potentiel de Stoner utilisé pour décrire le magnétisme (cf. section 1.2.2). Ces deux dernières matrices sont déterminées de manière auto-cohérente. Nous désignerons par la suite ce modèle par l'acronyme TBStoner (pour Tight-Binding + Stoner).

CHAPITRE 2

Le magnétisme du fer : du volume au fil monoatomique

Dans ce chapitre, nous appliquons le modèle de liaisons fortes présenté au chapitre 1 à l'étude du magnétisme du fer. La comparaison des résultats de cette étude avec des calculs ab initio et divers résultats expérimentaux et théoriques issus de la littérature scientifique confirme que cette méthode est adaptée à la modélisation des contacts atomiques de fer. Après avoir déterminé les paramètres nécessaires à la description du fer, nous étudions les propriétés magnétiques du fer en volume, en surface et dans un fil monoatomique, puis nous montrons quels sont les effets du couplage spin-orbite sur ces différents systèmes.

Nous avons présenté dans le chapitre 1 une méthode permettant le calcul de la structure électronique et des propriétés magnétiques des métaux de transition. Il est maintenant important de valider ce modèle et notamment de montrer qu'il décrit correctement le système que nous souhaitons étudier : les contacts atomiques de fer.

Les contacts atomiques sont des systèmes fortement inhomogènes contenant des atomes avec des environnements variés. Ainsi, au sein des électrodes, les atomes ont un environnement volumique 3D, aux bords des électrodes ils ont un environnement surfacique 2D et au niveau du contact les atomes ont un environnement proche du fil monoatomique 1D.

Pour valider notre modèle, nous allons donc montrer qu'il donne des résultats similaires à des calculs *ab initio* sur ces trois types de systèmes (3D,2D,1D). Ces systèmes ont en effet l'avantage d'être suffisamment simples pour être facilement décrits en *ab initio*. Pour réaliser les calculs *ab initio*, nous avons utilisé le code PWscf [60]. Ce code est basé sur

la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La structure électronique d'un système y est calculée dans une base d'ondes planes dans un formalisme de pseudo-potentiels. La plupart des calculs présentés ont été réalisés dans l'approximation GGA. Seuls les calculs PWscf faisant intervenir le couplage spin-orbite ont été effectués dans l'approximation LDA avec un pseudo-potentiel relativiste.

2.1 Détermination des paramètres du fer

2.1.1 Paramètres liaisons fortes

Pour décrire l'hamiltonien liaisons fortes du fer non magnétique, nous avons utilisé les paramètres dérivés par Papaconstantopoulos *et al.* [48]. Comme nous l'avons vu à la section 1.1, ils sont obtenus en ajustant, par la méthode des moindres carrés, des structures électroniques *ab initio*.

Deux jeux de paramètres sont disponibles. Ils ont été obtenus à partir de calculs DFT dans l'approximation de la densité locale (LDA) et dans l'approximation des gradients généralisés (GGA). Pour plus de détails sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale et dans l'approximation des gradients généralisés, on se reportera à l'ouvrage de Richard Martin [61]. Nous appellerons par la suite TBLDA et TBGGA ces deux jeux de paramètres liaisons fortes. Ils peuvent être téléchargés sur le site web du Center for Computational Material Science du NRL [49].

2.1.2 Paramètre de Stoner

Le paramètre de Stoner I servant à décrire la partie magnétique de notre hamiltonien est obtenu lui aussi par comparaison avec des calculs *ab initio*. On calcule le moment magnétique de spin du fer dans la phase BCC pour différents paramètres de maille.

Les calculs liaisons fortes sont réalisés uniquement dans la plage de paramètres de maille sur laquelle les paramètres TBLDA et TBGGA ont été ajustés. Les résultats sont reportés figure 2.1. Les paramètres de Stoner obtenus sont :

$$I_{\mathrm{TBLDA}} = 1,00 \text{ eV} \tag{2.1}$$

$$I_{\mathrm{TBGGA}} = 1,10 \text{ eV}. \tag{2.2}$$

Nous utiliserons par la suite ces paramètres de Stoner dans l'ensemble de nos calculs quelque soit le type de système considéré. On suppose en effet que le paramètre de Stoner est purement atomique et ne dépend pas de l'environnement. Cette approximation semble justifiée au regard des courbes de moment sur la figure 2.1 où l'accord entre calculs *ab initio* et calculs liaisons fortes avec un I constant est bon sur une large plage de paramètres de maille.

On observe sur ces courbes de moment qu'à faible volume, le fer BCC est non magnétique. Quand on augmente le paramètre de maille, un moment magnétique apparaît puis augmente. Ce comportement s'explique simplement à l'aide du critère de Stoner :

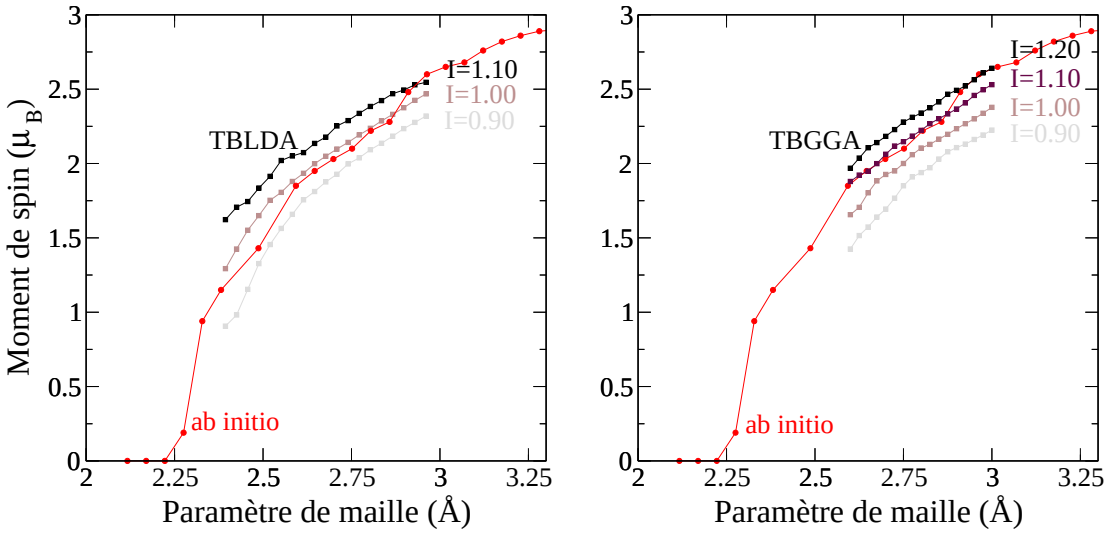


Fig. 2.1: Détermination du paramètre de Stoner I

quand on augmente le paramètre de maille, la densité d'états est plus étroite et augmente au niveau de Fermi. Le critère de Stoner est alors satisfait, favorisant le magnétisme. Ce comportement est très général et est présent dans tous les métaux de transition. A faible volume, les bandes électroniques sont très élargies en énergie. Le gain en énergie cinétique lié à l'apparition du magnétisme est trop important pour permettre la stabilisation d'une phase magnétique.

2.1.3 Paramètre de couplage spin-orbite

La valeur de la constante de couplage spin-orbite (ξ) peut être déterminée en comparant la structure de bandes du fer BCC non magnétique le long d'une direction de haute symétrie de la zone de Brillouin (par exemple ΓH), obtenue avec notre modèle et avec le code *ab initio* PWscf. En effet, le couplage spin-orbite entraîne une levée de dégénérescence des niveaux dégénérés quand un élément de matrice non nul de $\hat{H}_{so}$ existe entre les états propres correspondants (voir l'annexe C). Par exemple, le niveau six fois dégénérés $\Gamma^0_{25'}$ correspondant aux spin-orbitales t_{2g} (d_{xy},d_{yz} et d_{xz}) est couplé par des éléments de matrice de $\hat{H}_{so}$. On peut montrer en utilisant la théorie de perturbation pour les niveaux dégénérés [56] que ce niveau se sépare en un niveau quatre fois dégénéré d'énergie $\Gamma^0_{25'} - \xi/2$ et un niveau doublement dégénéré d'énergie $\Gamma^0_{25'} + \xi$.

Pour estimer le couplage spin-orbite dans le fer, nous avons donc calculé la structure de bandes du fer BCC non magnétique le long de la direction Δ de la zone de Brillouin à l'aide du code *ab initio* PWscf. Ce calcul a été effectué dans l'approximation LDA avec un pseudo-potentiel relativiste. La structure de bandes obtenue est reportée figure 2.2. La levée de dégénérescence des niveaux t_{2g} au point Γ nous donne la constante de couplage

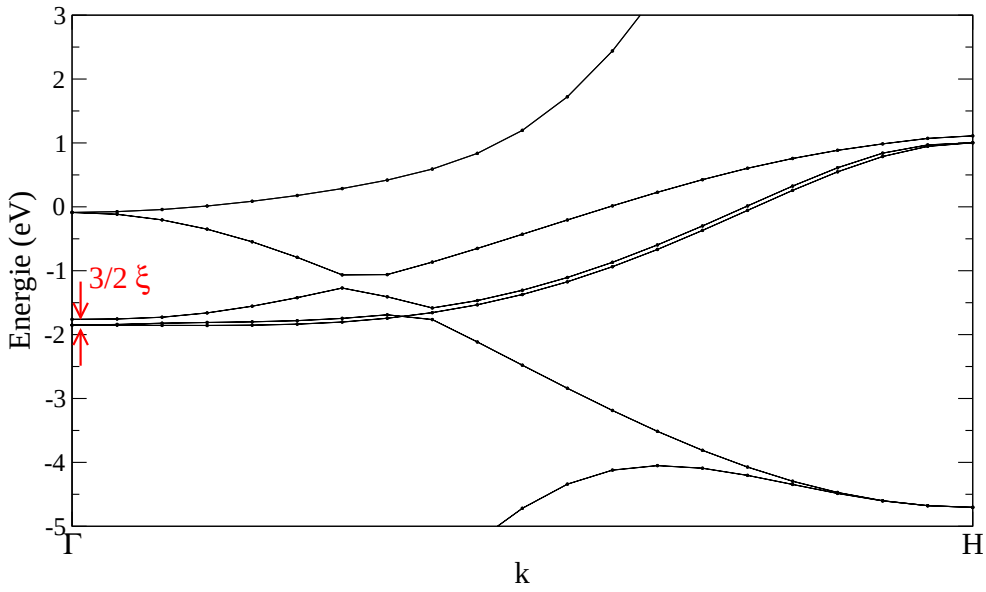


Fig. 2.2: Structure de bandes du fer BCC NM le long de la direction $\Delta = \Gamma H$ de la zone de Brillouin. La levée de dégénérescence des niveaux t_{2g} au point Γ permet de calculer la constante de couplage spin-orbite ξ. (Calcul PWscf avec pseudo-potentiel relativiste)

spin-orbite dans le fer :

$$\xi_{so} = 0,06 \text{ eV}. \tag{2.3}$$

2.2 Du volume au fil

2.2.1 Volume

Dans un premier temps, nous avons vérifié que notre modèle décrit correctement les propriétés magnétiques du fer en volume. Suite au développement des méthodes *ab initio* (DFT), de nombreux résultats théoriques ont été publiés sur le fer volumique [62–69] et les propriétés magnétiques de ses différentes phases sont bien connues. Nous avons comparé notre modèle à ces travaux et à des calculs *ab initio* réalisés à l'aide du code PWscf.

Fer BCC

Le fer à l'état stable, sous des conditions normales de température et de pression, cristallise dans la phase BCC (cubique centré) et est ferromagnétique. Il a un moment de $2.2\mu_B$ par atome et un paramètre de maille de 2.87 Å. Les valeurs de moment et de paramètre de maille d'équilibre calculées à l'aide de notre modèle avec les paramètres TBLDA et TBGGA sont reportées dans le tableau 2.1. Elles sont proches de ces valeurs expérimentales et de celles trouvées théoriquement par Moruzzi [66].

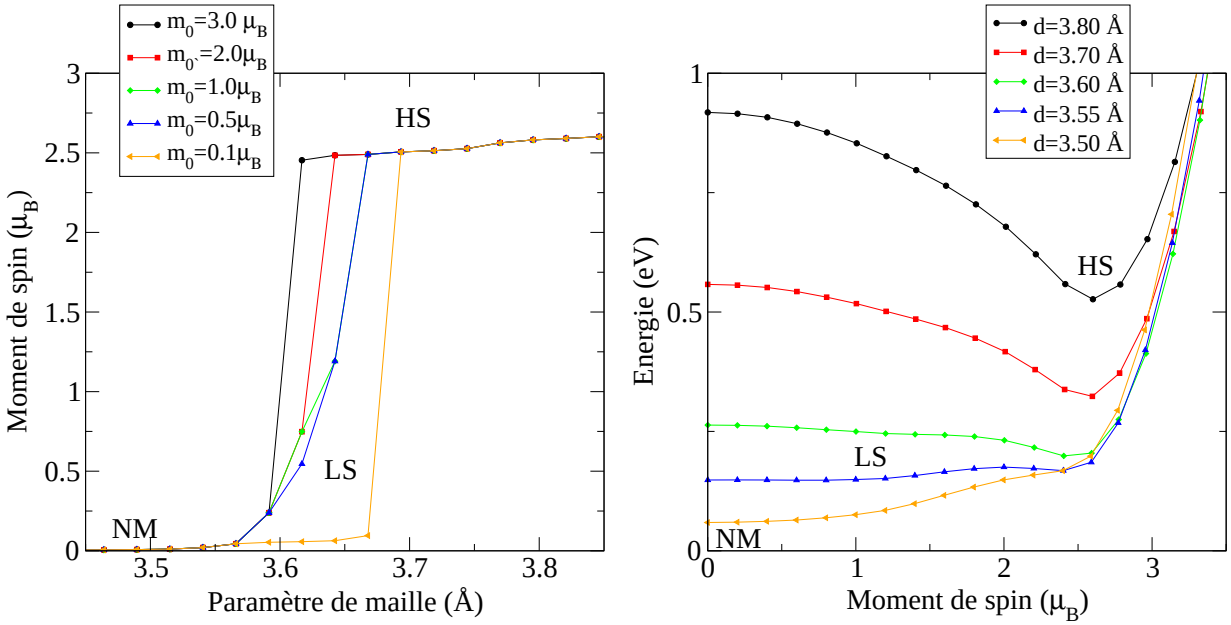


Fig. 2.3: Fer FCC ferromagnétique, paramètres TBLDA : moment magnétique en fonction du paramètre de maille pour différents moments initiaux m_0 (à gauche) et énergie à moment fixé pour différents paramètres de maille (à droite). NM : non magnétique, LS : Low Spin, HS ; High Spin

Fer FCC

Le fer existe en structure FCC (cubique faces centrées) à haute température. Il est alors non magnétique car la température est supérieure à la température de Curie. Néanmoins, il peut être stabilisé en couche mince sur des substrats de cuivre [70, 71]. Le fer FCC a un comportement magnétique plus complexe que le BCC.Les nombreuses publications théoriques sur le sujet [62, 64, 65, 69] révèlent la coexistence de plusieurs états magnétiques avec des alignements (ferromagnétique, antiferromagnétique ou spirale) et des valeurs de moment (haut spin ou bas spin) différentes.

Ainsi comme le montre la courbe de moment (figure 2.3) obtenue à l'aide de notre modèle, la phase ferromagnétique du fer FCC présente deux états magnétiques distincts :

- **un état haut spin (HS)**, qui apparaît pour un paramètre de maille élevé. Dans cet état le moment varie peu ($m \approx 2.5\mu_B$) car la bande de spin majoritaire est totalement remplie.
- **un état bas spin (LS)**, qui apparaît à la transition non-magnétique (NM) / ferromagnétique (FM). Dans cet état, la bande d de spin majoritaire n'est pas totalement remplie, ce qui explique la valeur faible du moment magnétique (entre $0.5\mu_B$ et $1\mu_B$) et sa forte variation avec le paramètre de maille.

Ces deux états avaient déjà été mis en évidence dans les travaux théoriques cités précédemment [62, 65, 69]. Ils ont été observés expérimentalement très récemment par Torija [71] dans des couches minces de fer sur Cu(111). Dans nos calculs de liaisons fortes (comme

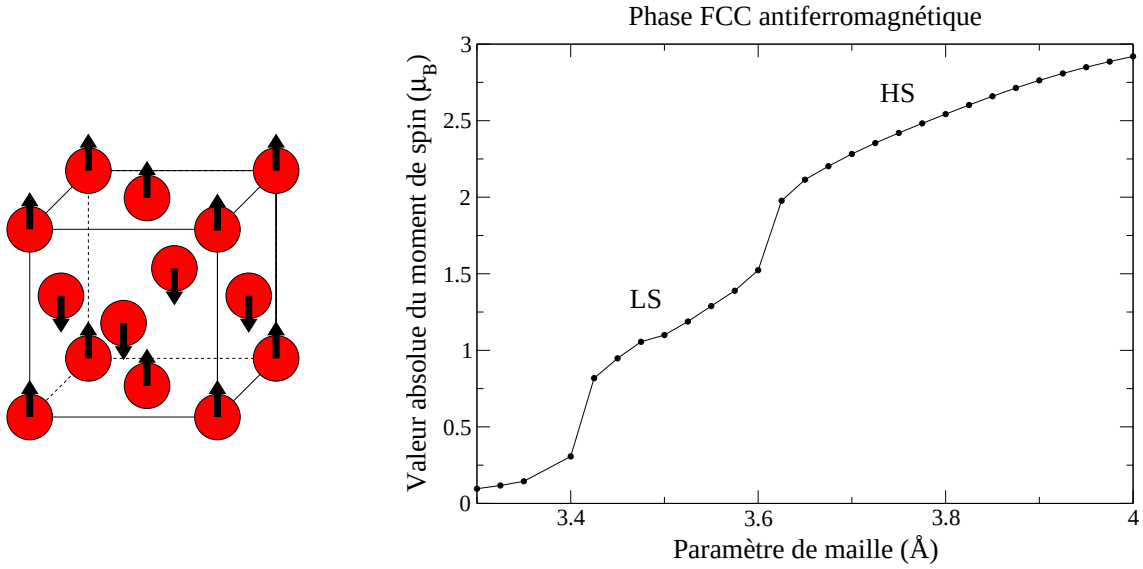


Fig. 2.4: Fer FCC antiferromagnétique

dans les calculs *ab-initio*) le moment initial joue un rôle important dans l'apparition du magnétisme. On passera plus rapidement dans l'état haut spin si le moment initial est élevé ($M_0 \approx 3.0\mu_B$) (courbe (a) figure 2.3). Cet état sera atteint pour un paramètre de maille élevé si le moment initial est faible. L'état de bas spin sera quant à lui atteint uniquement si le moment initial a une valeur intermédiaire. On observe ainsi un phénomène d'hystérésis. On peut comprendre ce comportement en observant les courbes d'énergie en fonction du moment magnétique (courbe (b) figure 2.3). Ces courbes sont obtenues en calculant l'énergie à moment fixé. Ces calculs consistent à imposer le remplissage des bandes de spin majoritaire et minoritaire et à définir deux niveaux de Fermi $E_F^{\uparrow}$ et $E_F^{\downarrow}$. Les minima de la courbe $E(m)$ correspondent à des solutions autocohérentes pour lesquelles $E_F^{\uparrow} = E_F^{\downarrow}$. On voit alors que pour un paramètre de maille faible, un seul minimum d'énergie est atteint pour un moment nul (état non magnétique). Quand le paramètre de maille augmente ($a = 3.7$Å, courbe verte), un deuxième minimum apparaît pour un moment $m = 2.5\mu_B$ correspondant à l'état de haut spin. On peut aussi distinguer un troisième minimum local aux alentours de $m = 1\mu_B$, correspondant à l'état de bas spin. Ainsi, suivant le moment initial donné au système, celui-ci se stabilisera dans l'un des trois minima. Si le moment initial est très faible ($m = 0.1\mu_B$), le système reste plus longtemps dans l'état non-magnétique quand on augmente son volume, car les courbes $E(m)$ sont très plates près de l'origine. On ne passe alors jamais par l'état de bas spin.

La phase antiferromagnétique du fer FCC s'obtient en alternant des plans (001) de spin up et down (voir figure 2.4). La courbe de moment en fonction du paramètre de maille révèle comme dans le cas ferromagnétique l'existence d'états haut spin et bas spin (voir figure 2.4). La valeur absolue du moment par atome pour l'état HS est légèrement supérieure à celle du cas ferromagnétique ($m \approx 2.75\mu_B$). Comme le montre la courbe d'énergie (figure 2.6),

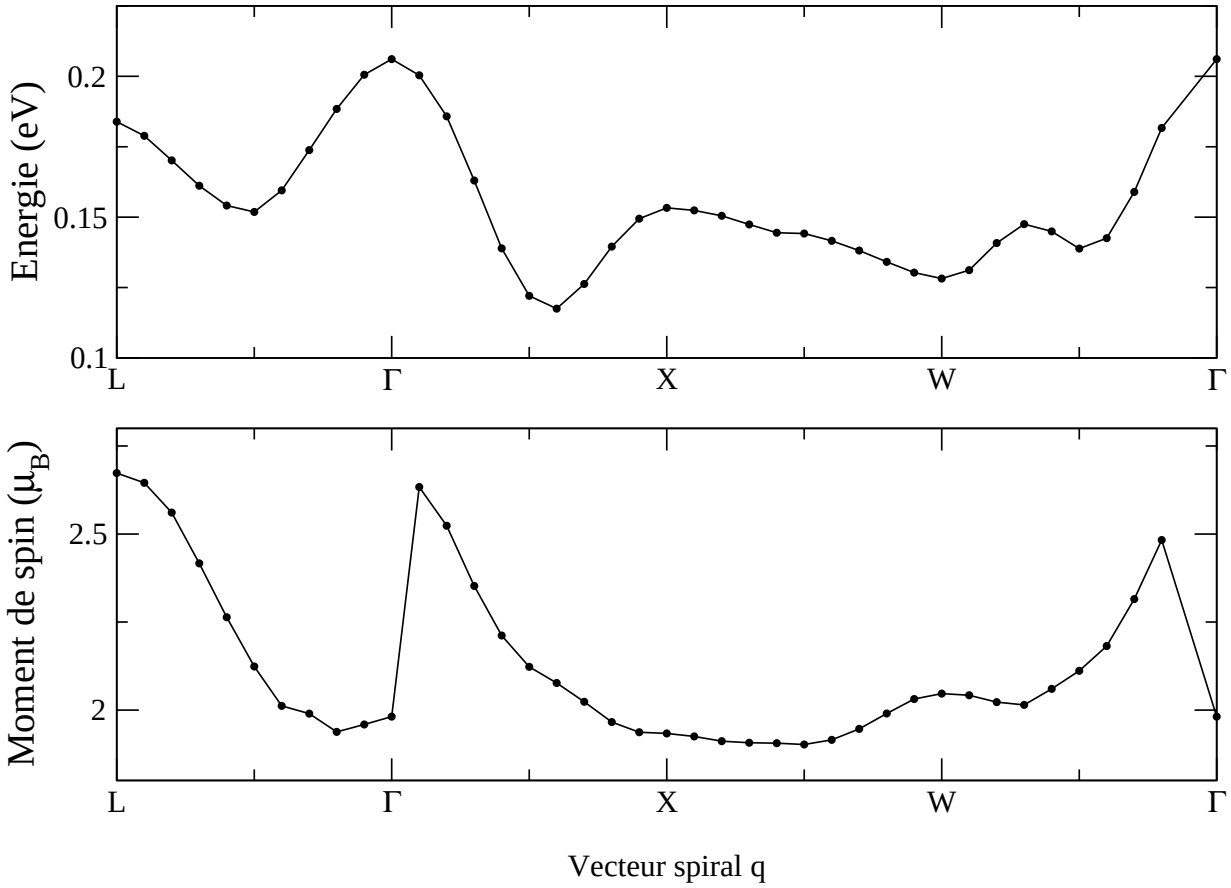


Fig. 2.5: Moment magnétique et énergie du fer FCC en fonction du vecteur spiral **q**. Calcul TBLDA.

la phase AF est plus stable que les phases ferromagnétiques et non magnétiques sur une large plage de volume. A l'équilibre, cette phase apparaît comme la plus stable. Néanmoins son énergie reste assez proche de l'énergie de l'état non magnétique. Il est donc difficile de prévoir quelle sera la phase d'équilibre. Les différentes publications consultées [62, 65, 69] ne s'accordent pas sur ce sujet.

Des travaux plus récents ont révélé l'existence d'une phase magnétique spirale dans le fer FCC. Les travaux expérimentaux de Tsunoda [72, 73] ont montré que la structure magnétique de clusters de fer FCC dans une matrice de cuivre était une spirale de vecteur $\mathbf{q} = (0.1, 0, 1)$ (où $\mathbf{q}$ est donné en unité de $2\pi/a$). De nombreux travaux théoriques ont confirmé l'existence et la stabilité de cette phase [64, 74, 75]. Néanmoins ces calculs *ab initio* aussi bien en LDA [64, 74] qu'en GGA [75] trouvent un vecteur spirale d'équilibre $\mathbf{q} = (0, 0, 0.6)$, différent de la valeur expérimentale. Seuls les travaux plus récents de Knöpfle *et al.* [63] en GGA obtiennent un vecteur spirale $\mathbf{q} = (0.15, 0, 1)$ proche de l'expérience. Ils ont montré qu'il était pour cela nécessaire d'autoriser la non-colinéarité du moment magnétique des différents électrons à l'intérieur de chaque atome. Evidemment, cet effet ne peut être pris en compte dans un modèle liaisons fortes où le moment magnétique est

intégré sur l'orbitale atomique. Nous pouvons en revanche vérifier que notre modèle est en bon accord avec les premiers calculs LDA et GGA.

Nous avons donc réalisé une étude de la structure magnétique spirale dans le fer FCC à l'aide de la méthode Bloch-spirale présentée section 1.2.6. Les résultats sont présentés figure 2.5. L'énergie et le moment magnétique ont été calculés pour différents vecteurs spirales $\mathbf{q}$ le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin dans un cristal de fer FCC de paramètre de maille $a = 3.5$Å(paramètre de maille d'équilibre du fer FCC AF). On peut remarquer tout d'abord que la phase ferromagnétique (au point Γ) est un point d'équilibre instable. Comme nous l'avons vu précédemment la phase antiferromagnétique (au point X) est plus stable. Le minimum d'énergie est obtenu pour un vecteur spirale ($\mathbf{q} = (0, 0, 0.6)$) en parfait accord avec les travaux théoriques cités précédemment [64, 74, 75]. La courbe de moment révèle que le moment de spin varie entre $2.5\mu_B$ et $2.0\mu_B$ en fonction de la structure spirale considérée. Le très bon accord entre ces courbes de moment et d'énergie et celles obtenues par Kübler à l'aide de calculs *ab initio* sur le même système [76] confirme que le modèle de Stoner permet de décrire des phénomènes magnétiques non-colinéaires complexes.

Stabilité relative des différentes phases : comparaisons des paramètres TBLDA et TBGGA

Pour comparer les deux jeux de paramètres, nous avons reporté sur la figure 2.6 l'énergie des différentes phases du fer pour différents paramètres de maille. Les résultats sont tracés en fonction du volume par atome pour permettre la comparaison entre les phases BCC et FCC. Les paramètres de maille et moments magnétiques d'équilibre sont reportés dans le tableau 2.1. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus par Moruzzi en DFT dans l'approximation LDA [65, 65] et par Herper en DFT dans l'approximation GGA [69].

	TBLDA	TBGGA	LDA [65, 66]	GGA [69]	exp.
Paramètre de maille à l'équilibre (Å)					
bcc NM	2.71	2.77	2.75	2.77	-
bcc FM	2.77	2.85	2.82	2.84	2.87
fcc NM	3.39	3.46	3.45	3.46	-
fcc AF	3.41	3.53	3.45	3.50	-
Moment à l'équilibre (μ_B)					
bcc FM	2.25	2.33	2.15	2.17	2.20
fcc AF	1.10	1.23	1.60	1.30	-
Stabilité relative des phases BCC FM et FCC AF					
ΔE (eV)	-0.082	0.0115	-0.082	0.102	>0

Tab. 2.1: Comparaison des différents résultats : TBLDA, TBGGA, DFT LDA [65, 66], DFT GGA [69] et des valeurs expérimentales.

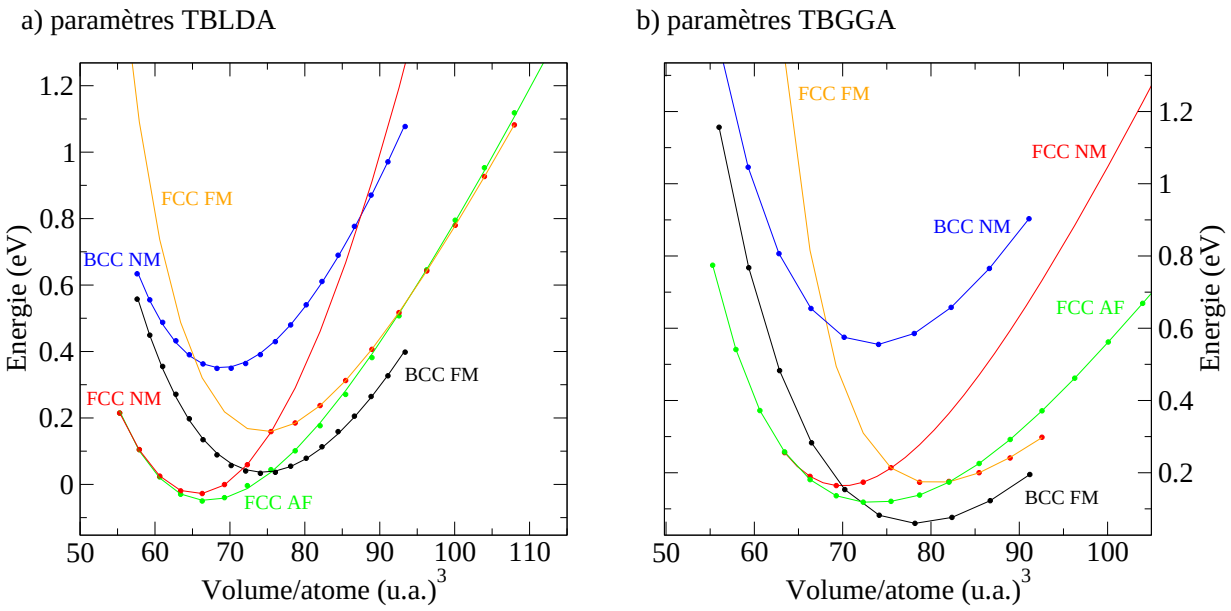


Fig. 2.6: Energie totale en fonction du volume par atome pour différentes structures du fer (BCC et FCC) ferromagnétiques (FM), antiferromagnétiques (AM) et non magnétiques (NM). Les calculs ont été réalisés avec les paramètres TBLDA (à gauche) et TBGGA (à droite).

De manière générale, l'approximation LDA conduit à des paramètres de maille d'équilibre inférieurs à la GGA. Cette tendance est vérifiée dans le tableau 2.1. Il est par ailleurs connu qu'en DFT, dans l'approximation LDA, la phase FCC AF du fer est la plus stable, contrairement à l'expérience [67]. L'utilisation de l'approximation GGA permet en revanche de trouver la bonne phase d'équilibre (BCC FM)[68]. On peut observer effectivement sur la figure 2.6 que les paramètres TBLDA prédisent une phase d'équilibre FCC AF quand les paramètres TBGGA reproduisent la phase d'équilibre expérimentale (BCC FM). On pourrait en déduire que la GGA traite mieux le magnétisme que la LDA, mais il s'agit en fait juste d'un effet de paramètre de maille : la GGA conduit à un paramètre de maille d'équilibre plus proche de l'expérience que la LDA qui a tendance à le sous-estimer, ce qui joue en défaveur des solutions magnétiques. Les résultats reportés dans le tableau 2.1 révèlent un très bon accord entre notre modèle et l'*ab initio*. En particulier, la stabilité relative des phase BCC FM et FCC AF en DFT LDA et en DFT GGA est bien reproduite par les paramètres TBLDA et TBGGA. Notre modèle décrit donc correctement le comportement magnétique complexe du fer en volume.

2.2.2 Surface

Nous avons ensuite appliqué notre modèle à l'étude des surfaces de fer. Dans ce type de système les atomes ne sont pas tous équivalents. Comme nous l'avons vu section 1.1.3, il est alors nécessaire d'imposer une contrainte de neutralité locale pour éviter les phénomènes de

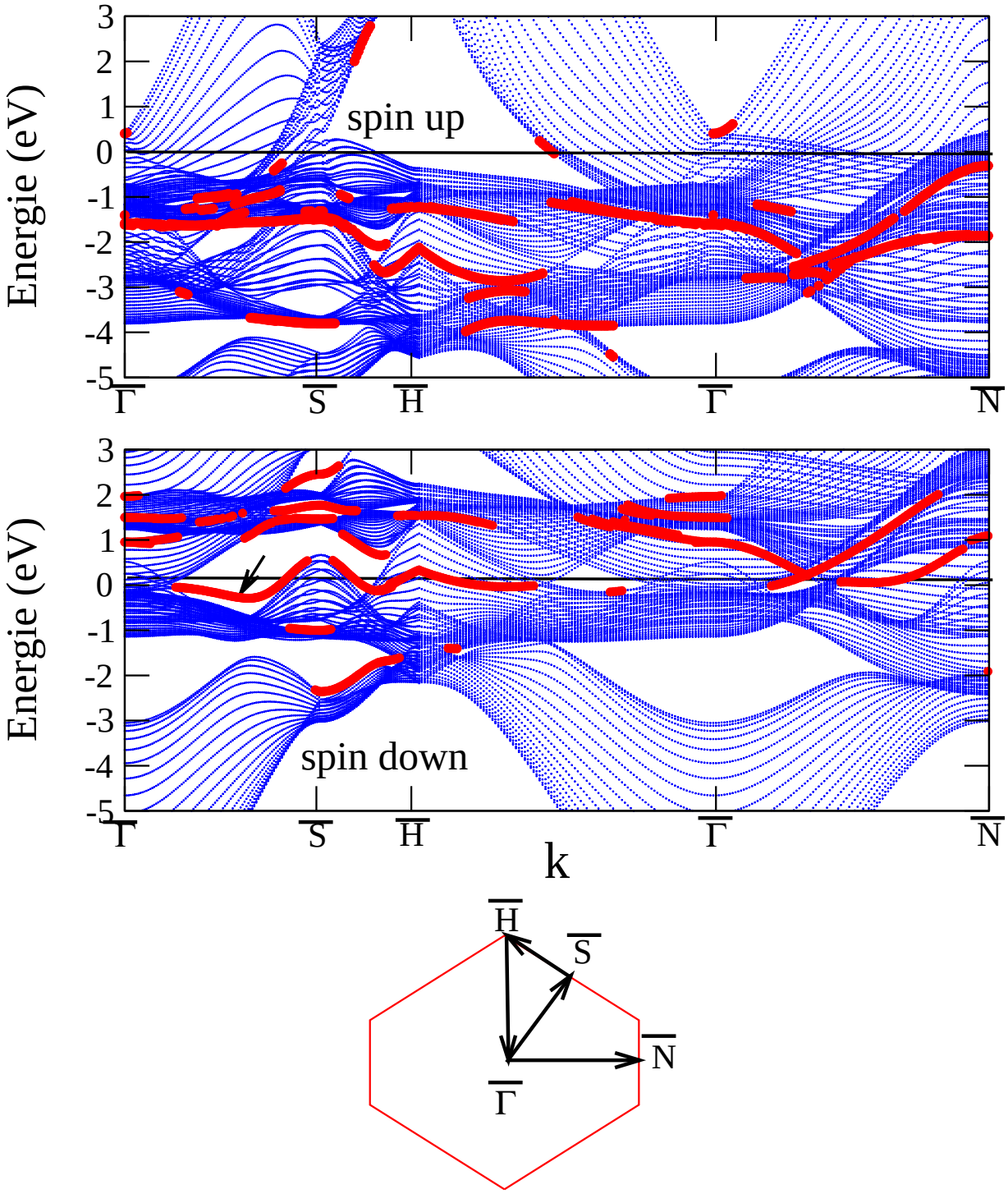


Fig. 2.7: Structure de bandes projetée pour les spins majoritaires (en haut) et minoritaires (au milieu) d'un système de 20 couches (110) de fer BCC. Les états de surface ou résonnants sont représentés en rouge (états dont plus de 60% du poids total est dans les deux premières couches).Le zéro d'énergie correspond au niveau de Fermi. La zone de Brillouin de surface et le chemin considéré sont représentés en bas. Calculs TBGGA.

transfert de charge. L'hamiltonien est corrigé en ajoutant un terme dépendant du transfert de charge δN_i et d'un paramètre de pénalisation U_{NL} suffisamment grand ($U_{NL} = 5$ eV), suivant les équations 1.78 et 1.79.

Systèmes étudiés

En principe, pour calculer les propriétés de surface, il nous faudrait résoudre le cas d'un cristal semi-infini. Dans la pratique, on considère un nombre de plans fini. Le système étudié est un film mince de N couches atomiques infinies périodiques dans le plan de la surface. On utilise le théorème de Bloch pour restreindre le calcul à la maille principale dans le plan. On réalise le calcul pour un nombre de points **k** suffisants dans la zone de Brillouin 2D correspondante. Le système comprend alors deux surfaces libres. Le nombre de plans atomiques séparant ces deux surfaces doit être suffisant pour que les atomes dans les plans centraux aient des propriétés proches de celles du volume et pour que l'interaction entre les deux surfaces soit négligeable. Notons que la méthode des liaisons fortes permet de satisfaire à ces conditions de façon beaucoup plus stricte que les méthodes de calcul ab initio, car le nombre de plans N peut être choisi beaucoup plus grand. Nous avons étudié des systèmes contenant N=20 plans atomiques.

Nous nous attarderons ici sur deux surfaces du fer BCC, la surface (001) et la surface (110). La surface (001) est moins compacte que la surface (110). Nous pourrons ainsi étudier les effets de la compacité sur les propriétés magnétiques de surface. Les calculs sont réalisés avec les paramètres TBGGA pour un paramètre de maille de 2.87Å(paramètre de maille d'équilibre du volume). Les mêmes calculs réalisés avec les paramètres TBLDA ont donné des résultats similaires. Les effets de relaxation de surface ne sont pas pris en compte. La distance entre chaque couche monoatomique est supposée constante.

Nous avons comparé nos résultats avec des travaux théoriques de calculs *ab initio* de surface de métaux de transition [77–82]. Les résultats expérimentaux sur le magnétisme de surface sont rares (voire inexistants) puisqu'il est difficile de mesurer des moments magnétiques localisés. Nous n'avons donc pas pu comparer nos résultats à l'expérience.

Structure de bandes

Nous avons d'abord calculé la structure de bandes de la surface (110) du fer. Il est en effet important de vérifier que notre modèle reproduit correctement la structure de bandes de surface et en particulier les états de surfaces et les états résonnants. Les résultats de ce calcul sont représentés figure 2.7. On peut voir que la position et la taille des pseudo-gaps dans la structure de bandes diffèrent pour les spins up et down. Le long des directions $\bar{\Gamma}\bar{S}$ et $\bar{S}\bar{H}$ les pseudo-gaps sont plus grands dans la structure de bandes de spin minoritaire que dans celle de spin majoritaire. Il y a donc plus d'états de surface de spin $\uparrow$ que d'états de surface de spin $\downarrow$. Ceci est mis en évidence par la présence d'un état de surface très étroit, proche du niveau de Fermi, dans la structure de bandes de spin minoritaire (indiqué par une flèche dans la figure 2.7) qui disparaît dans la structure de bandes de spin majoritaire. Ces résultats sont en très bon accord avec les calculs *ab initio* de Heinze et Blügel [82].

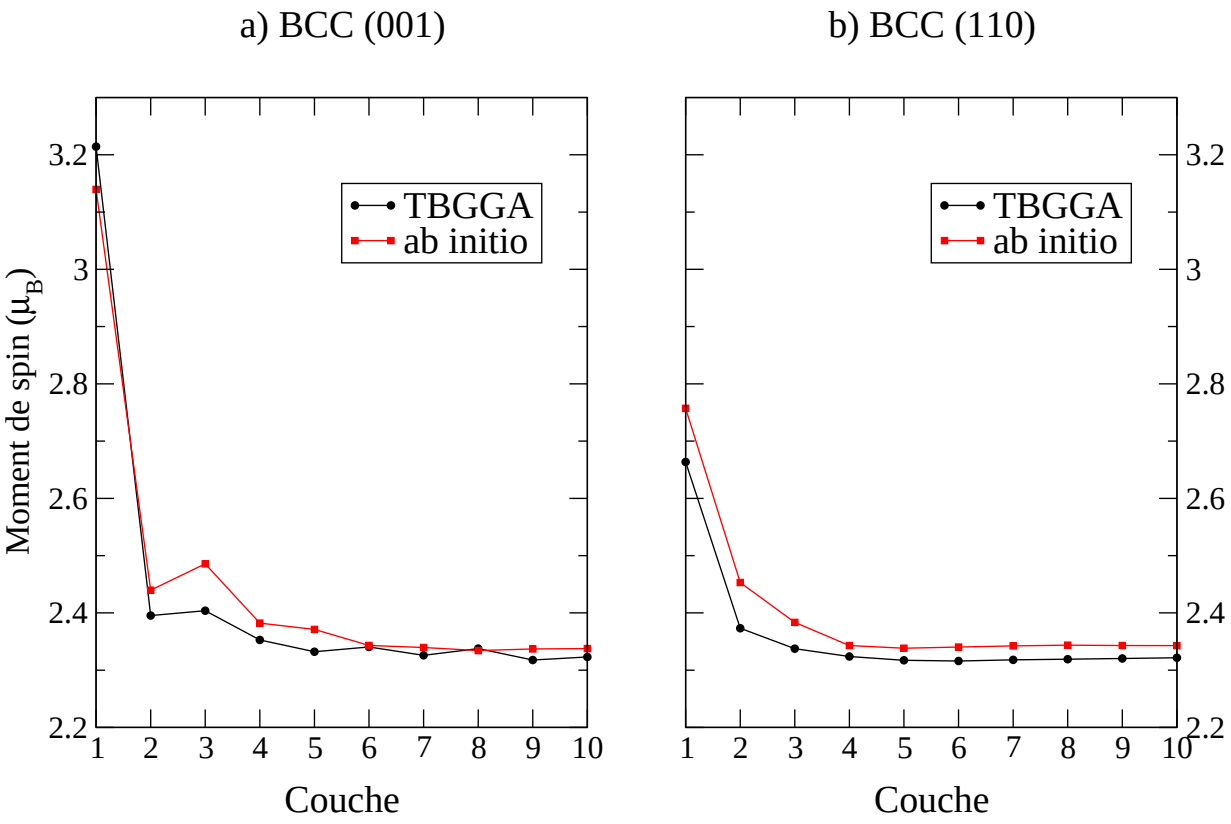


Fig. 2.8: Moment magnétique en fonction de la couche (1 =couche de surface, 10 =couche centrale). Comparaison des calculs TBGGA et PWscf.

On remarque notamment que les états de surface, dont la position est très dépendante de l'autocohérence sur la charge et le moment magnétique, sont correctement reproduits. Notre modèle fournit donc une bonne description de la structure de bandes et des états de surface.

Moment de spin

Les calculs de moment de spin réalisés (voir figure 2.8) révèlent un renforcement du magnétisme au niveau de la surface. Dans le cas de la surface BCC (001), ce renforcement est de l'ordre de 25%. Dans le cas de la surface BCC (110), il est de l'ordre de 14%. Ce phénomène avait déjà été observé dans diverses publications traitant du magnétisme de surface [77, 78, 80] avec des valeurs calculées assez proches des nôtres (32% pour la surface (001) et 14.2% pour la surface (110) [80]).

L'augmentation du moment magnétique est liée à la baisse du nombre de voisins au niveau de la surface (cf. critère de Stoner, section 1.2.1). Le renforcement est différent pour les deux types de surface car le nombre de liaisons coupées dans les deux cas est différent. Dans le cas de la surface (001), moins compacte, un atome de surface perd 4 premiers voisins. Dans le cas de la surface (110), plus compacte, un atome de surface n'en perd que

deux. Le moment magnétique est donc plus fort dans la surface (001), moins compacte.

Les courbes de moment en fonction de la couche comportent de petites oscillations appelées oscillations de Friedel. Ces oscillations sont caractéristiques des perturbations des systèmes homogènes (ici un cristal perturbé par la présence d'une surface libre). A partir d'une dizaine de couches sous la surface, le moment de spin retrouve sa valeur de volume.

2.2.3 Fil monoatomique

Le modèle de liaisons fortes utilisé reproduit donc bien le comportement magnétique du fer en volume et en surface. Comme nous souhaitons par la suite utiliser ce code pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques de nanostructures, nous avons étudié la plus simple des nanostructures : le fil monoatomique. Bien que l'étude d'une chaîne linéaire non supportée puisse sembler purement académique, elle est intéressante pour les raisons suivantes :

- Sa structure de bandes peut être calculée analytiquement en liaisons fortes, ce qui facilite la compréhension théorique et l'identification du caractère des différentes bandes obtenues *ab initio*.
- Le fil monoatomique permet d'étudier simplement l'effet d'une forte réduction de la dimensionnalité sur les propriétés des matériaux, ce qui peut être utile à la compréhension des nanostructures.
- Enfin, dans certaines expériences de jonction à cassure, on observe l'apparition d'un fil monoatomique de plusieurs atomes (Au [22], Pt [22]). L'étude des fils monoatomiques n'est donc pas totalement découplée de l'expérience. Malheureusement, aucun fil n'a été observé dans les jonctions à cassure de fer étudiées au cours de cette thèse.

Fil non magnétique

Les structures de bandes du fil de fer non-magnétique et sans spin-orbite obtenues avec les paramètres TBLDA et *ab initio* avec le code PWscf sont montrées figure 2.9 pour une distance inter-atomique de 2.27Å(distance d'équilibre obtenue avec PWscf). On voit que, excepté pour les bandes au dessus du niveau de Fermi, il existe un bon accord entre les résultats liaisons fortes et *ab initio*. Ceci est très satisfaisant étant donné que les paramètres TBLDA sont issus de calculs en volume. Ces paramètres ont donc une très bonne transferabilité. Les paramètres TBGGA quant à eux ne décrivent pas correctement la structure de bandes du fil à la distance interatomique considérée. A cette distance inter-atomique le niveau s est surestimé et modifie complètement la structure de bandes. La loi d'extrapolation des niveaux en fonction de l'environnement (formule 1.18) ne fonctionne pas correctement dans ce cas. Par la suite nous considérerons donc exclusivement les paramètres TBLDA qui fournissent de meilleurs niveaux intra-atomiques dans le cas du fil monoatomique.

En liaisons fortes, on peut facilement identifier le caractère des différentes bandes. Si le fil est orienté selon l'axe z, la matrice des intégrales de saut se réduit à la matrice des intégrales de saut de Slater-Koster (cf. section 1.1.1). En regroupant les orbitales judicieusement, on voit alors apparaître dans la matrice des intégrales de saut de trois types de bandes

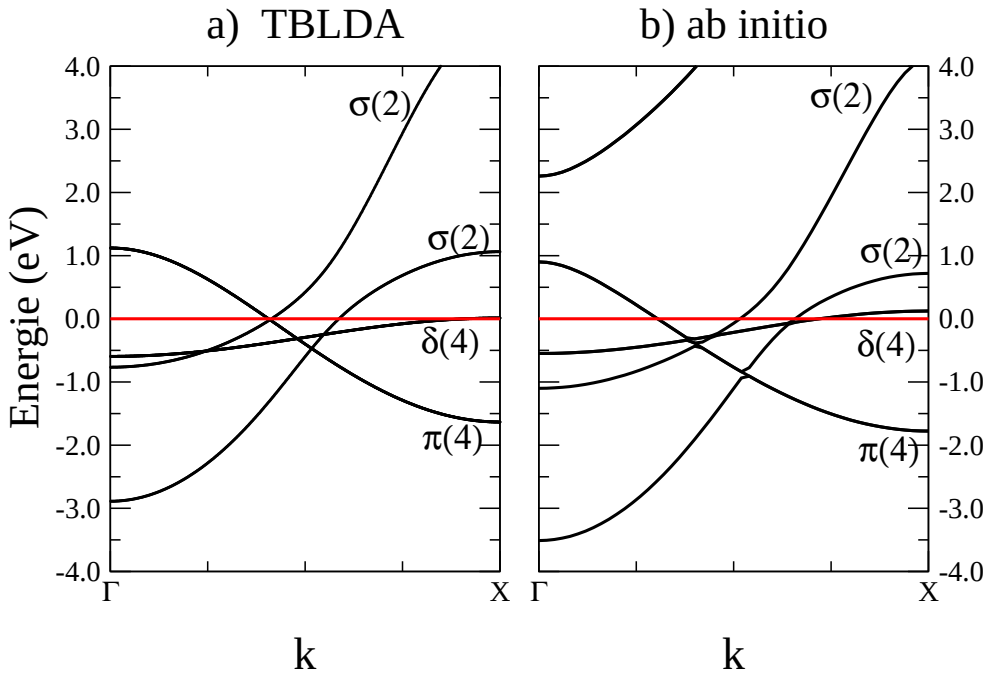


Fig. 2.9: Structure de bandes du fil monoatomique de fer non magnétique. Comparaison des calculs liaisons fortes (TBLDA) et *ab initio* (PWscf).

totalement découplées correspondant aux trois types de liaisons possibles dans une base *spd* (σ, π et δ : voir figure 1.2) :

$$\beta = \left(\begin{array}{c|ccccccccc} & s & p_z & d_{z^2} & p_x & d_{xz} & p_y & d_{yz} & d_{xy} & d_{x^2-y^2} \\ \hline s & ss\sigma & sp\sigma & sd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_z & -sp\sigma & pp\sigma & pd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{z^2} & sd\sigma & -pd\sigma & dd\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_x & 0 & 0 & 0 & pp\pi & pd\pi & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{xz} & 0 & 0 & 0 & -pd\pi & dd\pi & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & pp\pi & pd\pi & 0 & 0 \\ d_{yz} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -pd\pi & dd\pi & 0 & 0 \\ d_{xy} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 \\ d_{x^2-y^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & dd\delta \end{array}\right) \tag{2.4}$$

A partir de cette matrice on voit clairement que la structure de bandes d'une chaîne monoatomique parfaite contient, en tenant compte de la dégénérescence liée au spin :

- six bandes de type σ deux fois dégénérées, issues du mélange des orbitales s,p_z et d_{z^2},
- huit bandes de type π quatre fois dégénérées, issues du mélange des orbitales p_x et d_{xz}, ou p_y et d_{yz},
- quatre bande de type δ quatre fois dégénérées, constituée d'états d_{xy} ou $d_{x^2-y^2}$ purs.

La bande δ est facilement identifiable. Il s'agit de la bande la plus plate. En effet, cette

bande est issue de la dispersion des orbitales d_{xy} (ou $d_{x^2-y^2}$) couplées par l'intégrale de saut $dd\delta$ qui est la plus faible des intégrales de Slater-Koster.

Dans le fer, les niveaux $4p$ ont une énergie bien plus élevée que les niveaux $3d$. Le mélange entre niveaux p et d est donc très faible. Les bandes π se séparent donc en une bande de basse énergie composée quasiment uniquement d'orbitales d (d_{xz} ou d_{yz}) et en une bande d'énergie plus élevée de caractère quasiment uniquement p (p_x ou p_y). Cette dernière bande est présente sur le calcul PWscf de la figure 2.9 mais est en dehors de la plage d'énergie considérée dans le calcul TBLDA. Le modèle liaisons fortes ne décrit donc pas correctement les bandes p. Néanmoins, comme la bande π de plus haute énergie est bien au dessus du niveau de Fermi et n'est donc pas occupée, cette erreur n'a pas d'influence sur l'état fondamental du système.

Les deux dernières bandes présentes sur la figure 2.9 sont des bandes de type σ. Une analyse plus précise de leur caractère révèle que la bande de plus basse énergie n'a pratiquement pas de caractère p. Le poids des orbitales s et d_{z^2} est presque le même au point Γ alors qu'il s'agit presque d'un état d pur au point X. La deuxième bande σ est un mélange d'orbitales s et d_{z^2} au point Γ et tend vers un état p_z pur lorsqu'on s'approche du point X. Une troisième bande σ de caractère fortement p_z existe en dehors de la plage d'énergie considérée.

Fil magnétique

L'introduction du magnétisme a pour effet de lever la dégénérescence de spin de chacune des bandes. Cette levée de dégénérescence est liée à l'apparition d'un moment de spin. Nous avons étudié l'influence de la distance inter-atomique sur le moment magnétique résultant.

Comme dans le cas du fer FCC FM, on observe l'apparition d'une transition bas spin (LS) / haut spin (HS). A faible distance inter-atomique, le fil est dans un état LS où les bandes down ne sont pas complètement remplies. Quand la distance inter-atomique augmente, le fil passe dans un états HS où le moment atteint sa valeur de saturation. L'accord entre les calculs TBLDA et PWscf est très satisfaisant. On observe notamment que la transition entre l'état LS et l'état HS intervient à la même distance inter-atomique pour les deux méthodes.

Un calcul d'énergie nous permet de trouver la distance inter-atomique d'équilibre du fil. Celle obtenue avec les paramètres TBLDA ($d = 2.15$Å) est légèrement inférieure à celle calculée avec PWscf ($d = 2.27$Å). Cela n'est pas étonnant puisque les calculs PWscf ont été réalisés dans l'approximation GGA. On a vu en effet que l'approximation LDA sous-estime en général les paramètres de maille d'équilibre par rapport à la GGA.

2.3 Couplage spin-orbite, anisotropie magnétique et moment orbital

Les calculs présentés dans la section précédente ne prenaient pas en compte le couplage spin-orbite. Il a pour effet de lever la dégénérescence de certaines bandes correspondant

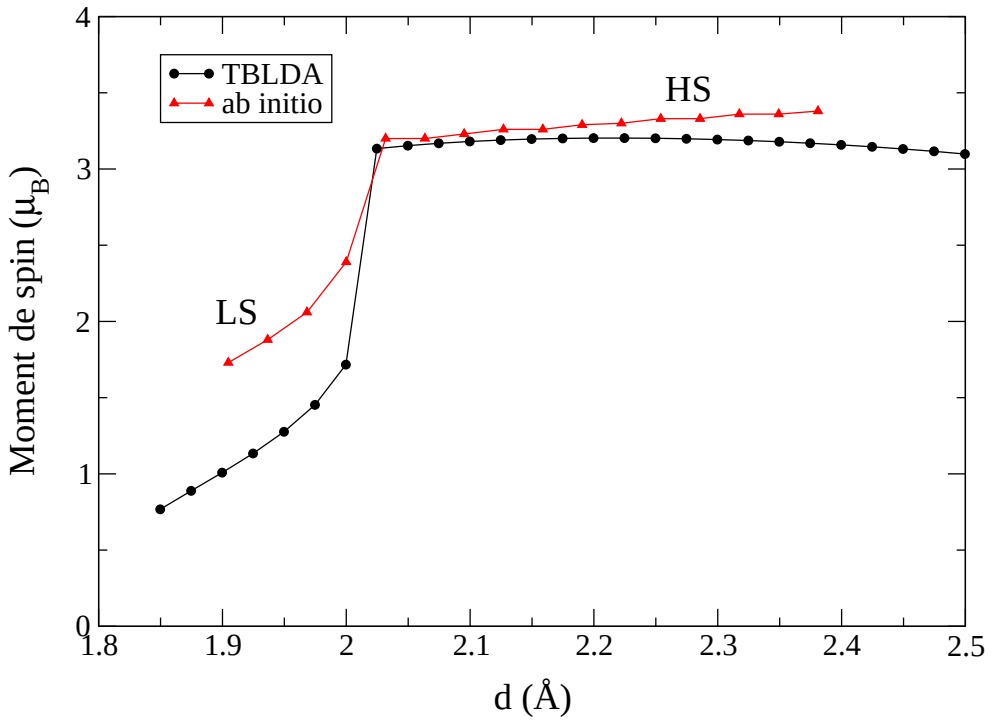


Fig. 2.10: Moment magnétique du fil monoatomique de fer en fonction de la distance interatomique d. Comparaison des calculs liaisons fortes (TBLDA, en noir) et *ab initio* (PWscf, en rouge).

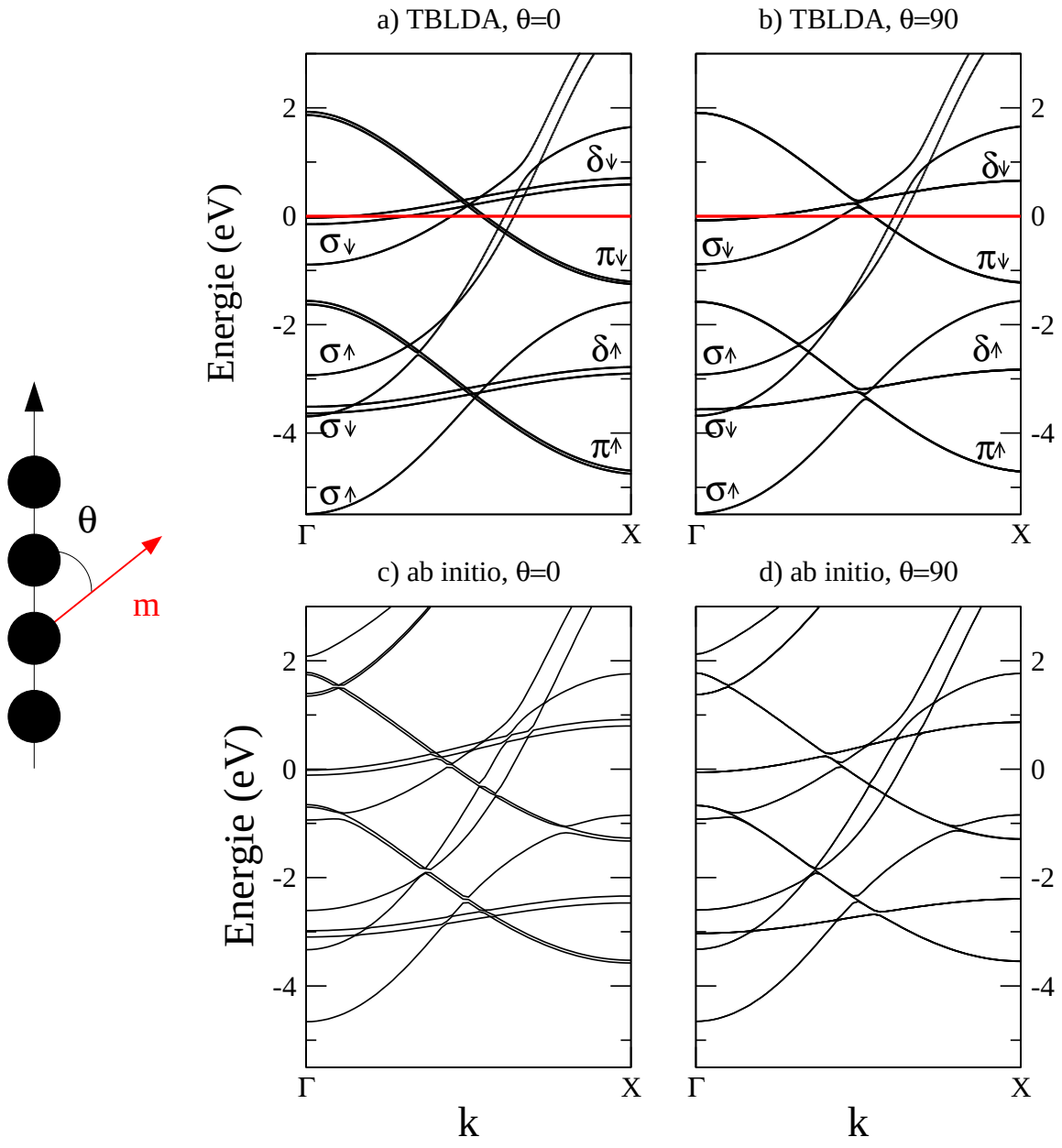


Fig. 2.11: Structure de bandes du fil monoatomique de fer magnétique avec un moment parallèle ($\theta = 0$) ou perpendiculaire ($\theta = 90$) au fil. Comparaison des calculs liaisons fortes (TBLDA) et *ab initio* (PWscf) prenant en compte le couplage spin-orbite.

à des états couplés par la matrice H_{so}. Deux types d'effets apparaissent selon le type de dégénérescence considéré :

- La bande est dégénérée pour toutes les valeurs de **k**. Par exemple, dans le cas du fil, la bande δ est la superposition des bandes pures d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Dans ce cas un élément de matrice non nul de H_{so} entre les états dégénérés entraînera un décalage des bandes.
- La dégénérescence est limitée à un vecteur **k** où deux bandes se croisent. Un élément de matrice non nul de H_{so} entre les états dégénérés entraînera alors l'ouverture d'un gap au point de croisement.

Ainsi, dans le cas du fer BCC NM, nous avons vu que le couplage spin-orbite entraîne, entre autres effets, un décalage des niveaux t_{2g} le long de la direction ΓH de la zone de Brillouin (voir figure 2.2).

Dans le cas du fil, le caractère de chacune des bandes est facilement identifiable. On peut alors prédire les levées de dégénérescence à partir de la structure de la matrice H_{so} dans la base d'orbitales d (cf. annexe C). En effet, d'après la théorie de perturbation d'un niveau dégénéré [56], deux états propres dégénérés $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ de l'hamiltonien non perturbé, couplés sous l'effet de la perturbation $\hat{W}$ par l'élément de matrice $\delta = \langle\alpha|\hat{W}|\beta\rangle$, se scindent en deux états perturbés d'énergie, au premier ordre,

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= E^{(0)} + \sqrt{\delta\delta^*} \\ E_2^{(1)} &= E^{(0)} - \sqrt{\delta\delta^*} \end{aligned} \tag{2.5}$$

(si par ailleurs $\langle\alpha|\hat{W}|\alpha\rangle = \langle\beta|\hat{W}|\beta\rangle = 0$).

Dans le cas non magnétique, la structure de bandes ne dépend pas de la direction de l'aimantation. On peut donc considérer uniquement la matrice H_{so} pour $\theta = 0$ et $\phi = 0$. Cette matrice couple les orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ de même spin par un élément de matrice $i\xi$. Par conséquent, la bande δ se dédouble avec un décalage de 2ξ. Le même type d'argument s'applique à la bande π de plus basse énergie (si on néglige son caractère p), avec un élément de matrice de $\xi/2$ qui entraîne une levée de dégénérescence de ξ. Aucun effet n'est attendu pour les bandes σ, puisque qu'aucun élément de matrice ne couple les états d_{z^2} de spins opposés. Enfin, dans la structure de bandes non perturbée (figure 2.9), on observe deux points de croisement entre des bandes σ et δ. Leur dégénérescence n'est pas levée puiqu'aucun élément de matrice de H_{so} ne les couple. En revanche, les autres points de croisement (entre bandes σ et π, ou π et δ) sont évités sous l'effet du couplage spin-orbite.

Dans le cas du fil magnétique, la structure de bandes dépend de la direction du moment de spin quand le couplage spin-orbite est pris en compte. Elle est indépendante de ϕ pour des raisons de symétrie, mais elle dépend de l'angle polaire θ. C'est une conséquence de la levée de dégénérescence de spin dans l'état magnétique non perturbé. En effet, quand le moment est perpendiculaire au fil ($\theta = \pi/2$), la matrice H_{so} couple les états d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ de spin opposé (voir annexe C). La levée de dégénérescence de 2ξ devient alors négligeable devant le décalage des bandes up et down dû au magnétisme. Quand le moment est le long du fil ($\theta = 0$), la matrice H_{so} couple les états δ de même spin et on observe le même effet que dans le cas non magnétique. Il en va de même pour la bande π de plus basse énergie (le

décalage de ξ disparaît quand $\theta = \pi/2$). Un effet similaire existe au niveau des croisements de bandes. Le nombre d'ouvertures de gap dans le cas $\theta = 0$ est réduit puisque pour les bandes de symétries différentes, seules les bandes de spins opposés sont alors couplées. Au contraire, quand $\theta = \pi/2$, des états de symétrie différente mais de même spin sont couplés et on s'attend à avoir un nombre de croisements évités plus important que dans le cas $\theta = 0$.

Nous avons calculé la structure de bandes du fil magnétique, pour un moment de spin parallèle ou perpendiculaire au fil, avec les paramètres TBLDA (figure 2.11). Dans ce calcul, le couplage spin-orbite est traité complètement en ajoutant la matrice H_{so} à l'hamiltonien diagonalisé (voir section 1.2.4). Les résultats sont en parfait accord avec les prédiction de la théorie des perturbations : un splitting de 2ξ (et ξ) des bandes δ (et π) apparaît quand $\theta = 0$. Notons que pour un angle θ compris entre 0 et $\pi/2$, le splitting des bandes δ (et π) varie continûment de 2ξ (et ξ) à 0. Les structures obtenues sont en bon accord avec les calculs *ab initio* (PWscf).

2.3.1 Anisotropie magnétique

Le terme de couplage spin-orbite couple le moment de spin à la structure de bandes du système. L'énergie totale dépend alors de la direction de l'aimantation et le moment s'aligne selon certains axes préférentiels. L'énergie d'anisotropie magnétique correspond à la variation d'énergie totale quand la direction du moment de spin passe d'un axe facile (énergétiquement plus favorable) à un axe difficile (énergétiquement moins favorable).

Ici aussi, le traitement perturbatif apporte de nombreuses informations et permet d'expliquer les résultats obtenus par un traitement complet du couplage spin-orbite. (voir annexe D). On montre ainsi que la perturbation de l'énergie totale par le couplage spin-orbite est nulle à l'ordre 1 et à l'ordre 3 en ξ. Dans un cristal cubique, le terme d'ordre 2 en ξ est isotrope. L'énergie d'anisotropie est alors d'ordre 4 et est donc très faible (de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6}$eV par atome pour fer, cobalt et nickel). Son calcul est très difficile puisque sa valeur se trouve à la limite de précision des méthodes de calcul de structure électronique. Des calculs *ab initio* de Trygg *et al.* [83] ont néanmoins permis d'établir qu'elle était de l'ordre de 0.5 µeV, avec un axe facile selon la direction (001) du cristal, en accord avec l'expérience.

En surface, l'énergie d'anisotropie est d'ordre 2 en ξ. On peut montrer par un traitement perturbatif (voir annexe D) que la dépendance angulaire de ce terme est une forme quadratique des cosinus directeurs du moment de spin $(\sin(\theta)\cos(\phi), \sin(\theta)\sin(\phi), \cos(\theta))$ respectant la symétrie de la surface. Ainsi pour une surface BCC (001), la dépendance angulaire du terme d'ordre 2 est de la forme :

$$\Delta E^{(2)}(\theta, \phi) - \Delta E^{(2)}(0, 0) = K_1^{(001)} \sin(\theta)^2 \tag{2.6}$$

Pour une surface BCC (110) elle est de la forme :

$$E(\theta, \phi) - E(0, 0) = K_1^{(110)} \sin(\theta)^2 + K_2^{(110)} \sin(\theta)^2 \cos(\phi) \tag{2.7}$$

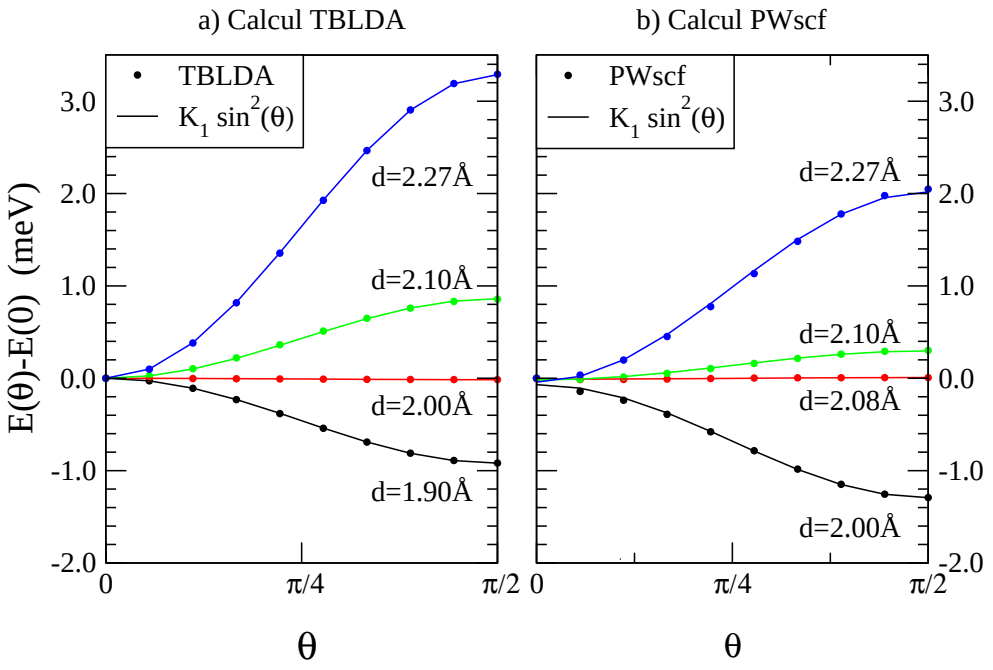


Fig. 2.12: Energie d'anisotropie du fil monoatomique de fer en fonction de la direction du moment de spin (θ). Comparaison des calculs liaisons fortes (TBLDA) et *ab initio* (PWscf).

Les calculs que nous avons effectués [84] montrent que l'axe de facile aimantation est hors du plan pour les deux types de surface. Ce résultat est en accord avec les diverses publications théoriques sur le sujet, qu'il s'agisse de calculs perturbatifs [85] ou de calculs *ab initio* avec un traitement complet du spin-orbite [86, 87]. Les constantes d'anisotropie sont très faibles, et comme dans le cas du volume leur détermination est hors de portée de la précision de notre modèle [84].

Dans le fil monoatomique, l'énergie d'anisotropie est plus grand d'un ordre de grandeur (10^{-3} eV). Par symétrie, la dépendance angulaire de l'énergie d'anisotropie, à l'ordre 2 en perturbation, ne dépend que de l'angle θ et est de la forme :

$$\Delta E^{(2)}(\theta,\phi) - \Delta E^{(2)}(0,0) = K_1 \sin(\theta)^2. \tag{2.8}$$

Les calculs liaisons fortes (figure 2.12, courbe de gauche) montrent qu'à l'équilibre (d = 2.27 Å), la constante d'anisotropie est de 3.25 meV. L'axe de facile aimantation est alors le long du fil. Les courbes obtenues suivent bien la forme prédite en perturbation (formule 2.8). La comparaison avec les calculs PWscf (figure 2.12, courbe de droite) révèle un accord correct entre les deux méthodes.

Le signe de la constante d'anisotropie et donc la direction de l'axe facile d'aimantation varie avec la distance inter-atomique dans le fil. A l'équilibre (d = 2.27 Å), l'axe de facile aimantation est le long du fil ; quand la distance inter-atomique est inférieure à 2 Å, l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au fil. Des calculs de Dorantes-Davila et Pastor [88]

ont déjà mis en évidence ce changement d'axe de facile aimantation dans des fils de métaux de transition déposés sur une couche mince. Une comparaison avec la courbe de moment (figure 2.10) semble montrer que cette transition est étroitement liée à la transition haut spin / bas spin puisque les deux transitions adviennent à la même distance inter-atomique.

On peut comprendre le lien entre le changement d'axe de facile aimantation et la transition HS/LS à partir des calculs en perturbation de l'énergie d'anisotropie magnétique (voir annexe D). Ces calculs montrent que la constante d'anisotropie K_1 est une somme d'intégrales directement liées à la structure de bandes et à son remplissage. La direction de l'axe de facile aimantation est donc étroitement liée à la structure de bandes et au remplissage des niveaux d, qui sont les seuls niveaux modifiés par le spin-orbite dans notre modèle.

Lors de la transition HS/LS, le moment varie brutalement. Il en va donc de même pour la structure de bandes et le remplissage des électrons d, qui sont responsables du magnétisme (figure 2.13 a et b). Cela entraîne un changement de signe de la constante d'anisotropie pour la même distance inter-atomique que la transition HS/LS (figure 2.13 c et d).

2.3.2 Moment orbital

Le couplage spin-orbite lève le blocage du moment orbital dans notre modèle. On peut alors le calculer en suivant la méthode décrite section 1.2.5.

En volume, il est négligeable devant le moment de spin. Pour des raisons de symétrie, il est isotrope au première ordre. Avec les paramètres TBGGA, on trouve un moment orbital $m_l = 0.066\mu_B$ pour le fer BCC, en deçà de la valeur expérimentale ($m_l = 0.08 - 0.09\mu_B$ [89]).

Quand on baisse la dimensionnalité du système, le moment orbital subit le même effet que le moment de spin. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 2.14, le moment orbital augmente à la surface d'un cristal de fer BCC. Par exemple, dans le cas d'un empilement de 15 couches (001) de fer BCC, on passe d'un moment orbital de $0.066\mu_B$ sur la couche centrale à un moment orbital de $0.127\mu_B$ en surface. Cette valeur est en excellent accord avec les travaux de Eriksson et al. [79] dont les calculs LSDA ont révélé un moment orbital de $0.12\mu_B$ à la surface d'un empilement de 7 couches (001). On observe comme dans le cas du moment de spin que l'augmentation du moment orbital est plus importante pour la surface la moins compacte (001). En revanche, il tend plus rapidement vers sa valeur de volume (à partir de la troisième couche). De plus, à cause de la brisure de symétrie en surface, le moment orbital n'est plus isotrope. Sa valeur absolue et sa direction dépendent de la direction du moment de spin. On a tracé figure 2.14 la composante du moment orbital selon la direction de l'aimantation ($\langle \hat{L}_{z''} \rangle$) quand elle est perpendiculaire ($\theta = 0$) ou parallèle ($\theta = \pi/2$) à la surface. Ce calcul révèle une forte anisotropie du moment orbital notamment pour la surface (001). Sa dépendance en ϕ reste négligeable. Quand on s'enfonce dans le volume, on retrouve très rapidement un moment orbital isotrope.

Nous avons enfin calculé le moment orbital dans un fil monoatomique à l'équilibre ($d = 2.27$Å) quand la direction du moment de spin passe de $\theta = 0$ à $\theta = \pi/2$. Pour des raisons de symétrie, il ne dépend pas de l'angle ϕ. Les résultats sont reportés sur la figure

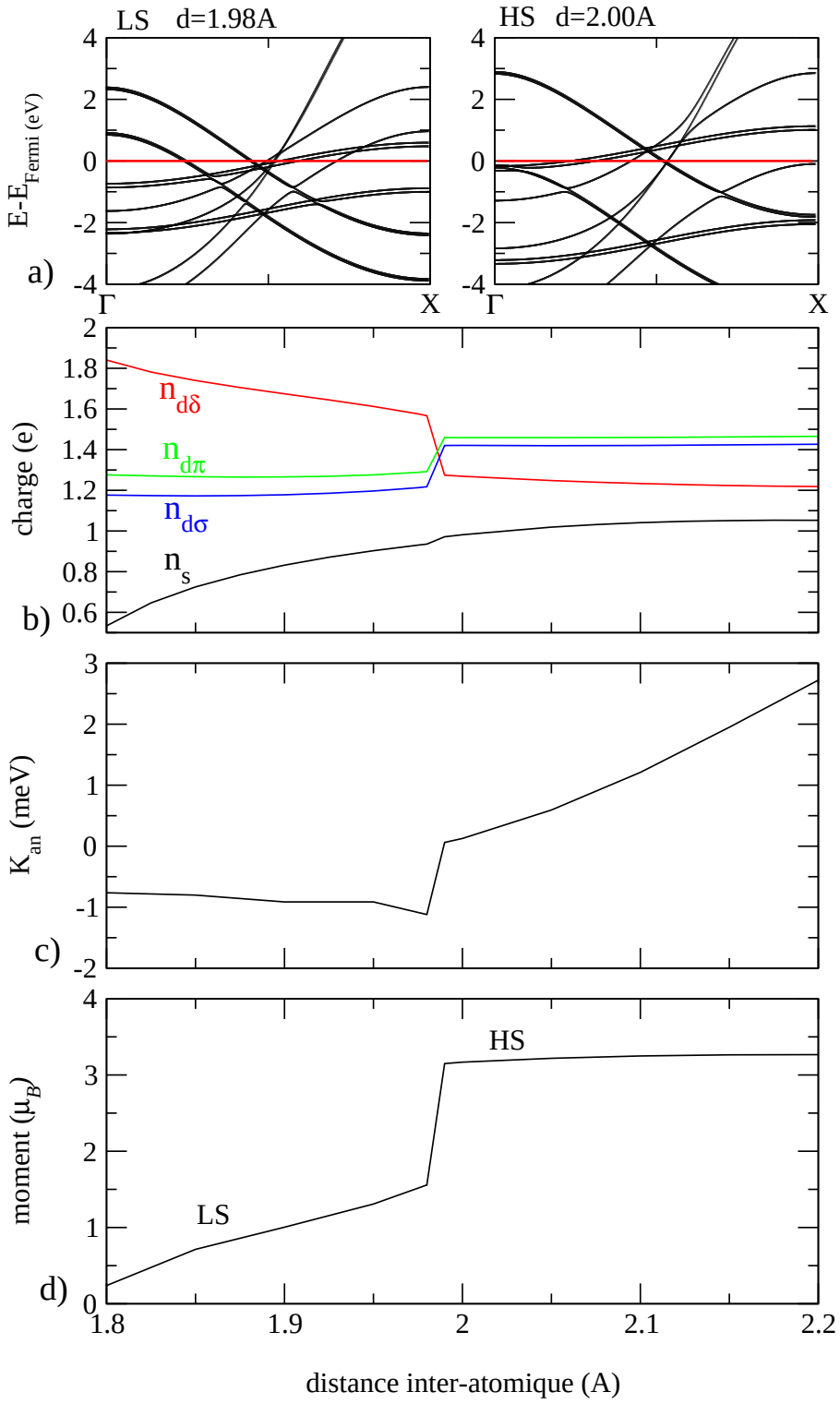


Fig. 2.13: Etude de la transition LS/HS dans le fil monoatomique de fer. a) Structure de bandes avant et après la transition. b) Remplissage des différentes bandes s et d en fonction de la distance inter-atomique. c) Constante d'anisotropie en fonction de la distance inter-atomique. d) Moment magnétique en fonction de la distance inter-atomique. Calcul TBLDA avec couplage spin-orbite.

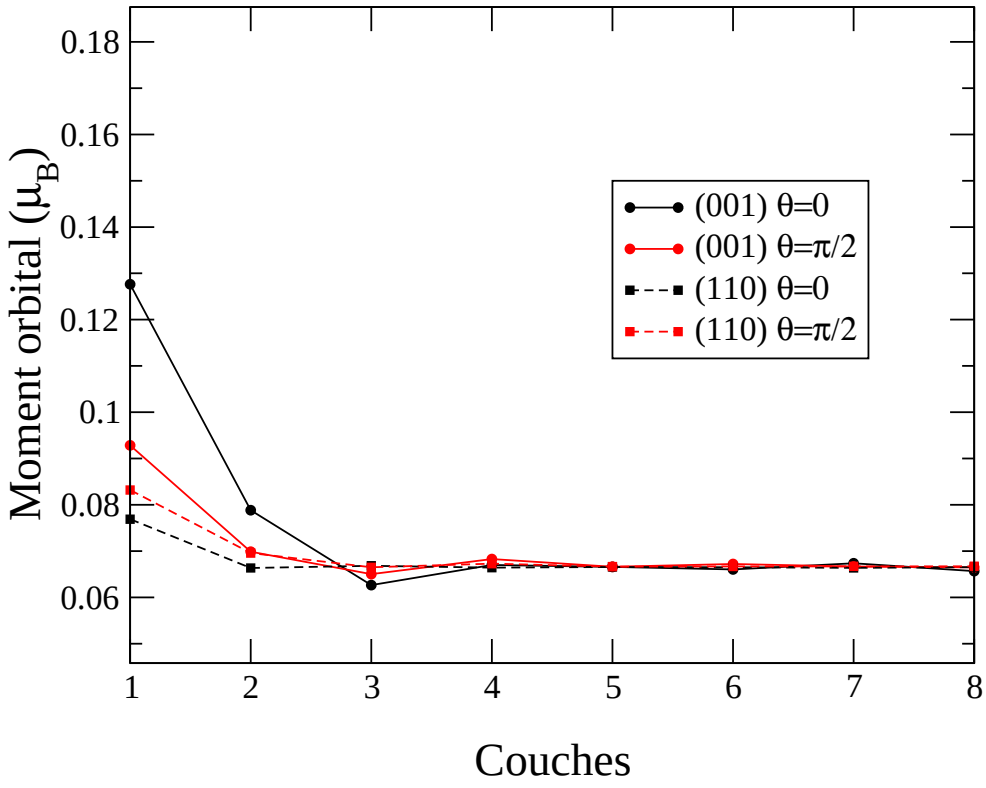


Fig. 2.14: Moment orbital à la surface du fer en fonction de la couche (1 =surface, 8 =couche centrale). Calculs réalisés pour une surface BCC (001) (trait plein) et une surface BCC (110) (pointillé) et pour une direction de l'aimantation dans le plan de la surface (en noir) ou normal au plan de la surface (en rouge). Calcul TBLDA.

2.15. On observe que le moment orbital subit une augmentation bien plus importante qu'en surface. Il atteint ainsi la valeur de $0.42\mu_B$ quand le moment de spin est le long du fil. Son anisotropie est elle aussi fortement renforcée : $m_l(\theta = \pi/2) - m_l(\theta = 0) = -0.22\mu_B$. On a choisi de tracer sur la figure 2.15 la variation des composantes de $\mathbf{m_l}$ selon les axes x'' et z'' définis par la direction du moment de spin. Leur dépendance en θ peut facilement être obtenue par un traitement perturbatif du couplage spin-orbite. Au premier ordre en ξ, on montre qu'elles sont de la forme (cf. annexe D) :

$$\begin{aligned} \langle \hat{L}_{x''} \rangle &= K_{1x''} \sin(2\theta) \\ \langle \hat{L}_{z''} \rangle &= K_{0z''} + K_{1z''} \sin(\theta)^2. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Nos résultats montrent qu'effectivement, les composantes selon x'' et z'' du moment orbital suivent ces lois, avec notamment une valeur de $K_{1x''}$ négative. Ainsi, dans les cas où le

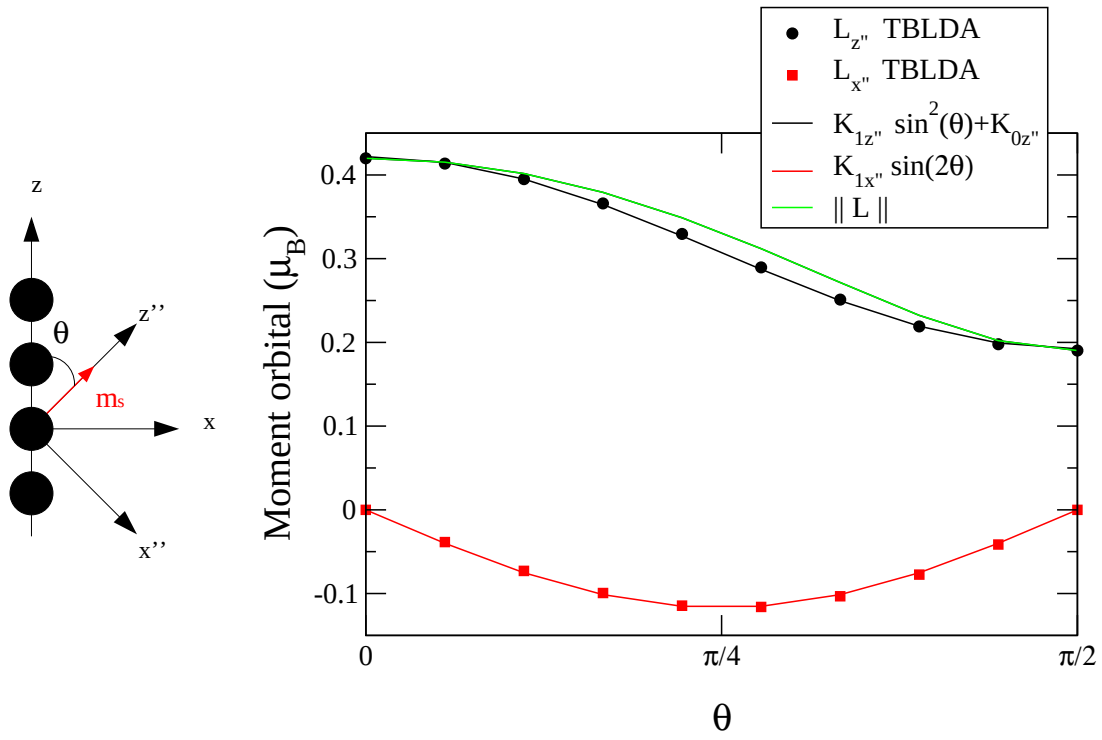


Fig. 2.15: Moment orbital du fil monoatomique de fer en fonction de la direction du moment de spin (θ). On a représenté la projection du moment orbital selon la direction du moment de spin (z") (en noir) et selon une direction perpendiculaire (x") (en rouge). Calcul TBLDA.

moment de spin est parallèle ($\theta = 0$) ou perpendiculaire ($\theta = \pi/2$) au fil, le moment orbital est parallèle au moment de spin ($\langle \hat{L}_{x''} \rangle = 0$). Pour les autres valeurs de θ, le moment orbital a tendance à s'écarter de la direction du moment de spin et à s'approcher de la direction du fil ($\langle \hat{L}_{x''} \rangle < 0$).

2.3.3 Lien entre énergie d'anisotropie magnétique et anisotropie du moment orbital

Le traitement perturbatif du couplage spin-orbite révèle l'existence, sous certaines conditions, d'un lien de proportionnalité entre le moment orbital et l'énergie d'anisotropie magnétique [90, 91] (cf. annexe D) :

$$\Delta E^{(2)}(\theta,\phi) - \Delta^{(2)}E(0,0) = -\frac{\xi}{4}(\langle \hat{L}_{z''}(\theta,\phi)\rangle - \langle \hat{L}_{z''}(\theta,\phi)\rangle). \tag{2.10}$$

Cette relation est valable quand le décalage d'échange des bandes up et down est grand devant la largeur des bandes d et quand la bande d de spin up est complètement remplie.

Dans le fil à l'équilibre, on a calculé une anisotropie énergétique de 3.3 meV (voir figure 2.12) et une anisotropie du moment orbital de (voir figure 2.15). Le rapport entre ces deux quantités est égal à -0.15 meV. La formule 2.10 est donc parfaitement respectée ($-\xi/4 = -0.06/4 = -0.15$ meV). On pouvait s'y attendre puisque la polarisation de spin est élevée et les bandes d de spin up sont complètement saturées (cf. structure de bandes, fig. 2.11).

A des distances inter-atomiques plus faibles, quand on passe dans l'état bas spin, les conditions requises ne sont plus vérifiées et la formule 2.10 ne fonctionne plus. On remarque entre autre que le changement de signe de la constante d'anisotropie observé à la transition HS/LS ne s'accompagne pas d'un changement de signe de l'anisotropie du moment orbital.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnétiques du fer en fonction de la dimensionnalité du système à l'aide du modèle TBStoner présenté au chapitre 1. La comparaison avec des calculs *ab initio* a prouvé que ce modèle décrivait parfaitement le magnétisme de spin du fer et qu'il reproduisait les propriétés d'anisotropie magnétique et de magnétisme orbital calculées en LSDA. Ce chapitre a par ailleurs permis de mettre à jour les effets de la nanostructuration du fer sur ses propriétés magnétiques (augmentation du moment et de l'anisotropie).

CHAPITRE 3

Les effets de polarisation orbitale

Dans ce chapitre, nous montrons que le modèle de Stoner n'est pas suffisant pour décrire des systèmes magnétiques de basse dimensionalité et qu'il est nécessaire de réaliser un traitement plus complet des interactions inter-électroniques pour décrire les effets de polarisation orbitale qui y apparaissent. Après avoir posé le problème, nous montrons comment un traitement Hartree-Fock permet d'obtenir une bonne description des interactions électroniques intra-atomiques, puis nous appliquons cette méthode à l'étude du fer dans des systèmes de différentes dimensionnalités.

3.1 La polarisation orbitale

3.1.1 Le moment orbital dans les modèles standards

Dans les modèles standards utilisés pour décrire le magnétisme à partir de la structure de bandes (DFT dans l'approximation de la densité de spin localisée (LSDA), ou modèle TBStoner présenté au chapitre précédent), l'interaction Coulombienne inter-électronique au sein d'un atome est moyennée sur les différentes orbitales. Les différents niveaux d'une même sous-couche sont mal reproduits, ce qui entraîne une mauvaise répartition des électrons entre les orbitales atomiques de nombres quantiques magnétiques m_l opposés. Les moments orbitaux calculés sont alors trop petits comparés à l'expérience [83, 92]. Ces méthodes restent néanmoins correctes lorsqu'on décrit des métaux de transition en volume où les électrons sont délocalisés et où le moment orbital est bloqué.

Dans les nano-objets où dimensionnalité et coordinence sont réduites, l'influence de l'interaction Coulombienne intra-atomique devient importante. On s'attend alors à voir une augmentation du moment orbital qui tend vers sa valeur atomique. Cet effet a été observé

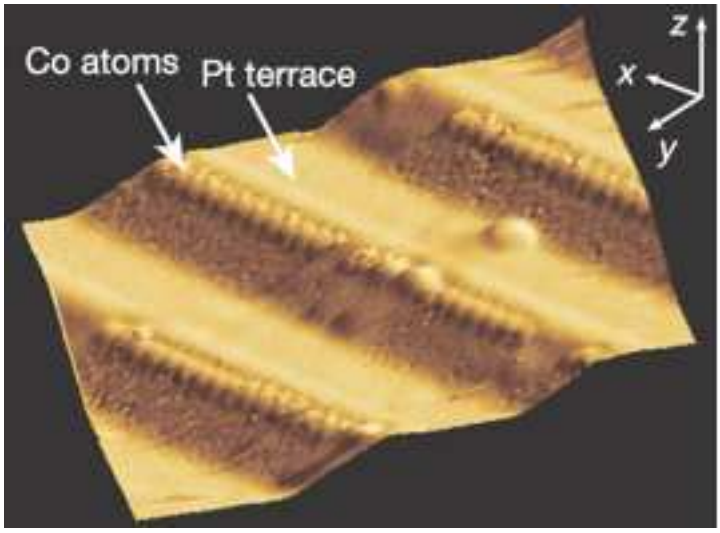


Fig. 3.1: Fils monoatomiques de cobalt sur une surface de platine. Le moment orbital mesuré dans ces chaînes est bien supérieur au moment orbital de volume. Source : Gambardella et al. [35].

expérimentalement par Gambardella *et al.* dans des nanostructures de cobalt déposées sur du platine. Des moments orbitaux de $0.68\mu_B$ par atome ont été mesurés dans des chaînes d'atomes de cobalt déposés sur les marches d'une surface (997) de platine (figure 3.1)[35] et des moment orbitaux allant jusqu'à $1.1\mu_B$ ont été mesurés sur des nanoparticules de cobalt déposées sur des surface (111) de platine [36]. Les modèles standards ne peuvent décrire quantitativement ce phénomène de polarisation orbitale. Des calculs *ab initio* réalisés dans l'approximation LSDA sur un système équivalent fournissent un moment orbital d'un ordre de grandeur inférieur ($0.14\mu_B$) [93] à l'expérience.

Le modèle TBStoner ne décrit donc pas correctement le magnétisme orbital des systèmes de basse dimensionalité. Or, dans les jonctions à cassures de fer que nous souhaitons étudier, les atomes au niveau du contact atomique ont une coordinence très réduite. et on s'attend à y observer un phénomène de polarisation orbitale. Si l'on veut avoir une bonne description du magnétisme de ce type de système, il est alors nécessaire d'avoir un modèle d'interaction inter-électronique, plus élaboré que le modèle de Stoner, prenant en compte la dépendance orbitale de l'interaction Coulombienne.

3.1.2 Limite atomique et règles de Hund

Pour comprendre le lien entre l'interaction Coulombienne intra-atomique et le moment orbital, il est intéressant de se placer dans le cas d'un atome isolé. La répartition des électrons dans les différentes orbitales de la sous couche de valence est alors donnée par le principe de Pauli et par les trois règles de Hund. Un état est décrit par les trois nombres quantiques S,L et J, indiquant qu'il est un état propre des opérateurs de moments totaux

$4s^2$ $3d^6$

m_l	0
m_s	↑↓

m_l	+2	+1	0	-1	-2
m_s	↑↓	↑	↑	↑	↑

Fig. 3.2: Répartition des électrons dans les différentes orbitales de valence d'un atome de fer à l'état fondamental, selon les règles de Hund.

$\boldsymbol{\mathcal{S}}^2$, $\boldsymbol{\mathcal{L}}^2$ et $\boldsymbol{\mathcal{J}}^2 = (\boldsymbol{\mathcal{L}} + \boldsymbol{\mathcal{S}})^2$ avec les valeurs propres $S(S+1)$, $L(L+1)$ et $J(J+1)$, respectivement. Les valeurs de S, L et J correspondant à l'état de plus basse énergie sont fournis par les règles de Hund :

Règle 1 Pour une configuration électronique donnée, l'état le plus stable est celui de spin S maximal.

Règle 2 Pour un S donné, l'état le plus stable est celui de moment orbital L maximal.

Règle 3 Pour S et L donné, l'état de plus basse énergie est celui :
- de plus petit moment angulaire total J dans le cas d'une sous couche moins que demi remplie ($J = |L - S|$),
- de J maximal dans le cas d'une sous couche plus que demi remplie ($J = L + S$).

Ces règles empiriques fournissent en général la configuration qui minimise l'interaction de Coulomb entre les électrons. Ainsi, pour le fer, de configuration électronique $4s^2 3d^6$, l'état stable est l'état de moment de spin $S = 2$, de moment orbital $L = 2$ et de moment angulaire total $J = 4$ (voir figure 3.2). Cette état correspond au terme spectral ${}^{2S+1}L_J = {}^5D_4$.

Dans le modèle TBStoner présenté au chapitre précédent, le potentiel de Stoner assure la satisfaction de la première règle et le couplage spin orbite celle de la troisième, mais rien ne favorise la deuxième règle de Hund. Le modèle TBStoner ne décrit pas correctement le moment orbital dans un atome seul et donc par extension dans les systèmes de basse dimensionnalité où l'on tend vers la limite atomique.

3.2 L'approximation de Hartree-Fock

3.2.1 Formulation

Pour décrire correctement la répartition des électrons dans les orbitales de valence, il est nécessaire d'avoir une bonne description de l'interaction Coulombienne intra-atomique responsable des règles de Hund dans le cas de l'atome isolé. Pour cela, on décide de prendre en compte dans notre modèle les termes intra-atomiques issus du découplage Hartree-Fock de l'opérateur à deux corps d'interaction Coulombienne. Cette approche est similaire aux modèles *ab initio* LSDA+U [94].

Notons que l'interaction Coulombienne contient aussi des termes inter-atomiques. Sous l'effet de cette interaction entre électrons sur des atomes différents, on observe par exemple

dans les métaux de transition que les bandes d de spin minoritaires sont plus larges que les bandes de spin majoritaires [95]. Dans notre modèle, on se contente de décrire la partie intra-atomique de l'interaction Coulombienne qui entraîne uniquement une renormalisation des différents termes intra-atomiques inter-orbitaux. Une bonne description de ces termes suffit en général pour obtenir des niveaux électroniques corrects et une bonne répartition des électrons entre les différentes orbitales. Par ailleurs, on ne considère que l'interaction Coulombienne entre les électrons d, qui sont les plus localisés et qui sont les principaux responsables du magnétisme dans les métaux de transition.

Le découplage Hartree-Fock

En unités atomiques, l'interaction Coulombienne entre deux électrons est donnée par

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{3.1}$$

On se place sur un atome dans la base de spin-orbitales d $\phi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r})$ ($\lambda = d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$, ou d_{z^2}). En seconde quantification, l'opérateur d'interaction Coulombienne s'écrit alors

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda\mu\nu\eta,\\ \sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}} U^{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}_{\lambda\mu\nu\eta} c^\dagger_{\lambda\sigma} c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\eta\sigma'''} c_{\nu\sigma''}, \tag{3.2}$$

où

$$U^{\sigma\sigma'\sigma''\sigma'''}_{\lambda\mu\nu\eta} = \int \mathrm{d}\mathbf{r} \int \mathrm{d}\mathbf{r}' \phi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{\mu\sigma'}(\mathbf{r}') \frac{1}{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \phi_{\nu\sigma''}(\mathbf{r}) \phi_{\eta\sigma'''}(\mathbf{r}'), \tag{3.3}$$

et $c^\dagger_{\lambda\sigma}$ et $c_{\lambda\sigma}$ sont respectivement les opérateurs création et annihilation dans la spin-orbitale $|\lambda\sigma\rangle$. Par orthogonalité de la base de spin, seules les intégrales où $\sigma = \sigma''$ et $\sigma' = \sigma'''$ sont non nulles. Elles sont alors indépendantes de σ et σ', c'est pourquoi on peut omettre les indices de spin dans l'équation 3.3.

L'hamiltonien d'interaction coulombienne est un opérateur d'interaction à deux corps. Pour l'inclure dans notre Hamiltonien mono-électronique, on réalise un découplage Hartree-Fock. Il s'agit d'une approximation de champ moyen : on suppose que l'opérateur $c^\dagger_\lambda c_\mu$ reste proche de sa valeur moyenne $\langle c^\dagger_\lambda c_\mu \rangle$. Les effets de corrélation électronique sont négligés. On peut montrer alors que :

$$\begin{aligned} c^\dagger_{\lambda\sigma} c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\eta\sigma'} c_{\nu\sigma} \simeq & \langle c^\dagger_{\lambda\sigma} c_{\nu\sigma} \rangle c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\eta\sigma'} + \langle c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\eta\sigma'} \rangle c^\dagger_{\lambda\sigma} c_{\nu\sigma} \\ & - \langle c^\dagger_{\lambda\sigma} c_{\eta\sigma'} \rangle c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\nu\sigma} - \langle c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\nu\sigma} \rangle c^\dagger_{\lambda\sigma} c_{\eta\sigma'} \end{aligned} \tag{3.4}$$

On utilise cette approximation dans la formule 3.2. En jouant sur les indices muets de la somme et en remarquant que $U_{\lambda\mu\nu\eta} = U_{\mu\lambda\eta\nu}$, on peut écrire

$$\hat{H}_{\text{int}} \simeq \sum_{\substack{\lambda\mu\nu\eta,\\ \sigma\sigma'}} U_{\lambda\mu\nu\eta} \langle c^\dagger_{\lambda\sigma} c_{\nu\sigma} \rangle c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\eta\sigma'} - U_{\lambda\mu\nu\eta} \langle c^\dagger_{\lambda\sigma} c_{\eta\sigma'} \rangle c^\dagger_{\mu\sigma'} c_{\nu\sigma} \tag{3.5}$$

Matrice d'interaction

L'hamiltonien d'interaction a maintenant la forme d'un hamiltonien mono-électronique que l'on peut décrire, dans la base LF, sur l'atome i, par la matrice d'éléments intra-atomiques

$$[\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma'}_{i\mu,i\eta} = \sum_{\lambda\nu} U_{\lambda\mu\nu\eta}(\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\nu\sigma}\rangle + \langle c^{\dagger}_{i\lambda-\sigma} c_{i\nu-\sigma}\rangle)\delta_{\sigma\sigma'} - U_{\lambda\mu\eta\nu}\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\nu\sigma'}\rangle \tag{3.6}$$

Dans la base LF, non-orthogonale, les moyennes $\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\mu\sigma'}\rangle$ se calculent à partir des termes nets de la matrice densité :

$$\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\mu\sigma'}\rangle = \sum_{n} f_n C^{(n)*}_{i\lambda\sigma} C^{(n)}_{i\mu\sigma'} \tag{3.7}$$

On inclut l'interaction inter-électronique à notre modèle liaisons fortes en ajoutant cette matrice, sur chaque atome, à la partie intra-atomique de l'hamiltonien total :

$$[\mathbf{H}]^{\sigma\sigma'}_{i\lambda,j\mu} = [\mathbf{H}_{\text{LF}}]_{i\lambda,j\mu}\delta_{\sigma\sigma'} + [\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma'}_{i\lambda,i\mu}\delta_{ij}. \tag{3.8}$$

Une partie des interactions électroniques est déjà incluse dans l'hamiltonien de liaisons fortes non-magnétique. Les paramètres de liaisons fortes sont en effet issus de calculs LDA ou GGA. On s'attend à ce que le modèle liaisons fortes reproduise correctement les interactions électroniques quand la population de chaque orbitale d est égale à sa valeur moyenne $(n_d/10)$. Pour que ces interactions ne soient pas prises en compte deux fois, on retire de notre Hamiltonien la matrice Hartree-Fock correspondant à cet état moyen. La matrice $\mathbf{H}_{\text{int}}$ est alors remplacée par la matrice :

$$\Delta\mathbf{H}_{\text{int}} = \mathbf{H}_{\text{int}} - \mathbf{H}^{\mathbf{0}}_{\text{int}} \tag{3.9}$$

où $\mathbf{H}^{\mathbf{0}}_{\text{int}}$ est la matrice d'interaction obtenue pour une densité de charge diagonale également répartie entre les orbitales d :

$$\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\mu\sigma'}\rangle^0 = \frac{n_d}{10}\delta_{\lambda\mu}\delta_{\sigma\sigma'}. \tag{3.10}$$

Cette approche est notamment utilisée en DFT dans la théorie LDA+U [96].

Le couplage spin-orbite (H_{SO}) et la condition de neutralité locale (H_{NL}) sont aussi pris en compte. L'hamiltonien total est alors :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{LF}} + \mathbf{H}_{\text{NL}} + \Delta\mathbf{H}_{\text{int}} + \mathbf{H}_{\text{SO}} \tag{3.11}$$

On appellera par la suite TBHF ce modèle de structure électronique.

Autocohérence

Pour calculer la matrice $\mathbf{H}_{\text{int}}$, on doit connaître la matrice densité intra-atomique nette et les intégrales de Coulomb $U_{\lambda\mu\nu\eta}$. Ces dernières sont des paramètres à déterminer. Les éléments de matrice de la matrice densité $\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\mu\sigma'} \rangle$ sont obtenus de manière auto-cohérente par une méthode itérative. Pour initialiser les itérations, on pose sur chaque atome i une charge n_{d0} et un moment de spin $\mathbf{m}_{i0}$. On suppose que la densité de charge est diagonale en $\lambda\mu$ et que les électrons sont répartis également entre les différentes orbitales d de manière à reproduire la densité de spin sur chaque atome i, induite par la charge et le moment magnétique de départ :

$$\begin{aligned}
\langle c^{\dagger}_{i\lambda\uparrow} c_{i\mu\uparrow} \rangle &= \frac{n_{d0} + m_{zi0}}{10} \delta_{\lambda\mu} \\
\langle c^{\dagger}_{i\lambda\uparrow} c_{i\mu\downarrow} \rangle &= \frac{m_{xi0} - \mathrm{i} m_{yi0}}{10} \delta_{\lambda\mu} \\
\langle c^{\dagger}_{i\lambda\downarrow} c_{i\mu\uparrow} \rangle &= \frac{m_{xi0} + \mathrm{i} m_{yi0}}{10} \delta_{\lambda\mu} \\
\langle c^{\dagger}_{i\lambda\downarrow} c_{i\mu\downarrow} \rangle &= \frac{n_{d0} - m_{zi0}}{10} \delta_{\lambda\mu}
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Notons que le moment de spin de départ peut avoir une direction quelconque et que par conséquent, la matrice densité de départ n'est pas forcément diagonale par rapport aux coordonnées de spin.

Après diagonalisation de l'hamiltonien, la matrice densité intra-atomique est calculée à partir des coefficients des vecteurs propres $C^{(n)}_{i\lambda\sigma}$:

$$\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\mu\sigma'} \rangle = \sum_n f_n C^{(n)*}_{i\lambda\sigma} C^{(n)}_{i\mu\sigma'} \tag{3.13}$$

Le mélange d'une itération à l'autre (cf. annexe B) s'effectue sur l'ensemble des termes intra-atomiques de la matrice densité.

L'état de départ est très symétrique : tous les termes croisés du type $\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\mu\sigma'} \rangle$ avec $\lambda \neq \mu$ sont nuls. Dans nos calculs, cette symétrie est brisée par le terme de spin-orbite qui couple des orbitales de caractères différents.

Double comptage

Comme dans le cas du modèle TBStoner, l'ajout d'un Hamiltonien d'interaction électron-électron entraîne un double-comptage des interactions lors du calcul de l'énergie totale du système. On corrige cet effet en retirant un terme de double comptage à la somme des valeurs propres du Hamiltonien :

$$E = \sum_n f_n E^{(n)} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu\lambda \\ \sigma\sigma'}} [\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma'}_{i\lambda,i\mu} \langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\mu\sigma'} \rangle. \tag{3.14}$$

3.2.2 Les intégrales de Coulomb intra-atomique

Pour décrire l'hamiltonien d'interaction inter-électronique, on doit connaître les différentes intégrales $U_{\lambda\mu\nu\eta}$. Dans le cas d'une base d'orbitales d, il a été montré que ces intégrales sont fonction des trois paramètres de Racah A, B, C [97].

Dans la base d'harmoniques cubiques (orbitales réelles), les intégrales à trois et quatre orbitales sont toutes proportionnelles au paramètre de Racah B [98]. Les intégrales à deux orbitales non nulles sont de deux types :

- **Les intégrales de Coulomb :** $U_{\lambda\mu} = U_{\lambda\mu\lambda\mu}$,
- **Les intégrales d'échange :** $J_{\lambda\mu} = U_{\lambda\mu\mu\lambda} = U_{\lambda\lambda\mu\mu}$.

En fonction des trois paramètresA, B, C, les intégrales de Coulomb $U_{\lambda\mu}$ sont données par [98] :

$\lambda\backslash\mu$	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
d_{xy}	$A+4B+3C$	$A-2B+C$	$A-2B+C$	$A+4B+C$	$A-4B+C$
d_{yz}	$A-2B+C$	$A+4B+3C$	$A-2B+C$	$A-2B+C$	$A+2B+C$
d_{zx}	$A-2B+C$	$A-2B+C$	$A+4B+3C$	$A-2B+C$	$A+2B+C$
$d_{x^2-y^2}$	$A+4B+C$	$A-2B+C$	$A-2B+C$	$A+4B+3C$	$A-4B+C$
d_{z^2}	$A-4B+C$	$A+2B+C$	$A+2B+C$	$A-4B+C$	$A+4B+3C$

et les intégrales d'échange $J_{\lambda\mu}$ sont données par :

$\lambda\backslash\mu$	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
d_{xy}		$3B+C$	$3B+C$	C	$4B+C$
d_{yz}	$3B+C$		$3B+C$	$3B+C$	$B+C$
d_{zx}	$3B+C$	$3B+C$		$3B+C$	$B+C$
$d_{x^2-y^2}$	C	$3B+C$	$3B+C$		$4B+C$
d_{z^2}	$4B+C$	$B+C$	$B+C$	$4B+C$	

La différence entre les éléments de matrice non diagonaux des intégrales de Coulomb et d'échange est uniquement proportionnelle au paramètre de Racah B. On remarque par ailleurs que la dépendance en B des intégrales d'échange est proportionnelle à celle des intégrales de Coulomb pour un même couple d'orbitales $\lambda \neq \mu$. La relation suivante est en effet vérifiée :

$$J_{\lambda\mu} = (U_{\lambda\lambda} - U_{\lambda\mu})/2. \tag{3.15}$$

On choisit un autre jeu de paramètres qui permet de simplifier la forme des intégrales à deux orbitales. On définit U et J qui sont les valeurs moyennes des intégrales de Coulomb et des intégrales d'échange :

$$\begin{aligned} U =& \frac{1}{4}\sum_{\substack{\lambda\mu \\ \lambda\neq\mu}} U_{\lambda\mu\lambda\mu} = A - B + C \\ J =& \frac{1}{4}\sum_{\substack{\lambda\mu \\ \lambda\neq\mu}} U_{\lambda\mu\mu\lambda} = \frac{5}{2}B + C \end{aligned} \tag{3.16}$$

En fonction des paramètres U, J et B, les intégrales de Coulomb $U_{\lambda\mu}$ sont

$\lambda\backslash\mu$	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
d_{xy}	$U+2J$	$U-B$	$U-B$	$U+5B$	$U-3B$
d_{yz}	$U-B$	$U+2J$	$U-B$	$U-B$	$U+3B$
d_{zx}	$U-B$	$U-B$	$U+2J$	$U-B$	$U+3B$
$d_{x^2-y^2}$	$U+5B$	$U-B$	$U-B$	$U+2J$	$U-3B$
d_{z^2}	$U-3B$	$U+3B$	$U+3B$	$U-3B$	$U+2J$

et les intégrales d'échange $J_{\lambda\mu}$ sont

$\lambda\backslash\mu$	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
d_{xy}		$J+B/2$	$J+B/2$	$J-5B/2$	$J+3B/2$
d_{yz}	$J+B/2$		$J+B/2$	$J+B/2$	$J-3B/2$
d_{zx}	$J+B/2$	$J+B/2$		$J+B/2$	$J-3B/2$
$d_{x^2-y^2}$	$J-5B/2$	$J+B/2$	$J+B/2$		$J+3B/2$
d_{z^2}	$J+3B/2$	$J-3B/2$	$J-3B/2$	$J+3B/2$	

En plus de simplifier la forme des différentes intégrales à deux orbitales, les paramètres U et J ont l'avantage d'avoir une signification physique plus facilement interprétable que les paramètres de Racah A et C. U contrôle l'interaction Coulombienne et J les effets d'échange. Le paramètre B contrôle quant à lui la dépendance orbitale des interactions électroniques.

La connaissance des paramètres U, J et B nous permet donc de décrire complètement les interactions électroniques intra-orbitales. Malheureusement leur calcul ou leur détermination expérimentale est difficile. Il existe des relations qui permettent de simplifier leur dérivation. Dans le cas d'un atome isolé, le paramètre U est bien plus grand que les paramètres B et J. Dans un solide, à cause de l'écrantage, les paramètres U, J, B sont inférieurs au cas atomique. Dans les métaux de transition, on s'attend néanmoins à ce que l'écrantage affecte essentiellement l'intégrale de Coulomb U qui est fortement diminuée. On suppose alors comme Solovyev [99] que, dans le fer,

$$U \simeq J. \tag{3.17}$$

Dans le cas atomique, il a été démontré que [99]

$$B = 0.14J. \tag{3.18}$$

On suppose que l'écrantage affecte peu ces deux paramètres et que cette relation reste vérifiée en volume.

Grâce aux relations 3.17 et 3.18, il ne reste alors qu'un seul paramètre à déterminer.

3.2.3 Les approximations possibles

De l'approximation de Hartree-Fock au modèle de Stoner

Il est possible en réalisant quelques approximations supplémentaires de passer du modèle Hartree-Fock que nous venons d'établir au modèle de Stoner présenté dans le chapitre 2

[54, 84].

Tout d'abord, on suppose que la matrice densité est diagonale. Seuls les termes $\langle c^{\dagger}_{i\lambda\sigma} c_{i\lambda\sigma}\rangle$ sont non nuls. Ils correspondent aux charges nettes $n_{i\lambda\sigma}$ définies au chapitre 1. La formule 3.5 se simplifie en :

$$[\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma}_{i\mu,i\eta} = \sum_{\lambda} U_{\lambda\mu\lambda\eta}(n_{i\lambda\sigma} + n_{i\lambda-\sigma}) - U_{\lambda\mu\eta\lambda} n_{i\lambda\sigma} \tag{3.19}$$

On suppose en plus que les populations des spin-orbitales d de mêmes spins peuvent être approchées par leur valeur moyenne $n_{i\sigma} = 1/5 \sum_{\lambda} n_{i\lambda\sigma}$. On peut écrire alors :

$$[\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma}_{i\mu,i\eta} = n_{i\sigma} \sum_{\lambda} (U_{\lambda\mu\lambda\eta} - U_{\lambda\mu\eta\lambda}) + n_{i-\sigma} \sum_{\lambda} U_{\lambda\mu\lambda\eta} \tag{3.20}$$

On peut montrer que les intégrales $U_{\lambda\mu\nu\eta}$ avec trois indices identiques sont nulles et les intégrales à trois orbitales différentes vérifient les relations suivantes [98] :

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} U_{\lambda\mu\lambda\eta} &= 0 \\ \sum_{\lambda} U_{\lambda\mu\eta\lambda} &= 0 \end{aligned} \tag{3.21}$$

La matrice d'interaction est donc diagonale et en introduisant les intégrales de Coulomb $U_{\lambda\mu}$ et d'échange $J_{\lambda\mu}$ on a :

$$[\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma}_{i\lambda,i\lambda} = n_{i\sigma} \sum_{\mu} (U_{\lambda\mu} - J_{\lambda\mu}) + n_{i-\sigma} \sum_{\mu} U_{\lambda\mu} \tag{3.22}$$

Les charges moyennes $n_{i\sigma}$ peuvent s'écrire

$$n_{i\sigma} = \frac{1}{10}(N_{id} + \sigma M_{id}), \tag{3.23}$$

où N_{id} et M_{id} sont respectivement la charge totale et le moment total des électrons d sur l'atome i, et où σ vaut 1 pour les spins majoritaires et -1 pour les spins minoritaires. En remplaçant cette formulation dans l'équation 3.22, on a :

$$[\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma}_{i\lambda,i\lambda} = \frac{N_{id}}{10} \sum_{\mu} (2U_{\lambda\mu} - J_{\lambda\mu}) - \sigma \frac{M_{id}}{10} \sum_{\mu} U_{\lambda\mu} \tag{3.24}$$

En sommant sur μ et en utilisant les tableaux d'intégrales de Coulomb et d'échange de la section précédente, on obtient

$$[\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma}_{i\lambda,i\lambda} = \frac{9U - 2J}{10} N_{id} - \frac{\sigma}{2} \left(\frac{U + 6J}{5} \right) M_{id}, \tag{3.25}$$

soit :

$$[\mathbf{H}_{\text{int}}]^{\sigma\sigma}_{i\lambda,i\lambda} = U_{\text{eff}} N_{id} - \frac{\sigma}{2} I M_{id}. \tag{3.26}$$

On reconnaît, dans le deuxième terme, le potentiel de Stoner introduit section 1.2 avec un paramètre de Stoner $I = (U + 6J)/5$.

On a donc montré que le modèle de Stoner est une approximation du modèle Hartree-Fock complet, obtenue en moyennant les interactions électron-électron à l'intérieur d'une même sous-couche. Les conditions nécessaires à cette approximation sont à peu près respectées dans les métaux de transition en volume. En effet, pour des raisons de symétrie, dans un cristal cubique, la matrice densité est diagonale et les différences de population entre les niveaux t_{2g} ((d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) et e_g $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ sont petites. Ce n'est plus le cas dans des systèmes à la dimensionnalité réduite et de basse symétrie.

Comme dans le cas du modèle Hartree-Fock, une partie de l'interaction électronique est incluse dans l'hamiltonien de liaisons fortes et on doit retirer un terme du type $\mathbf{H}_{\text{int}}{}^{0}$ à l'hamiltonien total pour éviter de la prendre deux fois en compte (cf. formule 3.9). Seul le premier terme de l'équation 3.26 est modifié et devient :

$$U_{\text{eff}}(N_{id} - N_{id}^0) \tag{3.27}$$

On reconnaît le terme de neutralité locale introduit section 1.1.3, La condition de neutralité locale se justifie donc comme un effet lié à l'interaction Coulombienne. Notons toutefois que si l'on utilise un paramètre U_{eff} physique (de l'ordre de 1eV dans le fer), le transfert de charge calculé demeure trop important [54]. L'absence de transfert de charge dans les métaux n'est donc pas complètement décrite par le modèle Hartree-Fock. C'est pourquoi même dans le modèle TBHF on ajoute un terme de pénalisation sur la charge avec une intégrale de Coulomb effective plus élevée (typiquement de l'ordre de 5eV).

L'*ansatz* de la polarisation orbitale

Un des principaux défauts du modèle TBStoner est qu'il sous-estime le moment orbital et pour décrire correctement la polarisation orbitale (PO) il est nécessaire d'utiliser un modèle d'interaction Hartree-Fock complet. Il est toutefois possible de rendre compte de cet effet plus simplement en introduisant, à la manière du modèle de Stoner, un terme énergétique lié au moment orbital :

$$\Delta E_{\text{PO}} = -\frac{B}{2}\sum_i \langle \boldsymbol{\mathcal{L}}_i \rangle^2 \tag{3.28}$$

où $\boldsymbol{\mathcal{L}}_i$ est l'opérateur de moment orbital sur l'atome i. Quand le moment orbital est selon l'axe z, ce terme se réduit à $-B/2\sum_i \langle \hat{L}_{iz} \rangle^2$ et la modification du Hamiltonien correspondante est

$$[\mathbf{H}_{\text{PO}}]^{\sigma\sigma}_{i\lambda,i\mu} = -B\langle \hat{L}_{iz} \rangle [\mathbf{L}_{iz}]_{\lambda\mu}, \tag{3.29}$$

où $[\mathbf{L}_{iz}]$ est la matrice de l'opérateur de la projection du moment orbital sur l'axe z dans une base d'orbitales d (voir annexe C). La polarisation orbitale est alors traitée comme la polarisation de spin dans le modèle de Stoner et est entièrement contrôlée par le paramètre de Racah B.

Cet *ansatz* a d'abord été proposé par Brooks, dans le cadre de l'étude des actinides [100]. Il a été utilisé pour la première fois par Eriksson *et al.* [101] pour le calcul de l'anisotropie magnétique et du moment orbital dans les métaux de transition. Depuis il a été employé en complément de la DFT pour l'étude du magnétisme orbital en volume [83, 102], en surface [103] ou dans des petits agrégats [104]. Ces travaux ont montré que l'utilisation de l'*ansatz* de polarisation orbitale améliorait considérablement l'accord entre calcul et expérience[99]. Néanmoins, sa justification théorique reste controversée. Solovyev a ainsi démontré que ce terme ne pouvait se dériver analytiquement à partir de l'hamiltonien Hartree-Fock [105]. Il s'agit d'un terme purement phénoménologique. Nos calculs ont montré qu'un modèle TBStoner+PO ne permet pas de décrire correctement le moment orbital et l'anisotropie du fil monoatomique, en particulier quand le moment de spin n'est pas saturé, dans l'état de bas spin LS défini au chapitre 2 [106, 107]. Il fournit par ailleurs des structures de bandes différentes de celle obtenues par le modèle TBHF. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser un traitement complet des interactions électron-électron intra-atomiques dans l'approximation de Hartree-Fock pour rendre compte de l'interaction électron-électron.

3.3 Application au fer : du volume au fil

Pour tester le modèle TBHF que nous venons de décrire, nous avons repris l'étude des propriétés magnétiques du fer en fonction de la dimensionalité du système. La comparaison des modèles TBStoner et TBHF révèle alors les améliorations apportées par l'utilisation du Hamiltonien Hartree-Fock complet.

3.3.1 Détermination des paramètres U,J et B

Tout d'abord, nous devons dériver les trois paramètres U,J et B correspondant au fer. Pour déterminer l'intégrale de Coulomb U et l'intégrale d'échange J du fer, on se base sur le fait que, en volume, le modèle de Stoner décrit correctement les interactions électroniques. Le paramètre de Stoner $I = 1.0$eV, déterminé au chapitre précédent dans le cadre du modèle TBStoner, reste donc correct. Comme on a vu par ailleurs que $U \simeq J$ (formule 3.17) et $I = (U + 6J)/5$ (formule 3.25) , on en déduit :

$$U = J = 0.7\text{eV}. \tag{3.30}$$

D'après la formule 3.18, le paramètre de Racah est alors

$$B = 0.14J = 0.1\text{eV}. \tag{3.31}$$

Notons que de nombreuses approximations ont été nécessaires pour obtenir ces trois paramètres. Leur détermination demeure l'une des principales sources d'imprécision du modèle d'interaction Hartree-Fock et est un point faible des méthodes LDA+U.

Tous les calculs incluent le couplage spin-orbite ($\xi = 0.06$eV).

3.3.2 Etude du fer en volume

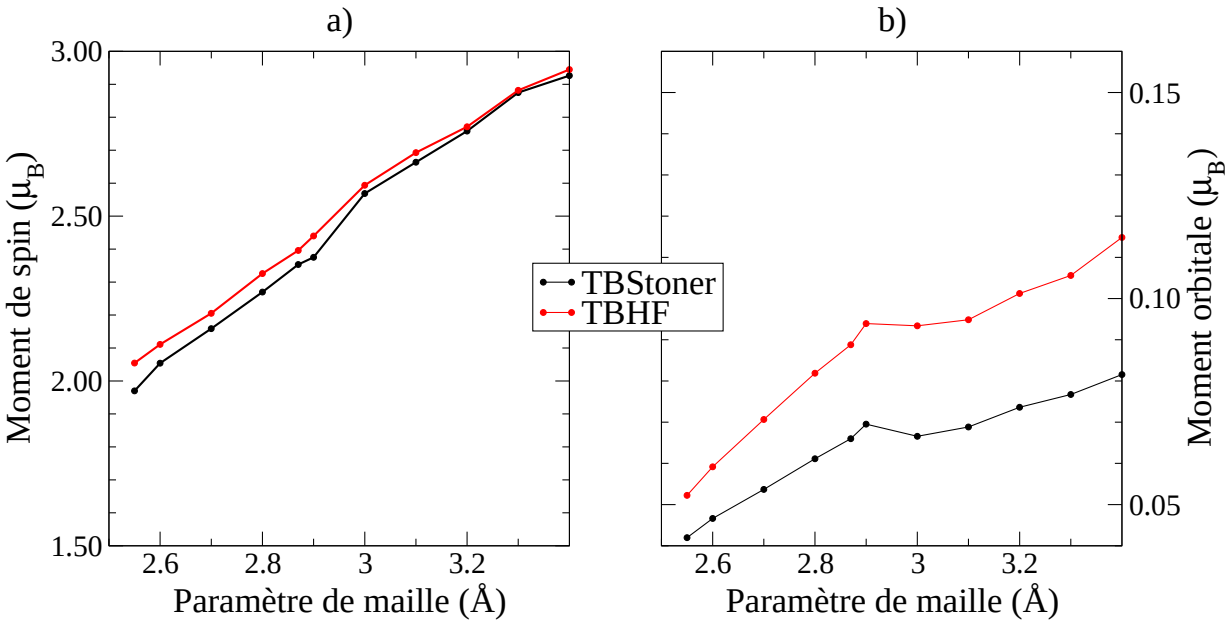


Fig. 3.3: Moment de spin (a) et orbital (b) d'un cristal de fer BCC en fonction du paramètre de maille. Comparaison des modèles TBStoner (en noir) et TBHF (en rouge). Paramètres TBGGA.

Sur la figure 3.3 on a tracé les moments de spin et orbitaux obtenus avec les modèles TBStoner et TBHF pour un cristal de fer BCC. On observe tout d'abord que le moment de spin est très peu modifié par l'utilisation du modèle Hartree-Fock. A l'équilibre on trouve par exemple un moment de spin de $2.34\mu_B$ avec le modèle de Stoner contre un moment de spin de $2.39\mu_B$ avec le modèle Hartree-Fock. De manière générale ce modèle modifie peu le moment de spin.

L'effet du modèle TBHF est bien plus visible sur la courbe de moment orbital. Il est en effet connu que les modèles standards de calculs de structure électronique (type LSDA + couplage spin-orbite) sous-estiment le moment orbital du fer en volume [83, 92]. Il est fortement renforcé par le modèle TBHF (figure 3.3) et on trouve à l'équilibre un moment orbital de $0.088\mu_B$ en très bon accord aussi bien avec l'expérience [89] qu'avec les travaux théoriques utilisant un ansatz de polarisation orbitale [102].

3.3.3 Etude des surfaces (001) et (110)

Comme nous l'avons remarqué au chapitre précédent, le moment orbital est exacerbé en surface. Cet effet est renforcé par l'utilisation du modèle Hartree-Fock (voir figure 3.4). Par exemple sur la surface (001), pour une aimantation perpendiculaire à la surface, le moment orbital passe de $0.066\mu_B$ en volume à $0.13\mu_B$ en surface dans le modèle TBStoner,

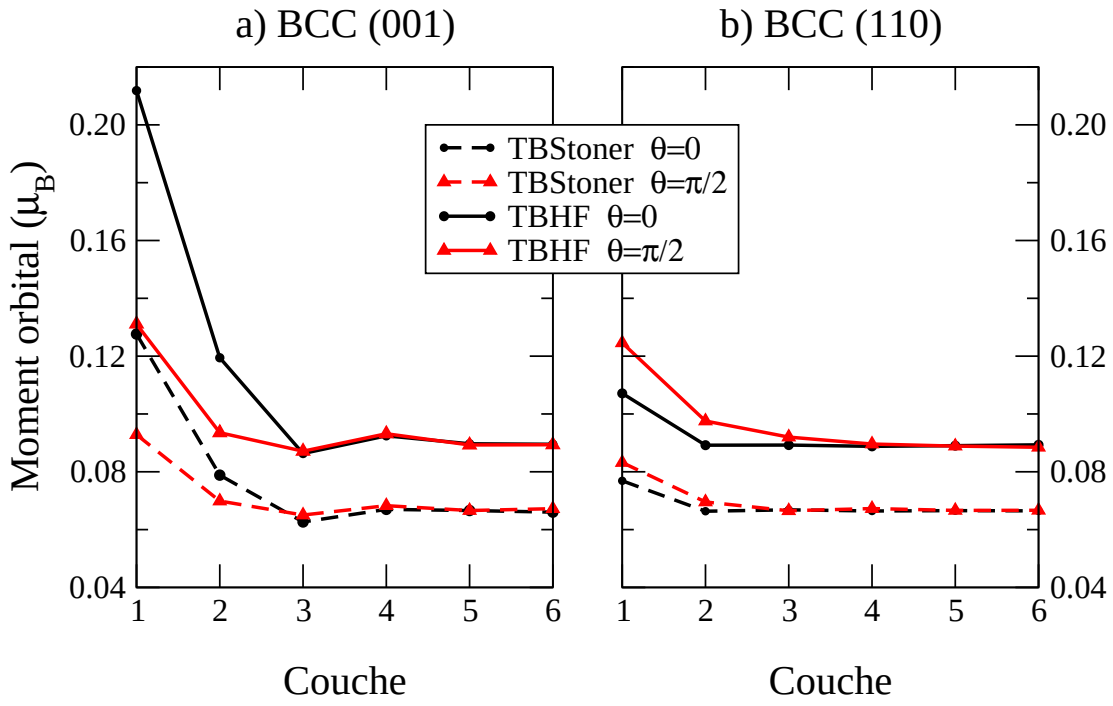


Fig. 3.4: Moment orbital dans un empilement de 11 plans atomiques (a) (001) et (b) (110) de fer en fonction du plan atomique (1 = plan de surface, 6 = plan central) et pour un moment de spin perpendiculaire ($\theta = 0$, en noir) ou parallèle ($\theta = \pi/2$, en rouge) à la surface. Comparaison des modèles TBStoner (pointillés) et TBHF (traits pleins). Paramètres TBGGA.

et de $0.088\mu_B$ à $0.21\mu_B$ dans le modèle TBHF. Ainsi le moment orbital est multiplié par 2.40 en surface avec le modèle TBHF quand il est à peine multiplié par 2 avec le modèle TBStoner.

La polarisation orbitale est donc fortement amplifiée à la surface : on observe une augmentation du moment orbital de 63% entre les modèle TBStoner et TBHF sur le plan de surface ; cette augmentation n'est que de 33% en volume. Le moment orbital suit la même tendance générale sur la surface (110), bien que l'effet ne soit pas aussi prononcé : la surface (110) est plus compacte que la surface (001) et les effets liés à la baisse de dimensionnalité y sont donc moins importants.

On observe finalement comme au chapitre précédent que le moment orbital en surface est fortement anisotrope : il dépend de l'orientation du moment de spin. On a tracé sur la figure 3.4 le moment orbital pour une aimantation perpendiculaire ($\theta = 0$) ou parallèle à la surface ($\theta = \pi/2$). Cet effet d'anisotropie est identique dans les 2 modèles étudiés : le moment orbital à la surface est plus fort quand $\theta = 0$ sur la surface (001), alors qu'il est plus fort quand $\theta = \pi/2$ dans le cas de la surface (110). Dans les deux cas la dépendance du moment orbital avec l'orientation dans le plan (angle ϕ) est négligeable.

3.3.4 Etude du fil monoatomique

Dans le cas du fil monoatomique, on s'attend à une accentuation des effets de polarisation orbitale. Pour bien mettre en évidence la répartition des niveaux d induite par le modèle TBHF, on a tracé les structures de bandes du fil obtenues avec le modèle de Stoner et le modèle Hartree-Fock pour une aimantation parallèle ($\theta = 0$) ou perpendiculaire ($\theta = \pi/2$) au fil (3.5). Les calculs sont effectués pour une distance inter-atomique de 2.15Å, qui est la distance inter-atomique d'équilibre obtenue avec les paramètres TBLDA pour les deux modèles.

Tout d'abord on observe que lorsque le moment de spin est perpendiculaire au fil, les structures de bandes obtenues dans les deux modèles sont très proches. Seules les levées de dégénérescence qui apparaissent aux croisements de certaines bandes sont renforcées dans l'approche TBHF. Quand l'aimantation est le long du fil, les effets de polarisation orbitale sont bien plus visibles. Le décalage rigide des bandes π et δ qui était respectivement de ξ et 2ξ dans le modèle TBStoner avec spin-orbite est fortement renforcé pour les bandes π et δ de spin minoritaire dans l'approche Hartree-Fock. On mesure ainsi un décalage de 0.4eV pour la bande $\pi\downarrow$ et de près de 0.6eV pour la bande $\delta\downarrow$. Une étude plus précise des états propres δ et π révèlent qu'ils ont principalement un caractère d'harmonique sphérique, avec donc un nombre quantique magnétique m_l bien défini ($m_l = \pm 1$ pour les bandes π et $m_l = \pm 2$ pour les bandes δ). Quand $\theta = \pi/2$, les bandes δ etπ ont principalement un caractère d'harmonique cubique (d_{xy},$d_{x^2-y^2}$,d_{yz},d_{zx}), ce qui explique l'effet de polarisation orbitale moins important constaté dans ce cas.

A la vue de ces structures de bandes, on s'attend à avoir une augmentation importante de l'anisotropie magnétique et du moment orbital dans l'approche Hartree-Fock, notamment quand $\theta = 0$. Nous avons calculé ces deux quantités en fonction de la direction du moment de spin, fixée au cours du calcul grâce à la méthode de pénalisation. Les résultats

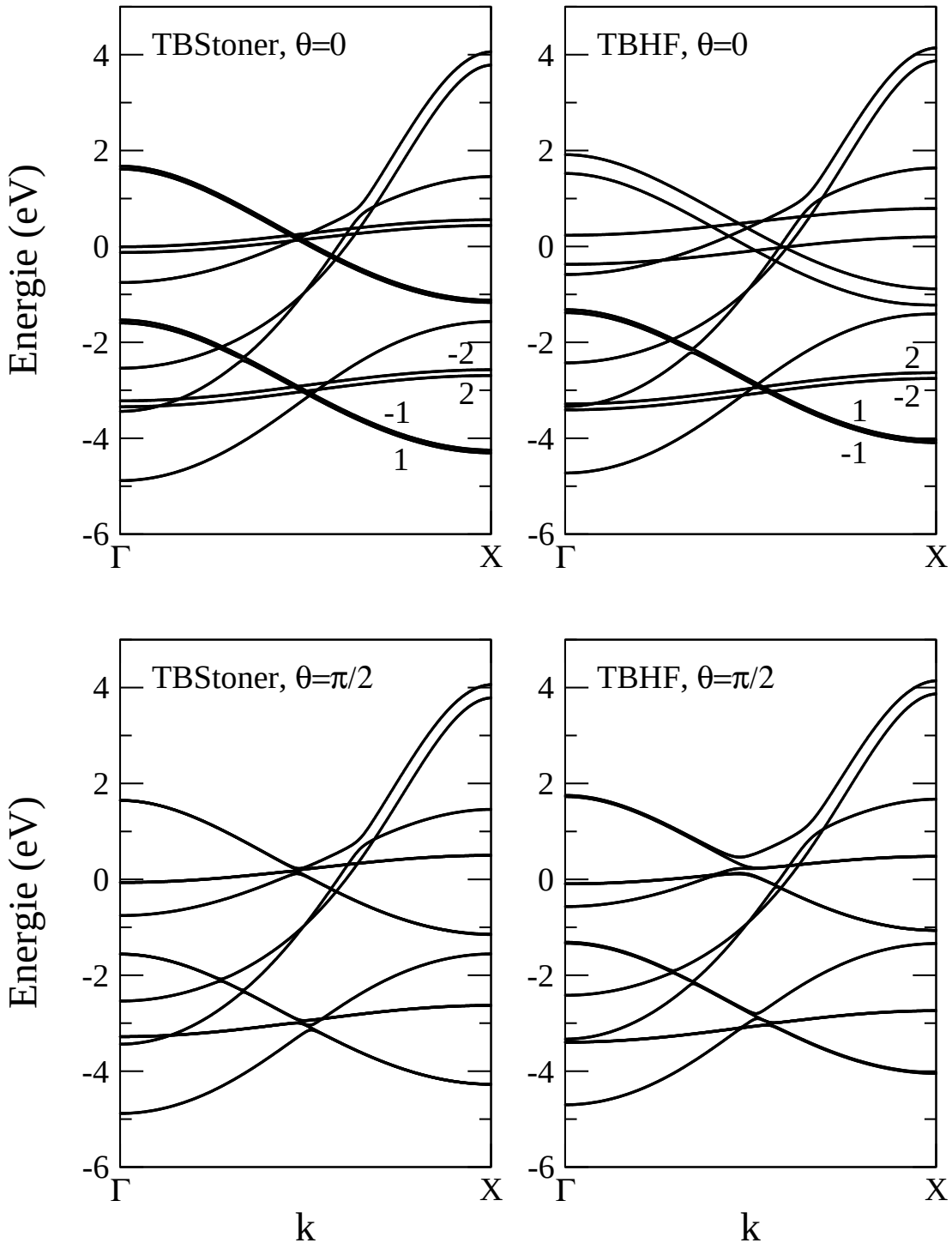


Fig. 3.5: Structure de bandes du fil monoatomique de fer pour un moment de spin parallèle ($\theta = 0$) ou perpendiculaire ($\theta = \pi/2$) au fil. Comparaison des modèles TBStoner et TBHF. Paramètres TBLDA.

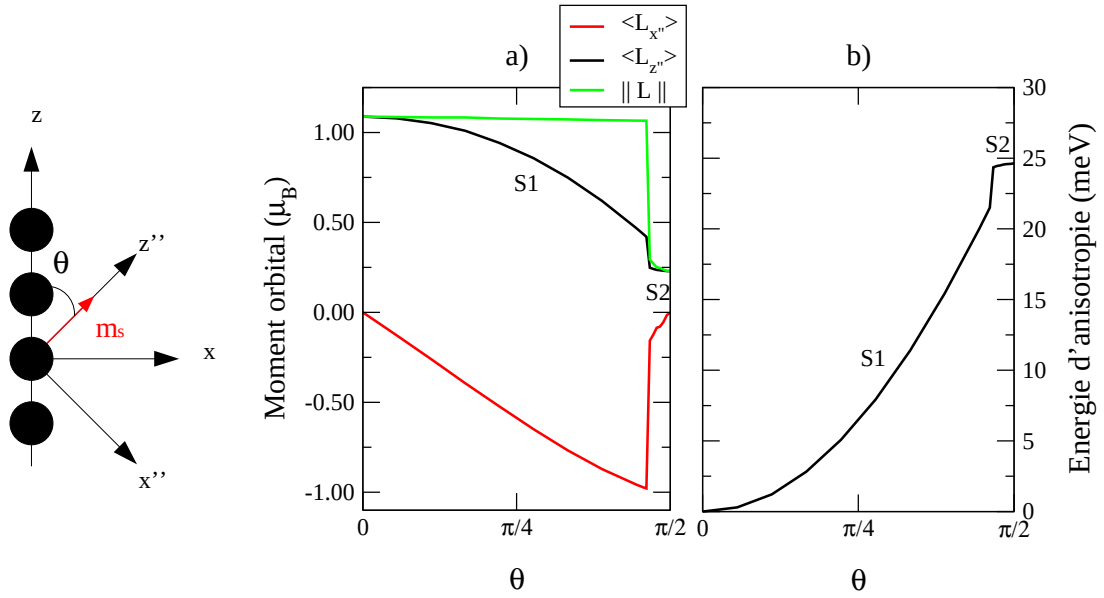


Fig. 3.6: Moment orbital et énergie d'anisotropie magnétique du fil monoatomique de fer en fonction de la direction du moment de spin (θ) à la distance inter-atomique d'équilibre ($d = 2.15$Å). Modèle TBHF, paramètres TBLDA.

sont reportés sur la figure 3.6. En $\theta = 0$, le moment orbital est très fort. On trouve une valeur de $1.09\mu_B$, à comparer au $0.42\mu_B$ obtenu avec le modèle de Stoner. Il n'est alors plus du tout négligeable devant le moment de spin ($3.22\mu_B$). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés par Gambardella *et al.* dans des chaînes monoatomiques de cobalt sur platine ($0.68\mu_B$ [35]). En $\theta = \pi/2$, l'effet de polarisation orbitale est bien moins important. On trouve un moment orbital de $0.23\mu_B$ avec le modèle TBHF, contre $0.20\mu_B$ avec TBStoner. On remarque par ailleurs qu'il existe deux solutions magnétiques distinctes $S1$ et $S2$ avec une transition abrupte a $\theta = 85°$. Ces deux états se différencient principalement par la direction et la valeur absolue du moment orbital. Dans l'état $S1$, il tend à s'aligner dans la direction du fil, dans l'état $S2$, il tend vers une direction perpendiculaire au fil. L'énergie d'anisotropie magnétique atteint des valeurs relativement importantes (prêt de 25 meV entre les états $S1$ à $\theta = 0$ et $S2$ à $\theta = \pi/2$). La relation 2.10 proposée par Bruno [91] qui reliait moment orbital et énergie d'anisotropie dans les calculs TBStoner+SO n'est plus vérifiée, puisque dans le modèle TBHF, ces deux quantités ne sont plus proportionnelles à ξ et ξ^2, respectivement.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le modèle TBHF dans lequel les interactions électron-électron sont traitées de manière plus complète que dans le modèle TBStoner grâce à un Hamiltonien issu du découplage Hartree-Fock de l'opérateur d'interaction Cou-

lombienne intra-atomique. Dans ce modèle, l'hamiltonien total est de la forme :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\mathrm{LF}} + \mathbf{H}_{\mathrm{NL}} + \mathbf{H}_{\mathrm{HF}} + \mathbf{H}_{\mathrm{SO}} \tag{3.32}$$

où $\mathbf{H}_{\mathrm{LF}}$ est l'hamiltonien de liaisons fortes, $\mathbf{H}_{\mathrm{NL}}$, le terme de pénalisation sur la charge assurant la neutralité locale, $\mathbf{H}_{\mathrm{HF}}$, l'hamiltonien Hartree-Fock d'interaction électronique intra-atomique, et $\mathbf{H}_{\mathrm{SO}}$, la terme de couplage spin-orbite. Il fournit une bonne description du magnétisme de spin et du magnétisme orbital dans le fer. Il reproduit notamment les effets de polarisation orbitale présents dans les systèmes de basse dimensionalité. Nous verrons par la suite que cet effet a des conséquences importantes sur les propriétés de transport électronique dans les contacts atomiques de fer magnétique.

CHAPITRE 4

Transport électronique

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode que nous avons utilisée pour calculer les propriétés de transport électronique dans les contacts atomiques. Après un bref rappel sur les différents régimes de transport électronique, nous introduisons le formalisme de Landauer. Nous montrons ensuite comment le calcul est implémenté dans la pratique. Enfin nous illustrons cette méthode par quelques exemples simples.

4.1 Régime diffusif ou balistique ?

Au niveau microscopique, la résistivité est due à la diffusion des électrons par les défauts du système. Les processus de diffusion qui entrent en jeu peuvent être aussi bien élastiques (collision) qu'inélastiques (interaction électron-phonon). Il s'agit du régime de conduction diffusif. La conductivité est alors donnée par

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}, \tag{4.1}$$

où n est la densité des électrons et τ est le temps de relaxation. τ est lié au libre parcours moyen des électrons ℓ_{lpm} par la relation $\ell_{\mathrm{lpm}} = v\tau$, v étant la vitesse des électrons. La conductance d'un objet de section A et de longueur L est donnée par la formule :

$$\mathcal{G} = \frac{\gamma A}{L} = \frac{ne^2\ell_{\mathrm{lpm}}A}{mvL}. \tag{4.2}$$

Quand la taille caractéristique du conducteur L est inférieure au libre parcours moyen des électrons, le transport est balistique. Les électrons traversent le système sans être

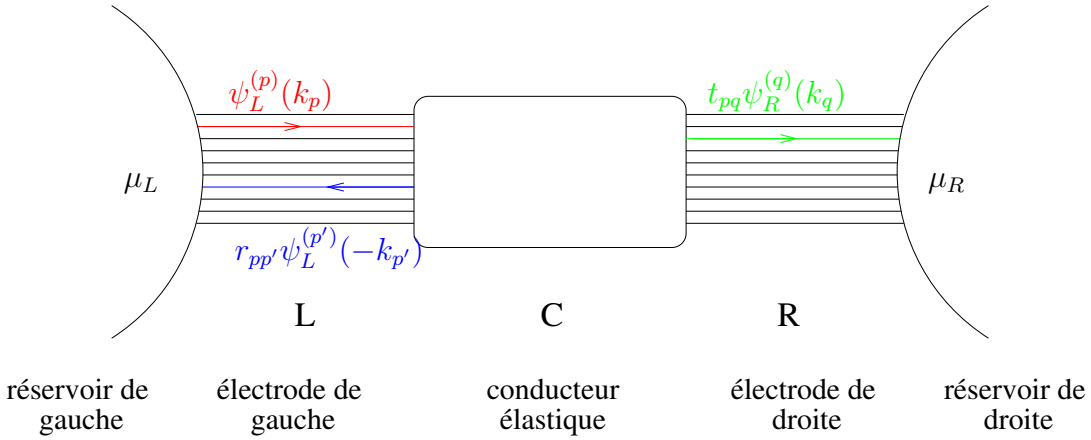


Fig. 4.1: Formalisme de Landauer

diffusés. La conductance est toutefois limitée par le nombre de canaux de transmission disponibles. Elle est donnée par la formule

$$\mathcal{G} = N\mathcal{G}_0, \tag{4.3}$$

où N est le nombre de canaux de conduction et $\mathcal{G}_0 = \frac{e^2}{h}$ est le quantum de conductance. Par ailleurs, dans ce régime, la fonction d'onde des électrons reste cohérente et on voit apparaître des phénomènes quantiques. Les propriétés de transport diffèrent alors fortement des propriétés de transport diffusif.

Dans un contact atomique, on ne peut définir de libre parcours moyen des électrons. En effet, le libre parcours moyen rend compte de la répartition des défauts dans un cristal 3D. Dans un contact atomique, la section du conducteur varie. En plus de la diffusion par les défauts du cristal, les électrons subissent de nombreuses réflexions aux bords du conducteur. Toutefois la taille du système est bien inférieure à la longueur de cohérence de phase. La fonction d'onde des électrons est donc cohérente. Pour décrire le transport électronique dans ce régime, on utilise le formalisme développé par Landauer [37]. Les propriétés électroniques sont obtenues à l'aide d'un traitement quantique de la diffusion de la fonction d'onde par le système. Pour une description détaillée de cette méthode, on pourra se reporter aux livres de Datta [108, 109].

4.2 Formalisme de Landauer

4.2.1 Modélisation du système

On suppose qu'un conducteur (C) est connecté à deux réservoirs d'électrons par le biais de deux électrodes parfaites (L et R). On choisit l'axe z comme direction de propagation du courant. On ne précise pas pour le moment la forme exacte du conducteur. On suppose

juste que l'ensemble des processus de diffusion qui ont lieu à l'interface avec les électrodes ou au sein du conducteur sont élastiques.

Les deux réservoirs sont supposés à l'équilibre avec des potentiels chimiques différents μ_L et μ_R. La proportion d'électrons présents à l'énergie E dans un réservoir est donnée par la fonction de Fermi $f(E-\mu)$. A l'équilibre, $\mu_L = \mu_R = E_F$, où E_F est le niveau de Fermi du système total. Quand on applique une différence de potentiel V entre les deux réservoirs, on décale l'énergie de leurs électrons respectifs d'une énergie eV et on a alors $\mu_L - \mu_R = eV$. On suppose par ailleurs qu'aucune réflexion n'a lieu à l'interface entre un réservoir et l'électrode à laquelle il est connecté. Ainsi une onde incidente ne sera pas réfléchie dans l'électrode et les deux réservoirs sont totalement indépendants.

Les électrodes qui connectent les réservoirs au conducteur sont supposées parfaites, semi-infinies et périodiques selon la direction de propagation de propagation z. On note ℓ la période d'une électrode selon cette direction. L'ensemble des modes électroniques se propageant dans une électrode est l'ensemble des ondes de Bloch de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ du cristal correspondant. On note k la composante du vecteur d'onde selon la direction de propagation du courant z et $\mathbf{k}_{//}$ la composante du vecteur d'onde dans le plan orthogonal à z. On posera par la suite $k > 0$ et on indiquera par $+k$ et $-k$ les vecteurs d'ondes correspondant à des modes se propageant respectivement vers la droite et vers la gauche. Si la section de l'électrode est finie, le nombre de modes propagatifs p est fini et leur énergie en fonction de k est donnée par la relation de dispersion $E^{(p)}(k)$. Si les électrodes sont de section infinie mais périodique, pour un vecteur $\mathbf{k}_{//}$ donné, le nombre de modes propagatifs p est fini et leur énergie en fonction du vecteur d'onde k est donnée par la relation de dispersion $E^{(p)}(\mathbf{k}_{//} + k\mathbf{e_z})$.

4.2.2 Probabilité de transmission

On suppose que l'ensemble des processus diffusifs dans le conducteur sont élastiques. Un électron d'énergie E venant de la gauche ($k > 0$) sera diffusé par le conducteur dans état de même énergie de l'une des deux électrodes. Ainsi une onde incidente p dans l'électrode de gauche de vecteur d'onde $k > 0$ et d'énergie E sera réfléchie par le conducteur dans les modes de même énergie mais de vecteur d'onde négatif de l'électrode de gauche et transmis dans les modes d'énergie E et de vecteur d'onde positif de l'électrode de droite :

$$\psi_L^{(p)}(k_p(E)) + \sum_{p' \in L} r_{pp'}(E)\psi_L^{(p')}(-k_{p'}(E)) + \sum_{q \in R} t_{pq}(E)\psi_R^{(q)}(k_q(E)) \tag{4.4}$$

où $r_{pq}(E)$ et $t_{pq}(E)$ sont les amplitudes de probabilité respectivement de réflexion et de transmission du mode p vers le mode q (voir figure 4.1). Elles dépendent de la nature du conducteur, du couplage entre les électrodes et le conducteur et de la différence de potentiel V.

La probabilité, pour un électron d'énergie E, de passer du canal p de l'électrode de gauche au canal q de l'électrode de droite est alors donnée par le module au carré de l'amplitude de probabilité de transmission :

$$T_{pq}(E) = |t_{pq}(E)|^2 \tag{4.5}$$

La probabilité de transmission totale d'un électron de la gauche vers la droite est alors

$$T_{L\to R}(E) = \sum_{p\in L, q\in R} T_{pq}(E). \tag{4.6}$$

On peut définir de même la probabilité de transmission d'un électron de la droite vers la gauche :

$$T_{R\to L}(E) = \sum_{q\in R, p\in L} T_{qp}(E). \tag{4.7}$$

4.2.3 Courant

La densité de courant portée par le mode propagatif p dans une des électrodes est relié à sa vitesse de groupe v_p, elle même reliée à la dérivée de la relation de dispersion de la bande p :

$$j^{(p)}(k) = \frac{e}{\ell} v_p(k) = \frac{e}{\ell\hbar}\frac{\mathrm{d}E^{(p)}(k)}{\mathrm{d}k}, \tag{4.8}$$

où ℓ est la longueur de périodicité de l'électrode.

Le réservoir de gauche injecte des électrons dans l'électrode de gauche. Le nombre d'électrons d'énergie E disponible dans le réservoir de gauche est donné par la fonction de Fermi $f(E-\mu_L)$. La densité de courant effectivement présente dans un mode p de l'électrode de gauche est alors :

$$j_L^{(p)}(k) = f(E^{(p)}(k) - \mu_L) j^{(p)}(k). \tag{4.9}$$

Seule une partie de cette densité de courant est transmise à travers le conducteur. Ainsi, la densité de courant dans l'électrode de droite issue du mode p de l'électrode de gauche à l'énergie E est donné par :

$$j_{L\to R}^{p}(E) = f(E-\mu_L) \sum_{q\in R} T_{pq}(E) j^{(q)}(k_q(E)). \tag{4.10}$$

Le courant total passant de l'électrode de gauche à l'électrode de droite s'obtient en sommant l'ensemble des contribution de chaque bande et de chaque vecteur d'onde de l'electrode de gauche :

$$\begin{aligned} I_{L\to R} &= \sum_{p\in L}\sum_{k} j_{L\to R}^{(p)}(E(k)) \\ &= \sum_{p\in L} \int j_{L\to R}^{(p)}(E(k)) \frac{\ell \mathrm{d}k}{2\pi}, \end{aligned} \tag{4.11}$$

où on a remplacé la somme sur k par une intégrale, en prenant en compte la densité d'états par vecteur d'onde dans l'électrode de gauche : $(\ell/2\pi)$.

$$I_{L\to R} = \int \sum_{p\in L}\sum_{q\in R} f(E(k)-\mu_L) T_{pq}(E(k)) j_q(k_q(E(k))) \frac{\ell \mathrm{d}k}{2\pi} \tag{4.12}$$

On remplace la variable d'intégration k par l'énergie E. Ce changement de variable fait apparaître un terme de la forme $\mathrm{d}k/\mathrm{d}E$ qui se simplifie avec la vitesse de groupe :

$$I_{L\to R} = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_L)\sum_{p\in L, q\in R} T_{pq}(E)\mathrm{d}E = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_L)T_{L\to R}(E)\mathrm{d}E \tag{4.13}$$

où $T_{L\to R}(E)$ est la transmission totale définie par la formule 4.7.

On obtient le courant se propageant de la droite vers la gauche en inversant les lettres L et R dans la démonstration précédente :

$$I_{R\to L} = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_R)T_{R\to L}(E)\mathrm{d}E \tag{4.14}$$

Le courant total est la différence entre le flux d'électrons venant de gauche et le flux d'électrons venant de droite :

$$I = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} \left(T_{L\to R}(E)f(E-\mu_L) - T_{R\to L}(E)f(E-\mu_R)\right)\mathrm{d}E \tag{4.15}$$

Quand la différence de potentiel est nulle, $\mu_L = \mu_R$ et le courant doit être nul. On en déduit donc que $T_{L\to R}(E) = T_{R\to L}(E) = T(E)$ et

$$I = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} T(E)\left(f(E-\mu_L) - f(E-\mu_R)\right)\mathrm{d}E. \tag{4.16}$$

A température nulle, la fonction de Fermi devient un créneau : $f(E-\mu) = 1$ si $E \leq \mu$ et $f(E-\mu) = 0$ si $E > \mu$. On peut donc réduire l'intervalle d'intégration à $[\mu_R, \mu_L]$ et le courant est donné par la formule de Landauer :

$$I = \frac{e}{h}\int_{\mu_R}^{\mu_L} T(E)\mathrm{d}E. \tag{4.17}$$

On définit, à partir des amplitudes probabilité de transmission $t_{pq}(E)$, la matrice carrée hermitique $\mathbf{T}(E)$, appelée matrice de transmission, d'élements :

$$T_{pq}(E) = \sum_q t_{pq}(E)t^*_{qp}(E). \tag{4.18}$$

La transmission totale $T(E)$ est alors simplement la trace de cette matrice :

$$T(E) = \mathrm{Tr}\mathbf{T}(E) = \mathrm{Tr}\left[\mathbf{t}(E)\mathbf{t}^\dagger(E)\right]. \tag{4.19}$$

4.2.4 Réponse linéaire

La différence entre le potentiel chimique des électrodes de gauche et de droite est liée à la tension électrique appliquée ($\mu_L - \mu_R = eV$). Quand V tend vers zéro, l'intégrale peut alors être approchée par

$$I = \frac{e^2}{h} T(E_F) V, \tag{4.20}$$

où E_F est le niveau de Fermi du système *à l'équilibre*, c'est à dire quand $V = 0^+$, soit $\mu_L = \mu_R = E_F$. Ce régime correspond à la réponse linéaire du conducteur. Dans les expériences de transport électronique que nous souhaitons étudier, les courants utilisés sont très faibles (quelques nanovolts [32]). Il est donc justifié de se placer dans ce régime.

La quantité $\frac{e^2}{h}$ est le quantum de conductance que l'on notera $\mathcal{G}_0$ par la suite. Dans le cas d'un système non magnétique, chaque mode propagatif contient 2 électrons. Le quantum de conductance est alors $\frac{2e^2}{h}$. La conductance est donnée par le rapport entre I et V :

$$\mathcal{G} = \frac{I}{V} = \mathcal{G}_0 T(E_F). \tag{4.21}$$

4.3 Méthode des fonctions de Green

La transmission $T(E)$ est la quantité centrale du formalisme de Landauer. Dans cette section, nous montrerons comment elle peut être calculée à partir des fonctions de Green avancées et retardées du système.

4.3.1 Découpage du système

Comme dans la section précédente, on divise le système en trois parties : l'électrode de gauche (L), le conducteur (C) et l'électrode de droite (R) (voir figure 4.2). La matrice de l'hamiltonien dans la base localisée peut être découpée en blocs correspondant à ces différentes parties :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H_L} & \mathbf{H_{LC}} & \mathbf{H_{LR}} \\ \mathbf{H_{CL}} & \mathbf{H_C} & \mathbf{H_{CR}} \\ \mathbf{H_{RL}} & \mathbf{H_{RC}} & \mathbf{H_R}. \end{pmatrix} \tag{4.22}$$

On choisit la partie centrale suffisamment grande pour qu'il n'y ait aucun couplage entre les deux électrodes. On a donc $\mathbf{H_{RL}} = \mathbf{H_{LR}} = \mathbf{0}$. Par ailleurs, l'hamiltonien du système est hermitique, ce qui implique $\mathbf{H_{CL}} = \mathbf{H_{LC}}^\dagger$ et $\mathbf{H_{CR}} = \mathbf{H_{RC}}^\dagger$. La matrice $\mathbf{H}$ est donc de la forme :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H_L} & \mathbf{H_{LC}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{H_{LC}}^\dagger & \mathbf{H_C} & \mathbf{H_{CR}} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H_{CR}}^\dagger & \mathbf{H_R} \end{pmatrix}. \tag{4.23}$$

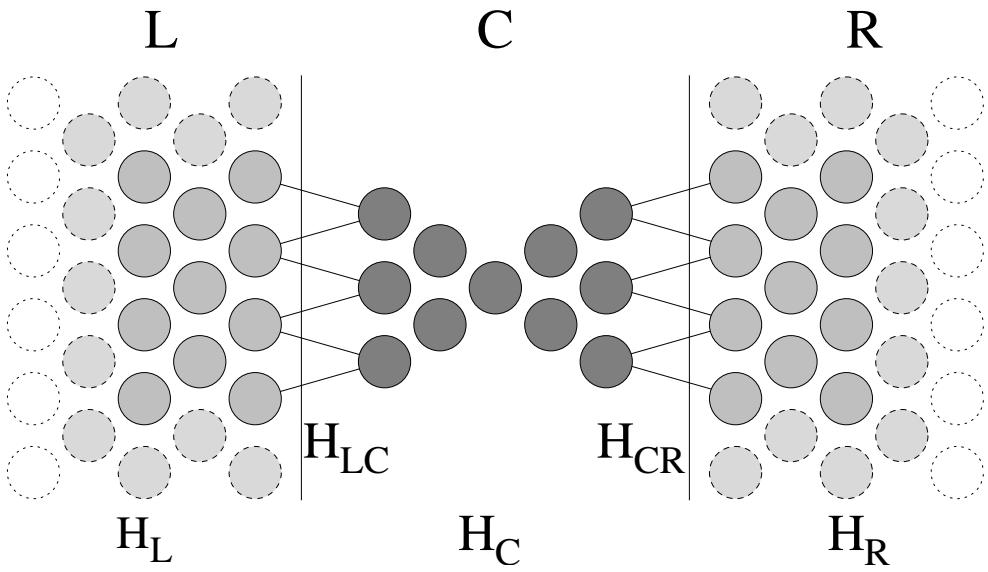


Fig. 4.2: Découpage du système

Le bloc $\mathbf{H_C}$ est de taille finie puisque le conducteur contient un nombre fini d'atomes. Il est de taille $N_C \times N_C$ où N_C est le nombre de spin-orbitales présentes dans le conducteurs. Les blocs $\mathbf{H_L}$ et $\mathbf{H_R}$ sont infinis puisqu'ils correspondent aux deux électrodes infinies. Les blocs $\mathbf{H_{LC}}$ et $\mathbf{H_{RC}}$ qui couplent le conducteur aux électrodes sont de taille $\infty \times N_C$. Néanmoins, dans notre modèle, la portée des interactions est limitée par le rayon de coupure R_c et seul un nombre fini d'atomes dans les électrodes sont couplés à des atomes du conducteur. Les blocs $\mathbf{H_{LC}}$ et $\mathbf{H_{RC}}$ contiennent donc un nombre fini d'éléments non nuls.

La matrice de recouvrement peut se découper de la même manière :

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S_L} & \mathbf{S_{LC}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{S_{LC}}^\dagger & \mathbf{S_C} & \mathbf{S_{CR}} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S_{CR}}^\dagger & \mathbf{S_C} \end{pmatrix} \tag{4.24}$$

4.3.2 Fonction de Green

La matrice $\widetilde{\mathbf{G}}(E)$ représentant la fonction de Green retardée du système est définie par l'équation matricielle 1.69 :

$$\widetilde{\mathbf{G}}(E) = (E^+\mathbf{S} - \mathbf{H})^{-1}. \tag{4.25}$$

où $\mathbf{S}$ est la matrice de recouvrement et $E^+ = \lim_{\eta \to 0} E + \mathrm{i}\eta$. Dans la pratique, on ajoute une petite partie imaginaire $\eta > 0$ à l'énergie E pour calculer la fonction de Green et dans la suite, on omettra l'exposant $+$. La matrice $\widetilde{\mathbf{G}}(E)$ peut elle aussi se découper en blocs.

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

$$\begin{pmatrix} \mathbf{W_L}(E) & \mathbf{W_{LC}}(E) & \mathbf{0} \\ \mathbf{W_{LC}}^{\dagger}(E) & \mathbf{W_C}(E) & \mathbf{W_{RC}}^{\dagger}(E) \\ \mathbf{0} & \mathbf{W_{RC}}(E) & \mathbf{W_R}(E) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{L}}(E) & \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{LC}}(E) & \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{LR}}(E) \\ \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{CL}}(E) & \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E) & \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{CR}}(E) \\ \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{RL}}(E) & \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{RC}}(E) & \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{R}}(E) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{I_L} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I_C} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I_R} \end{pmatrix} \tag{4.26}$$

Cette équation matricielle peut être résolue pour chaque matrice bloc. Pour la fonction de Green du conducteur, on obtient :

$$\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E) = \left(E\mathbf{S_C} - \mathbf{H_C} - \mathbf{\Sigma_L}(E) - \mathbf{\Sigma_R}(E)\right)^{-1} \tag{4.27}$$

où on a introduit les *self-energies* $\mathbf{\Sigma_L}(E)$ et $\mathbf{\Sigma_R}(E)$ qui décrivent l'influence des électrodes de gauche et de droite sur la structure électronique de la partie centrale. La *self-energy* $\mathbf{\Sigma_\Omega}(E)$ de l'électrode Ω est donnée par :

$$\begin{aligned} \mathbf{\Sigma_\Omega}(E) &= \mathbf{W_{C\Omega}}(E)\mathbf{W_\Omega}(E)^{-1}\mathbf{W_{\Omega C}}(E) \\ &= \mathbf{W_{C\Omega}}(E)\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{\Omega}}(E)\mathbf{W_{\Omega C}}(E). \end{aligned} \tag{4.28}$$

Il s'agit d'une matrice de taille $N_C \times N_C$. La matrice $\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{\Omega}}(E) = \mathbf{W_\Omega}(E)^{-1}$ correspond à la fonction de Green de l'électrode Ω en l'absence du conducteur. Elle est différente de la matrice $\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{\Omega}}(E)$ définie par l'équation 4.26, qui correspond à la fonction de Green de l'électrode Ω dans le système total :

$$\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{\Omega}}(E) \neq \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{\Omega}}(E) \tag{4.29}$$

La matrice $\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{\Omega}}(E)$ est a priori infinie, mais en pratique, on a besoin de la calculer uniquement sur les atomes de surface en contact avec le conducteur.

On a ainsi pu exprimer la fonction de Green du conducteur à partir du Hamiltonien du conducteur ($\mathbf{H_C}$), du couplage entre les électrodes et le conducteur ($\mathbf{H_{LC}}, \mathbf{H_{RC}}$) et des fonctions de Green de surface des électrodes isolées ($\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{L}}(E), \widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}}(E)$). La matrice $\mathbf{H_C} + \mathbf{\Sigma_L}(E) + \mathbf{\Sigma_R}(E)$ peut être interprétée comme un Hamiltonien effectif de la partie centrale dans lequel est pris en compte l'influence des deux électrodes semi-infinies.

On peut aussi tirer de l'équation 4.26 la relation suivante qui nous sera utile par la suite :

$$\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{RC}}(E) = \widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}}(E)\mathbf{W_{RC}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E). \tag{4.30}$$

Enfin, on introduit les matrices de couplage $\mathbf{\Gamma_L}(E)$ et $\mathbf{\Gamma_R}(E)$ définies par :

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma_L} &= \mathrm{i}\mathbf{W_{CL}}(\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{L}} - \widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{L}}^{\dagger})\mathbf{W_{LC}} \\ &= \mathrm{i}\left(\mathbf{\Sigma_L} - \mathbf{\Sigma_L}^{\dagger}\right) \\ \mathbf{\Gamma_L} &= \mathrm{i}\mathbf{W_{CR}}(\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}}^{\dagger})\mathbf{W_{RC}} \\ &= \mathrm{i}\left(\mathbf{\Sigma_R} - \mathbf{\Sigma_R}^{\dagger}\right). \end{aligned} \tag{4.31}$$

Ces matrices sont hermitiques.

4.3.3 Réponse du système

On considère un électron qui, à l'instant $t = -\infty$ est décrit par une onde de Bloch incidente $\psi^{(n)i}$ de l'électrode de gauche. Le vecteur $\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})i}$ représentant cette onde dans la base LF est solution de l'équation matricielle :

$$(\mathbf{H_L} - E^{(n)}\mathbf{S_L})\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}} = 0 \tag{4.32}$$

On connecte de manière adiabatique l'électrode de gauche au conducteur et à l'électrode de droite. Ainsi, on considère qu'à un instant $t \leq 0$ l'hamiltonien du système est $H(t) = H_L + (H_C + H_R)\exp \epsilon t$, ϵ étant un petit facteur positif qui assure que la connection est établie de manière adiabatique. La fonction d'onde $\psi^{(n)}(\mathbf{r}, t)$ se décompose dans la base de spin-orbitales avec des coefficients dépendant du temps $C_\alpha^{(n)}(t)$. A l'instant $t = 0$, cette fonction d'onde a évolué vers un état stationnaire de H ayant la même énergie que l'onde incidente et qu'on notera $\psi^{(n)}$ par la suite.

La réponse du système à $\psi^{(n)i}$ est notée $\psi^{(n)'}$ et la fonction $\psi^{(n)} = \psi^{(n)i} + \psi^{(n)'}$ est solution de l'équation de Schrödinger pour le système total :

Dans la base LF, les vecteurs $\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}$ et $\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})}$ peuvent se décomposer en bloc correspondant aux trois parties du système :

$$\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})} \\ \boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{C}}^{(\boldsymbol{n})} \\ \boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{R}}^{(\boldsymbol{n})} \end{pmatrix} \tag{4.33}$$

A l'instant $t = 0$, la fonction $\psi^{(n)}$ est solution de l'équation de Schrödinger :

$$(\mathbf{H} - E^{(n)}\mathbf{S})(\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}} + \boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{\prime}}) = 0. \tag{4.34}$$

En utilisant le découpage en blocs des matrices $\mathbf{H}$ et $\mathbf{S}$ (formule 4.23 et 4.24), ainsi que la définition de la fonction de Green (formule 4.26), on peut en déduire les vecteurs $\boldsymbol{\psi}_C^{(n)}$ et $\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}$ en fonction du vecteur de source $\boldsymbol{\psi}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{C}}^{(\boldsymbol{n})} &= \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E^{(n)})\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}} \\ \boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{R}}^{(\boldsymbol{n})} &= \widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{RC}}(E^{(n)})\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}. \end{aligned} \tag{4.35}$$

En utilisant l'équation 4.30, on peut faire apparaître la fonction de Green de l'électrode isolée et la fonction de Green de la partie centrale dans la formule de $\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}$:

$$\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{R}}^{(\boldsymbol{n})} = \widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}}(E^{(n)})\mathbf{W}_{\mathbf{RC}}(E^{(n)})\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E^{(n)})\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}. \tag{4.36}$$

On a ainsi déterminé la réponse du système aux électrons injectés par le réservoir de gauche.

4.3.4 Populations et courants

On note $C_\alpha^{(n)}$ la composante du vecteur $\boldsymbol{\psi^{(n)}}$ sur la spin-orbitale α ($\alpha = i\lambda\sigma$). La charge $N^{(L)}$ contenue à l'instant t dans le système, suite à l'injection des électrons venant du réservoir de gauche est donnée par (après sommation sur l'ensemble des ondes incidentes possibles) :

$$\begin{aligned} N^{(L)}(t) &= \sum_{\substack{n \\ \alpha,\beta}} f_n C_\alpha^{(n)}(t) C_\beta^{(n)*}(t) \mathbf{S}_{\beta\alpha} \\ &= \mathrm{Tr}[\sum_n f_n \boldsymbol{\psi^{(n)}}(t) \boldsymbol{\psi^{(n)\dagger}}(t) \mathbf{S}] \end{aligned} \tag{4.37}$$

La charge $N_\Omega^{(L)}$ contenue à l'instant t dans la partie Ω du système, suite à l'injection des électrons venant du réservoir de gauche est définie par la population de Mulliken (cf. chapitre 1) :

$$\begin{aligned} N_\Omega^{(L)}(t) &= \mathrm{Re}(\sum_{\substack{n \\ \alpha_\Omega \in \Omega,\beta}} f_n C_{\alpha_\Omega}^{(n)}(t) C_\beta^{(n)*}(t) S_{\beta\alpha_\Omega}) \\ &= \sum_n f_n \mathrm{Re}(\mathrm{Tr}_\Omega[\boldsymbol{\psi}^{(n)}(t) \boldsymbol{\psi}^{(n)\dagger}(t) \mathbf{S}]) \end{aligned} \tag{4.38}$$

Dans la première ligne de cette équation, la sommation sur α s'effectue sur la partie Ω du système alors que la sommation sur l'indice β s'effectue sur le système global. C'est pourquoi, sur la seconde ligne, quand on passe à une écriture matricielle, on utilise une trace partielle Tr_Ω. En utilisant le découpage de la matrice $\mathbf{S}$ et du vecteur $\boldsymbol{\psi}^{(n)}$, on peut décomposer cette trace partielle selon les différentes parties du système :

$$N_\Omega^{(L)} = \sum_n f_n \left(\mathrm{Tr}[\boldsymbol{\psi}_\Omega^{(n)} \boldsymbol{\psi}_\Omega^{(n)\dagger} \mathbf{S}_\Omega] + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}[\boldsymbol{\psi}_{\bar{\Omega}}^{(n)} \boldsymbol{\psi}_\Omega^{(n)\dagger} \mathbf{S}_{\Omega\bar{\Omega}}] + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}[\boldsymbol{\psi}_\Omega^{(n)} \boldsymbol{\psi}_{\bar{\Omega}}^{(n)\dagger} \mathbf{S}_{\bar{\Omega}\Omega}] \right). \tag{4.39}$$

On définit la charge $N_\Omega^{(L)'}$ où les termes couplant Ω et $\bar{\Omega}$ sont négligés :

$$N_\Omega^{(L)'} = \sum_n f_n \mathrm{Tr}[\boldsymbol{\psi}_\Omega^{(n)} \boldsymbol{\psi}_\Omega^{(n)\dagger} \mathbf{S}_\Omega] \tag{4.40}$$

Le courant issu du réservoir de gauche ($I_{L\to R}$) est donné soit par le flux d'électrons venant de $L + C$, soit par le flux d'électrons entrant dans R . Ainsi,

$$2I_{L\to R} = -e\frac{\partial}{\partial t}(N_R^{(L)} - N_{\bar{R}}^{(L)}) \tag{4.41}$$

où $\bar{R} = L + C$ correspond à la partie centrale et à l'électrode de gauche. En utilisant la formulation 4.39 de la charge, on remarque que les termes couplant R et $\bar{R}$ s'annulent, et que seules les charges N' restent :

$$I_{L\to R} = -\frac{e}{2}\frac{\partial}{\partial t}(N_R^{(L)'} - N_{\bar{R}}^{(L)'}) \tag{4.42}$$

On calcule dans un premier temps $\frac{\partial}{\partial t}N_R^{(L)'}$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}N_R^{(L)'} &= \sum_n f_n \frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Tr}\left[\mathbf{S}_R \boldsymbol{\psi}_R^{(n)}(t)\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}(t)\right] \\ &= \sum_n f_n \mathrm{Tr}\left[\mathbf{S}_R \frac{\partial \boldsymbol{\psi}_R^{(n)}(t)}{\partial t}\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}(t)\right] + \text{c.c.} \\ &= 2\sum_n f_n \mathrm{Re}\left(\mathrm{Tr}\left[\mathbf{S}_R \frac{\partial \boldsymbol{\psi}_R^{(n)}(t)}{\partial t}\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}(t)\right]\right).\end{aligned} \tag{4.43}$$

La fonction d'onde $\psi^{(n)}(t)$ est solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi^{(n)}(t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\psi^{(n)}(t), \tag{4.44}$$

et le vecteur $\boldsymbol{\psi}^{(n)}$ est donc solution de l'équation matricielle

$$\mathrm{i}\hbar\mathbf{S}\frac{\partial \boldsymbol{\psi}^{(n)}(t)}{\partial t} = \mathbf{H}\boldsymbol{\psi}^{(n)}(t). \tag{4.45}$$

En utilisant le découpage par bloc du système, on en déduit le vecteur $\frac{\partial \boldsymbol{\psi}_R^{(n)}(t)}{\partial t}$:

$$\mathbf{S}_R\frac{\partial \boldsymbol{\psi}_R^{(n)}(t)}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left(\mathbf{H}_R\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}(t) + \mathbf{H}_{R\bar{R}}\boldsymbol{\psi}_{\bar{R}}^{(n)}(t) - \mathrm{i}\hbar\mathbf{S}_{R\bar{R}}\frac{\partial \boldsymbol{\psi}_{\bar{R}}^{(n)}(t)}{\partial t}\right). \tag{4.46}$$

On utilise cette formulation dans l'équation 4.43 :

$$\frac{\partial}{\partial t}N_R^{(L)'} = 2\sum_n f_n \mathrm{Re}\left(\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\mathrm{Tr}\left[(\mathbf{H}_{R\bar{R}} - \mathrm{i}\hbar\mathbf{S}_{R\bar{R}}\frac{\partial}{\partial t})\boldsymbol{\psi}_{\bar{R}}^{(n)}(t)\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}(t)\right]\right). \tag{4.47}$$

Le terme $\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\mathrm{Tr}[\mathbf{H}_R\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}]$ est imaginaire et disparaît avec quand on prend la partie réelle.

A $t = 0$, l'état n est stationnaire et la dérivée de la fonction d'onde par rapport au temps est simplement :

$$\frac{\partial \boldsymbol{\psi}^{(n)}}{\partial t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E^{(n)}\boldsymbol{\psi}^{(n)}. \tag{4.48}$$

La formule 4.47 devient donc :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}N_R^{(L)'} &= \frac{2}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Im}\left(\mathrm{Tr}\left[(\mathbf{H}_{R\bar{R}} - E^{(n)}\mathbf{S}_{R\bar{R}})\boldsymbol{\psi}_{\bar{R}}^{(n)}(t)\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}(t)\right]\right) \\ &= -\frac{2}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Im}\left(\mathrm{Tr}\left[\mathbf{W}_{R\bar{R}}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_{\bar{R}}^{(n)}(t)\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}(t)\right]\right),\end{aligned} \tag{4.49}$$

où on a fait intervenir les blocs de la matrice $\mathbf{W}(E) = E\mathbf{S} - \mathbf{H}$ et utilisé la relation $\mathrm{Re}(Z/\mathrm{i}) = \mathrm{Im}(Z)$.

Le terme $\frac{\partial}{\partial t}N_{\bar{R}}^{(L)'}$ de la formule du courant 4.42 s'obtient de la même manière en inversant $\bar{R}$ et R. On peut alors calculer le courant total allant de la gauche vers la droite :

$$I_{L\to R} = \frac{e}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Im}\left(\mathrm{Tr}\left[\mathbf{W}_{R\bar{R}}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_{\bar{R}}^{(n)}\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}\right] - \mathrm{Tr}\left[\mathbf{W}_{\bar{R}R}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}\boldsymbol{\psi}_{\bar{R}}^{(n)\dagger}\right]\right). \tag{4.50}$$

Dans la matrice $\mathbf{W}_{\bar{R}R}$, seuls les termes qui couplent l'électrode de droite et l'électrode de gauche sont non nuls puisqu'on a supposé qu'il n'y avait aucune interaction directe entre les deux électrodes. Ainsi seules les parties C et R interviennent dans la formule du courant :

$$I_{L\to R} = \frac{e}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Im}\left(\mathrm{Tr}\left[\mathbf{W}_{CR}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}\boldsymbol{\psi}_C^{(n)\dagger}\right] - \mathrm{Tr}\left[\mathbf{W}_{RC}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_C^{(n)}\boldsymbol{\psi}_R^{(n)\dagger}\right]\right), \tag{4.51}$$

soit en remarquant que $\mathbf{W}$ est hermitique :

$$I_{L\to R} = \frac{2e}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Im}\left(\mathrm{Tr}\left[\mathbf{W}_{CR}(E^{(n)})\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}\boldsymbol{\psi}_C^{(n)\dagger}\right]\right), \tag{4.52}$$

On remplace dans la formule précédente $\boldsymbol{\psi}_R^{(n)}$ et $\boldsymbol{\psi}_C^{(n)}$ par leur expression en fonction du vecteur source $\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}$ (formules 4.35 et 4.36). On a alors :

$$I_{L\to R} = \frac{2e}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Im}\left(\mathrm{Tr}\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}\dagger}\mathbf{W}_{\mathbf{LC}}\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}\mathbf{W}_{\mathbf{CR}}\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}}^{\dagger}\mathbf{W}_{\mathbf{RC}}\right]\right), \tag{4.53}$$

où on a omis les $E^{(n)}$. En utilisant l'hermiticité de la matrice $\mathbf{W}$ et la formule $\mathrm{Im}\mathrm{Tr}\mathbf{A} = -\mathrm{i}/2(\mathrm{Tr}\mathbf{A} - \mathrm{Tr}\mathbf{A}^{\dagger})$, on peut écrire :

$$I_{L\to R} = -\frac{e}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Tr}\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}\dagger}\mathbf{W}_{\mathbf{LC}}\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}\mathbf{W}_{\mathbf{CR}}\mathrm{i}(\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{R}}^{\dagger})\mathbf{W}_{\mathbf{RC}}\right]. \tag{4.54}$$

On fait ainsi appaître la matrice de couplage $\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}$ (cf. équation 4.31) : Γ_R :

$$I_{L\to R} = -\frac{e}{\hbar}\sum_n f_n \mathrm{Tr}\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}\dagger}\mathbf{W}_{\mathbf{LC}}\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}\right]. \tag{4.55}$$

Dans l'équation précédente, l'ensemble des matrices qui interviennent dépendent de l'énergie et doivent être prises en $E^{(n)}$ et la somme sur n s'effectue sur l'ensemble des états incidents de l'électrode de gauche. Il s'agit donc d'une formule de la forme $\sum_n f(E^{(n)} - \mu_L)g_n(E^{(n)})$, que l'on peut réécrire, en faisant intervenir une intégrale sur l'ensemble des énergies, $\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_L)\sum_n g_n(E)\delta(E-E^{(n)})\mathrm{d}E$, soit :

$$\begin{aligned} I_{L\to R} = -\frac{e}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_L)\mathrm{Tr}[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E)\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}(E)(\sum_n \boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}}\boldsymbol{\psi}_{\boldsymbol{L}}^{(\boldsymbol{n})\boldsymbol{i}\dagger}\delta(E-E^{(n)})) \\ \mathbf{W}_{\mathbf{LC}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}(E)]\mathrm{d}E \end{aligned} \tag{4.56}$$

Par définition des fonctions de Green avancées et retardées (voir chapitre 1, formule 1.63), on a :

$$\sum_n \boldsymbol{\psi}_{\mathbf{L}}^{(n)i}\boldsymbol{\psi}_{\mathbf{L}}^{(n)i\dagger}\delta(E-E^{(n)}) = -\frac{\mathrm{i}}{2\pi}(\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{L}}(E)-\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{L}}^{\dagger}(E)) \tag{4.57}$$

En utilisant cette équation, dans la formule du courant, on fait apparaître la matrice de couplage $\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}(E)$:

$$\begin{aligned} I_{L\to R} &= \frac{e}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_L)\mathrm{Tr}_C\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}\mathbf{W}_{\mathbf{CL}}\mathrm{i}(\frac{\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{L}}-\widetilde{\mathbf{g}}_{\mathbf{L}}^{\dagger}}{2\pi})\mathbf{W}_{\mathbf{LC}}\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}\right]\mathrm{d}E \\ &= \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_L)\mathrm{Tr}\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}(E)\right]\mathrm{d}E, \end{aligned} \tag{4.58}$$

où on a omis les E et utilisé la relation $h = 2\pi\hbar$.

On peut montrer de la même manière que le courant de la gauche vers la droite est donné par :

$$I_{R\to L} = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} f(E-\mu_R)\mathrm{Tr}\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}(E)\right], \tag{4.59}$$

Par analogie avec les formules 4.13 et 4.14 , on a donc :

$$\begin{aligned} T_{L\to R}(E) &= \mathrm{Tr}\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}(E)\right] \\ T_{R\to L}(E) &= \mathrm{Tr}\left[\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}(E)\right] \end{aligned} \tag{4.60}$$

Les probabilités de transmission sont des nombres réels et les matrices de couplage sont hermitiques. On peut donc montrer, comme on l' a vu précédemment que $T_{R\to L}(E) = T_{L\to R}(E) = T(E)$. En utilisant la propriété de permutation cyclique sous la trace, on peut alors noter la transmission totale :

$$T(E) = \mathrm{Tr}\left(\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}(E)\right). \tag{4.61}$$

Il s'agit de la formule de Fisher-Lee [110]. Elle permet de calculer la probabilité de transmission des électrons à travers le système en fonction de la fonction de Green de la partie centrale et des matrices de couplage des deux électrodes.

4.3.5 Canaux de conduction

La matrice non-hermitique sous le signe trace dans la formule précédente est évidemment reliée à la matrice de transmission $\mathbf{T}(E) = \mathbf{t}(E)\mathbf{t}^{\dagger}(E)$ définie par la formule 4.18. En utilisant l'invariance par permutation cyclique sous le signe trace, on fait apparaître la matrice hermitique

$$\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}{}^{1/2}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{R}}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_{\mathbf{C}}^{\dagger}(E)\boldsymbol{\Gamma}_{\mathbf{L}}{}^{1/2}(E) \tag{4.62}$$

qu'on identifie à la matrice de transmission $\mathbf{T}(E)$. La matrice des amplitudes de transmission est alors donnée par

$$\mathbf{t}(E) = \mathbf{\Gamma_L}^{1/2}(E)\widetilde{\mathbf{G}}_\mathbf{C}(E)\mathbf{\Gamma_R}^{1/2}(E). \tag{4.63}$$

La matrice $\mathbf{T}(E)$ est hermitique et quadratique. Ces valeurs propres sont donc des nombres réels positifs. Elles correspondent aux facteurs de transmission des canaux de conduction du système. Les vecteurs propres associés fournissent la décomposition de ces canaux sur les orbitales du conducteur.

Le nombre de canaux de conduction est égale à la dimension de la matrice $\mathbf{T}(E)$ soit $2\times N_C \times N_{\text{orb}}$ où N_C est le nombre d'atomes dans le conducteur et N_{orb} le nombre d'orbitales par atome, et où le facteur 2 permet de tenir compte de la dégénérescence liée au spin.

Dans l'étude des contacts atomiques, on s'intéresse principalement aux canaux de transmission à travers l'atome de contact. Pour les obtenir, il suffit de remarquer que dans la méthode que nous venons de décrire, le découpage du système est arbitraire. On peut donc choisir comme partie centrale le sous-système constitué uniquement de l'atome de contact[1] [111]. La matrice $\mathbf{T}(E)$ correspondante est de taille N_{orb}. En la diagonalisant, on obtient la transmission des N_{orb} modes de conduction du contact.

4.4 Implémentation du calcul

4.4.1 Description des électrodes

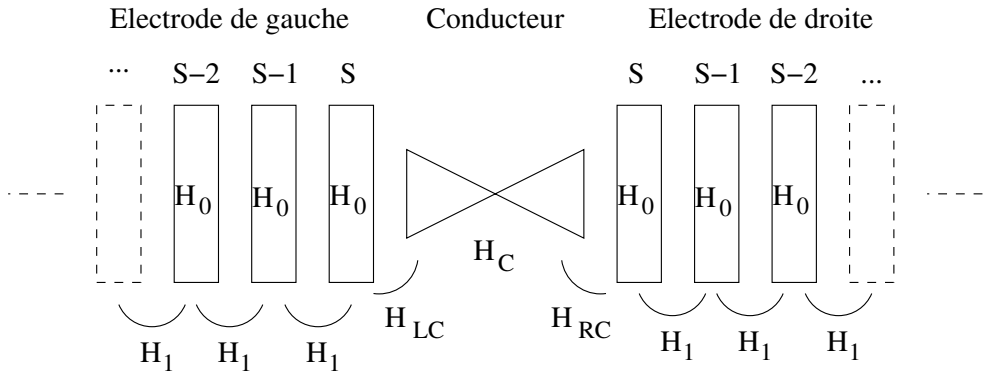


Fig. 4.3: Découpage des électrodes en plans identiques

Les électrodes que l'on considère sont des systèmes parfaits, périodiques selon la direction de propagation du courant z. Leur section dans le plan xy est soit finie dans le cas

[1] Lorsqu'on découpe le système de la sorte, on néglige les interactions entre les atomes au sommet de l'électrode de droite et les atomes au sommet de l'électrode de droite. La transmission totale n'est pas alors exactement la transmission du système total. Jacob a montré que dans le cas d'un contact atomique, l'erreur engendrée est négligeable [111].

d'un fil, soit infinie périodique dans le cas d'une surface. Dans tous les cas, les électrodes peuvent être vues comme une succession de plans identiques dans la direction z. Si on choisit des plans suffisamment épais, de largeur supérieure au rayon de coupure R_c, chaque plan interagit uniquement avec ses deux plans voisins et seul le plan de surface est en contact avec la partie centrale du système (voir figure 4.3). On peut alors se contenter de calculer les fonctions de Green des électrodes isolées g_L et g_R uniquement sur ce dernier plan. La technique utilisée pour calculer la fonction de Green sur la couche de surface dans ce type de système est donnée dans l'annexe E.

Quand on considère des électrodes périodiques dans le plan xy orthogonal à la direction de propagation, le calcul doit être effectué pour un ensemble de vecteurs $\mathbf{k}_{//}$ idéalement répartis dans toute la zone de Brillouin 2D correspondante et le résultat total est obtenu en sommant sur l'ensemble de ces vecteurs. Néanmoins, dans les cas que nous avons étudiés, l'extension du système selon les directions x et y est suffisante pour qu'on puisse limiter le calcul au point $\mathbf{k}_{//} = \mathbf{0}$. Le caractère infini des électrodes dans le plan xy est rendu uniquement par l'utilisation de conditions aux limites périodiques.

4.4.2 Détermination de l'hamiltonien

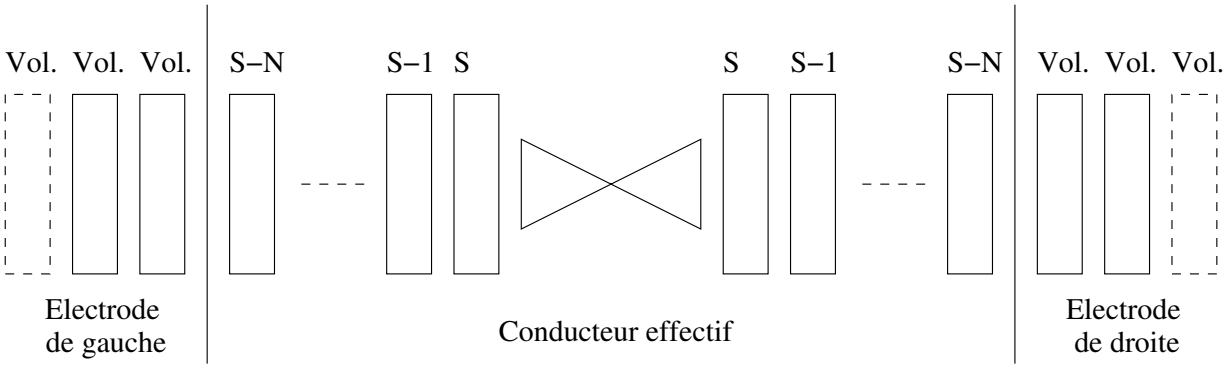


Fig. 4.4: Définition du conducteur effectif

Dans la pratique, pour calculer la transmission, on doit connaître l'hamiltonien du système total. Dans la méthode liaisons fortes que nous utilisons, cet hamiltonien doit être calculé de manière auto-cohérente. Pour réaliser cette tâche, on a choisi de calculer la structure électronique des trois sous-systèmes séparément [2].

Les électrodes sont parfaites. On suppose donc que leur structure électronique est celle du cristal parfait en volume. En réalité, à l'approche de la partie centrale où se trouve le contact atomique, la structure électronique des électrodes est modifiée et n'est plus celle du volume. Pour remédier à ce problème, on remarque que dans la méthode de Landauer, le

[2] Il est tout à fait possible de calculer directement la structure électronique du système total en utilisant les *self energies* des électrodes et l'hamiltonien effectif $H_C + \Sigma_L(E) + \Sigma_R(E)$. Néanmoins cette méthode nécessite une intégration sur l'énergie à chaque itération de l'auto-cohérence et est donc beaucoup plus coûteuse en temps de calcul que la méthode que nous proposons.

choix du découpage est arbitraire. On peut donc décider d'inclure la partie des électrodes dont la structure électronique est modifiée par la présence du contact atomique dans la partie centrale. On définit alors un conducteur effectif contenant la constriction et les premiers plans atomiques des électrodes de telle sorte qu'à la connection entre le conducteur effectif et l'électrode, la structure électronique de l'électrode soit celle du volume (voir 4.4). Nos calculs ont montré que, dans le cas des métaux de transition, à partir de 4 ou 5 plans atomiques sous la surface, la structure électronique est très proche de celle du volume [84]. Il est donc nécessaire de n'ajouter que quelques plans atomiques des électrodes à la partie centrale pour que cette condition soit respectée.

La structure électronique du conducteur effectif est calculée en posant des conditions aux limites périodiques dans les trois directions. Dans les cas que nous avons étudiés, l'extension du système suivant ces trois directions est suffisante pour que l'on puisse limiter le calcul au point Γ.

4.4.3 Définition du niveau de Fermi

Comme on détermine la structure électronique des électrodes et du conducteur séparément, on obtient deux niveaux de Fermi différents (si on suppose que les électrodes sont identiques). Or, à l'équilibre, quand les trois parties sont connectées, le niveau de Fermi est défini de manière unique. Comme les électrodes sont supposées semi-infinies selon la direction z, on peut s'attendre à ce que le niveau de Fermi du système complet soit très proche du niveau de Fermi de volume des électrodes. Il est nécessaire de faire en sorte que le niveau de Fermi dans la partie centrale soit le même.

Une première méthode consiste à ajouter une partie suffisamment grande des électrodes au conducteur effectif. Sa structure électronique sera alors très proche de celle du système total et son niveau de Fermi sera celui des électrodes en volume. Néanmoins pour que cette technique fonctionne, il faut que dans le conducteur effectif la proportion d'atomes appartenant à la constriction soit négligeable devant la proportion d'atomes appartenant aux électrodes. Si on considère des constrictions contenant beaucoup d'atomes (par exemple un long fil monoatomique), le nombre de plans atomiques à ajouter peut être important. Le temps de calcul auto-cohérent de la structure électronique du conducteur effectif peut alors devenir très long.

Une méthode plus rapide consiste à calculer la structure électronique de la partie centrale en fixant le remplissage selon le niveau de Fermi des électrodes. On peut alors se contenter de n'ajouter que quelques plans atomiques pour assurer la continuité entre la structure électronique des électrodes et celle du conducteur effectif. C'est cette méthode que nous avons utilisée par la suite.

4.5 Quelques exemples simples

Pour illustrer quelques aspects du formalisme de transport électronique que nous venons d'introduire, nous l'avons appliqué à quelques exemples simples.

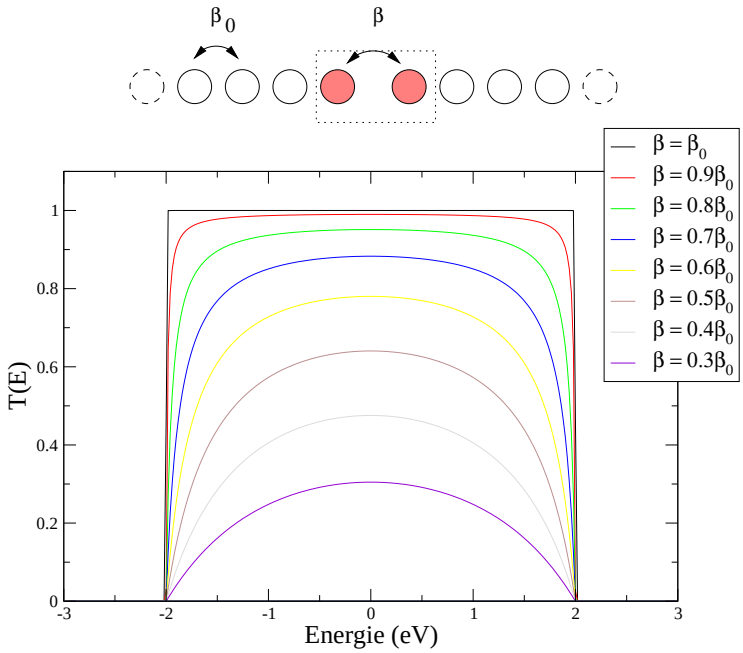


Fig. 4.5: Transmission d'un fil en bande s pure avec un défaut

4.5.1 Défaut géométrique dans un fil

Fil en bande s

Tout d'abord, nous avons étudié le cas d'un fil d'atomes contenant une seule orbitale s. On se limite à une interaction entre premier voisin donnée par l'intégrale de saut $\beta_0 = 1.0$eV et on suppose que le niveau s sur chaque atome est nul ($\epsilon_s = 0$eV).

On considère un conducteur effectif constitué de deux atomes reliés à deux électrodes constituées d'un fil monoatomique parfait semi-infini (voir figure 4.5). On introduit alors un défaut en diminuant l'intégrale de saut β entre les deux atomes du conducteur et on calcule la transmission du système total. La diminution de l'intégrale de saut β peut être vue comme l'introduction d'un défaut géométrique lié à un écartement des deux atomes du conducteur. Dans ce modèle simple on ne détermine pas la structure électronique de chaque partie du système de manière auto-cohérente : on suppose que le niveau s n'est pas modifié par la présence du défaut.

Les résultats sont reportés sur la figure 4.5. Quand $\beta = \beta_0 = 1.0$eV, le système est parfait. Le conducteur est alors balistique et chaque électron de la bande s du fil est transmis avec une probabilité de 1. Ainsi, pour chaque énergie E à l'intérieur de la bande s ($-2\beta_0 \leq E \leq 2\beta_0$), la transmission $T(E)$ du sytème vaut 1. Quand $\beta < \beta_0$, comme on pouvait s'y attendre, une partie de l'onde électronique est réfléchie par le défaut et la transmission dimininue avec l'intégrale de saut β. Notons que les courbes de transmission obtenues sont parfaitement symétriques par rapport au niveau $\epsilon_s = 0$eV.

Quand le défaut géométrique est plus complexe, en plus de la réflexion, des effets d'in-

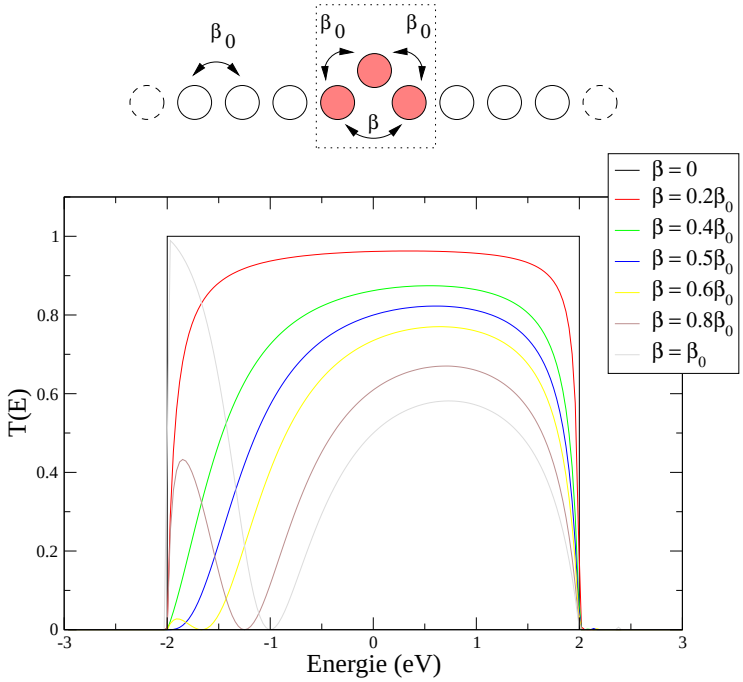


Fig. 4.6: Transmission d'un fil en bande s pure contenant un triangle d'atomes

terférences peuvent intervenir. Pour illustrer ces effets, on considère un fil contenant un triangle de trois atomes connectés à deux électrodes parfaites. Les intégrales de saut entre l'atome au sommet du triangle et les atomes de la base sont supposées égales à l'intégrale de saut des électrodes (β_0) et on calcule la transmission du système quand l'intégrale de saut β entre les atomes de la base du triangle varie de 0 à β_0 (voir figure 4.6). On simule ainsi un type de défaut susceptible d'apparaître dans les expériences de jonctions à cassure, quand on rapproche les deux électrodes après la formation d'un fil. Ce type de configuration atomique a par ailleurs été prédit dans des fils monoatomiques d'or qui présenteraient une structure "en zigzag" stable [112].

Les résultats sont reportés sur la figure 4.6. Quand les atomes de la base ne sont pas connectés ($\beta = 0$), le système est un fil parfait et la transmission vaut 1. Dès que le triangle se forme, la transmission baisse. Les courbes obtenues ne sont pas symétriques par rapport au centre de la bande : la diminution de transmission est plus importante dans le domaine des énergies négatives. Quand on dépasse la valeur critique $\beta = 0.5\beta_0$, il apparaît un point à l'intérieur de la bande de conduction où la transmission tombe à 0. A cette énergie, les interférences à l'intérieur du triangle entraînent une réflexion totale de l'onde électronique.

Fil d'or

On s'est intéressé ensuite au cas d'un fil monoatomique d'or. Le choix de l'or est particulièrement intéressant puisque des expériences de jonction à cassure dans ce matériau ont révélé l'apparition de fils monoatomiques longs de plusieurs atomes [22].

Pour modéliser l'or, on utilise la paramétrisation *spd* de Mehl et Papaconstantopoulos [48, 49]. On a calculé la transmission de ce fil quand on introduit un défaut géométrique, en écartant la distance entre deux atomes. Pour réaliser ce calcul, on a considéré que les deux électrodes étaient des fils monoatomiques d'or semi-infinis à la distance inter-atomique d'équilibre du volume ($a = 2.88$ Å). Pour le conducteur effectif, on a choisi de considérer un fil de six atomes dans lequel on introduit un défaut en augmentant la distance entre les atomes 3 et 4 ($a_{34} = xa$, avec $x \geq 1$). On estime que la modification des niveaux due à la présence du défaut est négligeable au delà du troisième atome.

Un calcul de structure électronique sur le fil infini parfait nous permet d'obtenir le niveau de Fermi dans les électrodes. Un second calcul de structure électronique sur le conducteur effectif, avec des conditions aux limites périodiques nous permet d'obtenir la modification des niveaux électroniques induite par la présence du défaut. On peut alors calculer la transmission totale du système à l'aide de la formule de Fisher-Lee. Les résultats sont reportés sur la figure 4.7.

Quand $x = 1$ (courbe noire), le système est parfait et le transport est balistique : chaque électron est transmis avec une probabilité de 1. A une énergie donnée, la transmission est alors égale au nombre de modes présents dans le fil. Quand on écarte les deux atomes centraux ($x > 1$), la transmission diminue, comme dans le cas du fil en bande s.

Les modes de propagation correspondent aux bandes σ, π et δ du fil (cf. chapitre 2). Pour analyser l'effet du défaut sur ces différents modes, on a reporté sur la figure 4.7 leur transmission respective. On note alors que la diminution de la transmission avec x est plus ou moins importante selon le canal considéré. Les canaux correspondants aux orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ (bandes δ), qui sont localisées dans le plan perpendiculaire à la direction de transmission z, sont plus affectés par l'éloignement des deux atomes centraux que les canaux correspondants aux orbitales s et d_{z^2} (bandes σ). Aux énergies où la bande σ est essentiellement un état s (en début et fin de bande), la transmission diminue moins rapidement qu'aux énergies où elle a aussi un caractère d prononcé. Les orbitales s sont donc moins affectées par le défaut que les orbitales d.

On note par ailleurs que, contrairement au cas de la bande s pure, les courbes de transmission ne sont pas symétriques par rapport au centre des différentes bandes.

4.5.2 Effet des contacts

On vient de voir que la transmission d'un fil atomique était fortement modifiée par la présence d'un défaut. Un autre effet important est lié au fait que, dans la pratique, un fil atomique est toujours relié à des électrodes massives. Pour comprendre le rôle joué par le contact entre le conducteur atomique et les électrodes, on a étudié la transmission de quelques systèmes simples.

Effet du contact dans un modèle de bande s

Le moyen le plus simple de modéliser le contact est de considérer un fil non-magnétique de N atomes avec une orbitale s par site et une intégrale de saut β entre premiers voisins,

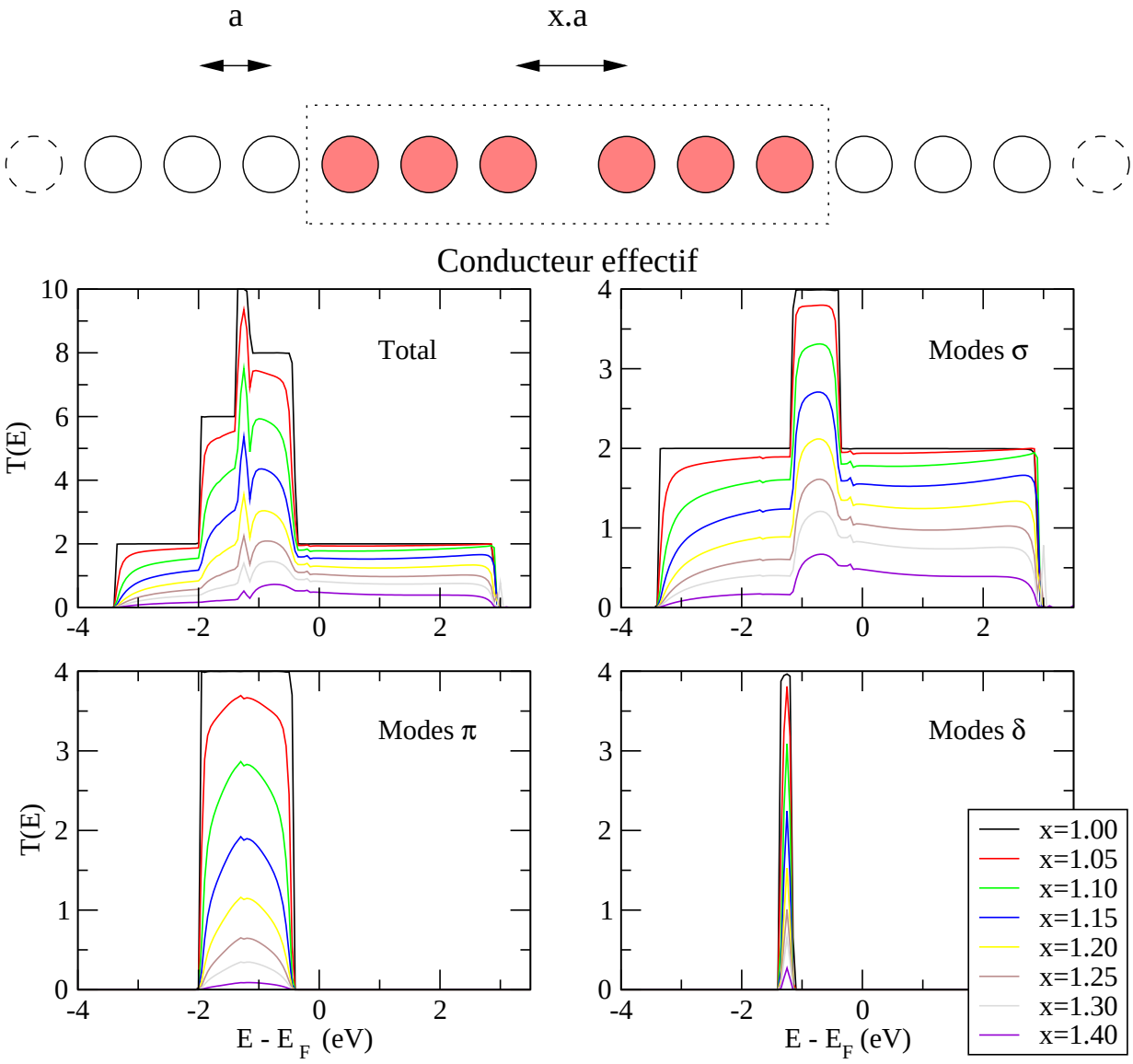


Fig. 4.7: Transmission d'un fil monoatomique d'or avec un défaut géométrique

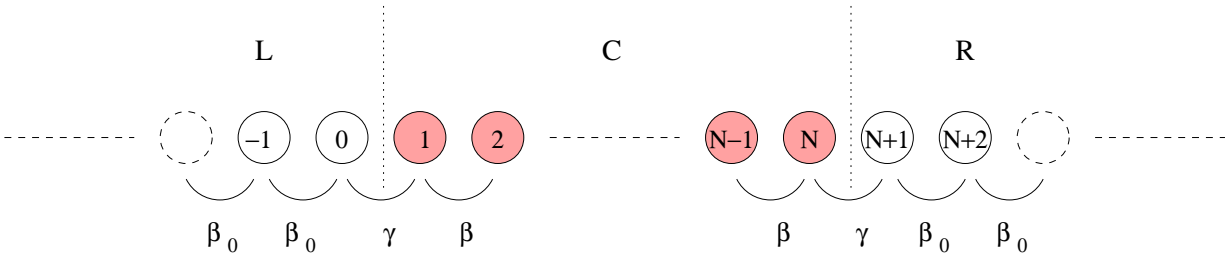


Fig. 4.8: Système modèle

et de le connecter à deux fils semi-infinis avec une intégrale de saut différente β_0 mais le même niveau atomique (voir figure 4.8). Le contact entre les électrodes et le fil fini est établi par le biais d'une intégrale de saut γ. On choisit les trois intégrales de saut négatives et on néglige les recouvrements. On souhaite modéliser le cas où les électrodes sont massives et le conducteur atomique. On choisit donc une intégrale de saut β_0 dans l'électrode plus grande en valeur absolue que l'intégrale de saut β dans le fil, puisque la dispersion électronique est toujours plus grande dans un matériau massif que dans un fil atomique. L'intensité du contact entre les électrodes et le fil est contrôlée par le paramètre γ.

La transmission de ce système peut être calculée analytiquement. La relation de dispersion dans les électrodes est $E = 2\beta_0 \cos(k_0)$. Une onde électronique venant de la gauche avec un vecteur d'onde $k_0 > 0$ est réfléchie par le défaut dans l'électrode de gauche avec une probabilité de réflexion r et transmise dans l'électrode de droite avec une probabilité de transmission t. L'amplitude électronique dans les électrodes peut donc s'écrire :

$$a_n = \begin{cases} e^{ink_0} + re^{-ink_0} & \text{si } n \leq 0 \text{ (électrode de gauche),} \\ te^{ink_0} & \text{if } n > N \text{ (électrode de droite).} \end{cases} \tag{4.64}$$

Dans le fil fini, la relation de dispersion est donnée par $E = 2\beta\cos(k)$ et l'amplitude électronique est de la forme

$$a_n = Ae^{ink} + Be^{-ink} \text{si } 1 \leq n \leq N \text{ (fil fini)} , \tag{4.65}$$

où A et$B$ sont deux inconnues à déterminer. On projette l'équation de Schrödinger sur les quatre atomes situés aux interfaces entre les électrodes et le fil (atomes 0,1,N et $N+1$). On obtient un système de quatres équations :

$$\begin{cases} \beta_0(e^{-ik} + re^{ik}) - E(1+r) + \gamma a_1 & = 0 \\ \gamma(1+r) - Ea_1 + \beta a_2 & = 0 \\ \beta a_{N-1} - Ea_N + \gamma t & = 0 \\ \gamma a_N - Et + \beta_0 te^{ik} & = 0 \end{cases} \tag{4.66}$$

La résolution de ce système fournit la valeur des inconnues A, B, r et t en fonction des intégrales de saut β,β_0,γ, du nombre d'atomes N et de l'énergie E. La transmission d'un

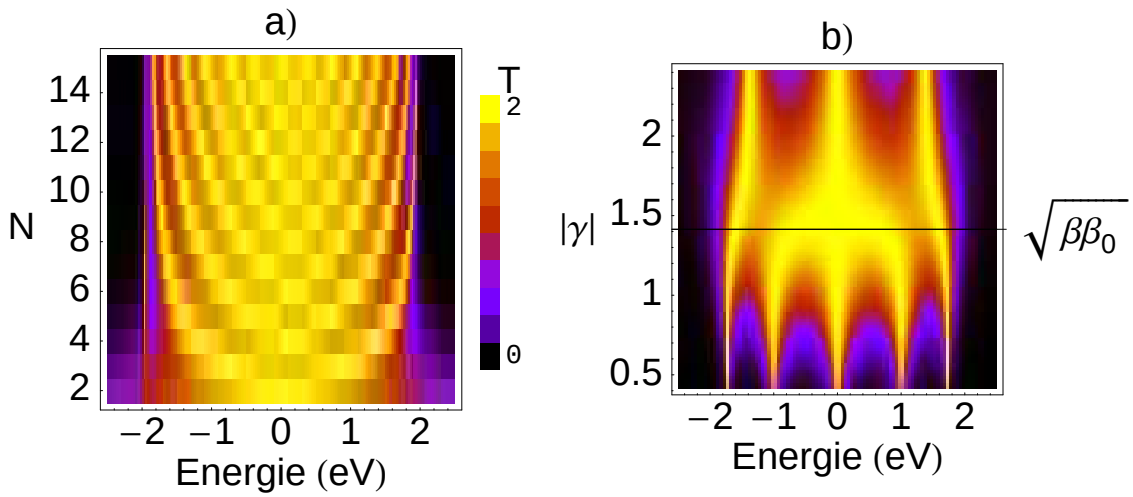


Fig. 4.9: Transmission du système modèle présenté sur la figure 4.8, calculée à partir de l'équation 4.67, a) en fonction de l'énergie E et du nombre d'atomes N dans le fil et b) en fonction de l'énergie et du couplage γ entre le fil et les électrodes.

fil de N atomes est alors le carré du module de t :

$$T_N(E) = \left| \frac{2 \sin k \sin k_0}{\frac{\gamma^2 e^{ik_0}}{\beta\beta_0} \sin(N-1)k - 2 \sin Nk + \frac{\beta\beta_0}{\gamma^2 e^{ik_0}} \sin(N+1)k} \right|^2 , \tag{4.67}$$

où $E = 2\beta \cos k = 2\beta_0 \cos k_0$.

Sur la figure 4.9 a on a tracé la transmission $T_N(E)$ quand $|\beta| < |\gamma| < |\beta_0|$ pour différentes valeurs de N. On remarque tout d'abord que dans la limite des N grands, la transmission est non-nulle uniquement à l'intérieur de la bande d'énergie du fil de N atomes ($|E| \leq 2|\beta|$). A l'extérieur de cette bande, k est imaginaire (puisque $E = 2\beta \cos k$) et l'onde électronique est évanescente. Elle ne peut donc être transmise que si le fil est suffisamment court. Ainsi, quand N est petit ($N < 5$), la transmission possède une partie non nulle qui décroît exponentionellement en dehors de la bande d'énergie $[-2|\beta|, 2|\beta|]$. A l'intérieur de cette bande, la transmission oscille et présente un certain nombre de pics qui augmente avec N. Dans le cas que nous avons représenté ($|\beta| < |\gamma| < |\beta_0|$), il y a N pics de transmission pour un fil de longueur N. Il s'agit d'un phénomène d'interférences. Le système étudié est en effet l'équivalent électronique de l'interféromètre de Fabry-Pérot, les deux interfaces électrodes/conducteur étant analogues à des miroirs semi-réfléchissants. Selon la longueur d'onde, et donc l'énergie, de l'onde incidente, l'ensemble des ondes transmises et réfléchies par les deux interfaces se recombinent de manière constructive ou destructive dans l'électrode de droite. Pour un vecteur d'onde donné, la transmission oscille en fonction de la longueur du conducteur. Au milieu de la bande ($E = 0$ ou $k = k_0 = \pi/2$), la transmission

oscille entre deux valeurs quand N passe de pair à impair :

$$T_N(0) = \begin{cases} 1 & \text{si } N \text{ est impair ,} \\ 4/(\gamma^2/\beta\beta_0 + \beta\beta_0/\gamma^2)^2 & \text{si } N \text{ est pair .} \end{cases} \tag{4.68}$$

Quand $\gamma = -\sqrt{\beta\beta_0}$, cette oscillation disparaît et la transmission est parfaite, au centre de la bande, quelle que soit la valeur de N.

Sur la figure 4.9 b, on a reporté la dépendance en γ de la transmission d'un fil de cinq atomes. Pour $|\gamma| = \sqrt{\beta\beta_0}$ la transmission est très proche de 1 sur tout le spectre d'énergie de la bande s du fil. Quand $|\gamma|$ est faible, N pics apparaissent à des énergies proches des valeurs propres de la chaîne finie isolée. Quand $|\gamma|$ augmente, les pics sont décalés de telle sorte que certains d'entre eux se retrouvent en dehors de la bande permise. Dans notre cas on observe $N-2$ pics dont la largeur décroît lorsque γ augmente.

Ainsi, le nombre d'oscillations dans les courbes de transmission augmente avec le nombre d'atomes dans le fil et l'intensité du contact γ contrôle l'amplitude de ces oscillations. Nos résultats montrent qu'un contact trop fort ou trop faible empêche la transmission alors qu'avec un choix approprié de γ, celle-ci peut être parfaite. L'optimisation du couplage γ est analogue à une adaptation d'impédance entre les électrodes et le conducteur.

Ce premier modèle simplifié nous a donc permis de comprendre l'influence du contact sur la transmission d'un système atomique. On considère maintenant un système plus complexe où les électrodes sont deux surfaces semi-infinies, telles que sur la figure 4.10. On considère toujours une seule orbitale s par site, de niveau électronique nul. On limite l'interaction aux permiers voisins et on pose l'intégrale de saut à 1eV, aussi bien dans le fil que dans l'électrode massive. Les deux atomes aux extrémités du fil sont chacun en contact avec quatre atomes de surface des électrodes. Les résultats sont montrés sur la figure 4.10. Ils sont très proches de ceux obtenus dans le cas du fil infini. La courbe de transmission oscille en fonction de N et E. Au milieu de la bande, la transmission est proche de 1 et présente des oscillations paire-impaire. Des calculs supplémentaires avec différentes distances entre le fil fini et les surfaces révèlent que, comme dans le cas du fil infini, l'intensité du contact influe sur l'amplitude des oscillations. A partir de ces résultats, on peut conclure que, dans le cas d'une bande s pure, l'utilisation comme électrode d'un fil monoatomique ou d'un système massif ne modifie pas fortement la transmission. Dans les deux cas, il est possible d'obtenir une transmission quasi parfaite en optimisant le couplage électrode/conducteur.

Effet du contact dans un métal en bandes *spd*

Pour étudier l'effet des contacts dans un système avec une structure électronique réaliste, on a calculé la transmission d'un système identique constitué d'atomes d'or. Un tel système est relativement réaliste dans le cas de l'or, puisque expérimentalement, des fils monoatomiques se forment dans les expériences de contact atomique d'or. Les deux électrodes considérées sont des surfaces FCC (001). Pour le conducteur effectif, on choisit un fil de N atomes et cinq plans atomiques des électrodes. On se limite à 3×3 atomes dans le plan xy et on simule le caractère infini des surfaces en imposant des conditions aux limites

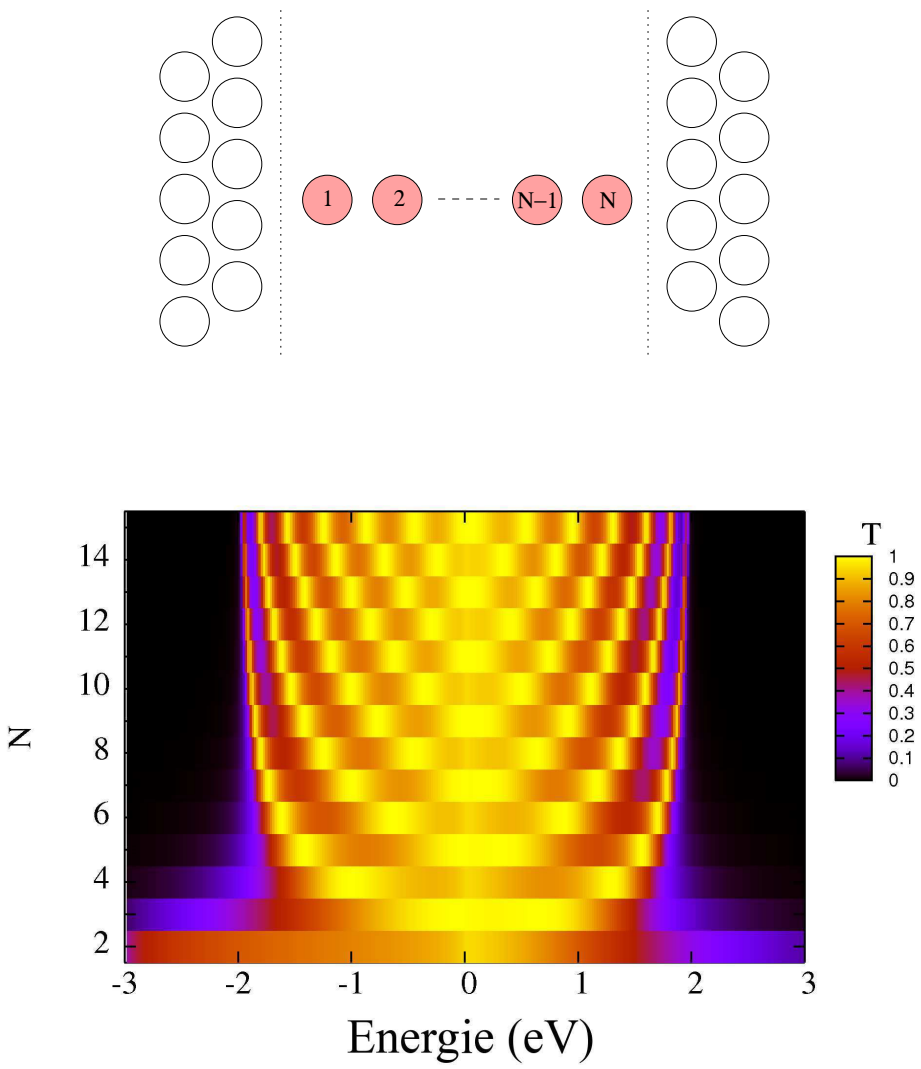


Fig. 4.10: Transmission du système modèle présenté ci-dessus en fonction de l'énergie E et du nombre d'atomes N dans le fil. Paramétrisation s.

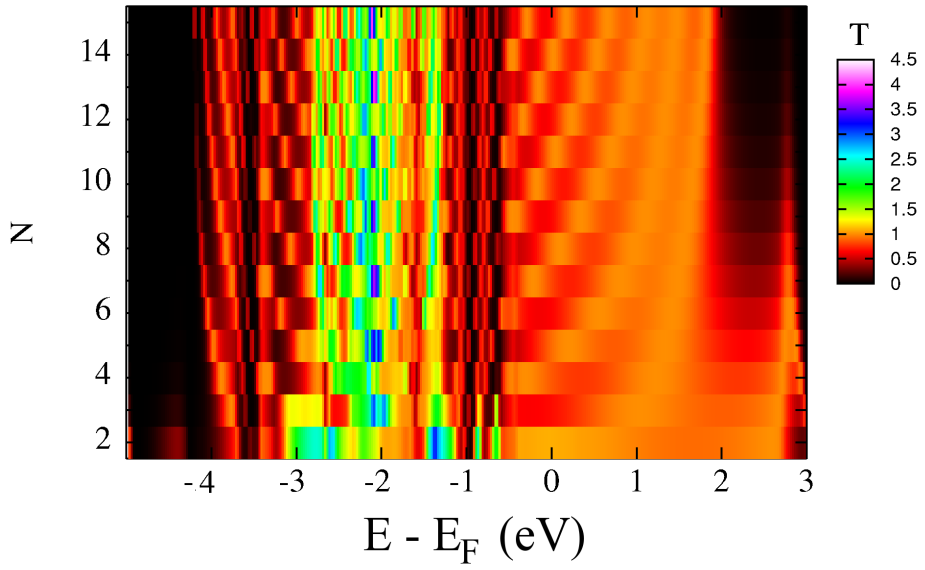


Fig. 4.11: Transmission du contact d'or présenté sur la figure 4.10 en fonction de l'énergie E et du nombre d'atomes N dans le fil. Paramétrisation *spd*.

périodiques dans les directions x et y. On suppose que l'extension en xy du système est suffisante pour qu'on puisse limiter le calcul aux ondes de vecteur d'onde nul dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation ($k_{//} = 0$). Pour modéliser l'or, on utilise la paramétrisation *spd* de Mehl et Papaconstantopoulos [48, 49].

On calcule dans un premier temps la structure électronique du conducteur effectif de manière autocohérente en imposant une condition aux limites périodiques selon x,y et z. A partir de l'hamiltonien ainsi trouvé, on calcule la transmission du système connecté aux deux électrodes d'or. La transmission obtenue en fonction du nombre d'atomes dans le fil est reportée sur la figure 4.11. On peut voir que sur la plage d'énergie où seule la bande s est présente ($[-1\text{eV}; 2\text{eV}]$), les courbes de transmission sont similaires à la figure 4.10, avec des oscillations en fonction de N et E, proches de la transmission parfaite $T = 2$. Dans la bande d'énergie qui correspond aux états d ($[-4\text{eV}; -1\text{eV}]$), $T(E)$ a un comportement plus complexe et ne présente plus un motif d'oscillations simples. Il est alors clair que la présence des contacts avec les électrodes affecte fortement le transport des électrons d. Mais dans l'or, les électrons d ne participent pas à la conductance à bas voltage puisque le niveau de Fermi (0 sur la courbe) a un caractère s pur. Ainsi, dans les contacts atomiques d'or la conductance est proche du quantum de conductance et présente de légères oscillations quand la taille du fil augmente. Cet effet a été observé expérimentalement [22] et expliqué théoriquement [113].

Au contraire, dans les métaux de transition comme le fer, des électrons s, p et d sont présents au niveau de Fermi et la conductivité des contacts atomiques est complexe et

difficilement prédictible [43]. Pour illustrer qualitativement l'importance des contacts dans un tel cas, on a calculé la transmission d'un fil de fer non-magnétique de 5 atomes connecté à deux surfaces BCC (001) et on l'a décomposée selon la contribution des différents canaux. On a utilisé la paramétrisation *spd* du fer de Mehl et Papaconstantopoulos [48, 49] et comme dans le cas précédent, on a réalisé dans un premier temps un calcul de structure électronique auto-cohérent sur un conducteur effectif contenant le fil de 5 atomes et 5 plans atomiques des électrodes. Les transmissions obtenues pour les différents canaux sont tracées sur la figure 4.12. On a aussi reporté la densité locale sur l'atome central du fil, et la densité d'états locale à la surface et en volume d'une électrode isolée. Par souci de comparaison, on a calculé les mêmes quantités dans le cas d'un fil infini parfait et donc en l'absence de contacts.

La décomposition σ, π, δ correspond aux bandes σ, π et δ du fil infini définies précédement : le mode σ est issu de l'hybridation des orbitales s,p_z et d_{z^2}, le mode π est issu de l'hybridation des orbitales p_x,p_y,d_{xz} et d_{yz}, et le mode δ correspond aux orbitales d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$ pures. Dans le cas du fil infini, les canaux de conduction coïncident exactement avec ces bandes. Dans le cas du fil connecté aux deux surfaces, les différentes orbitales sont couplées, à cause de la présence du contact. Pour obtenir les canaux de conduction, on utilise alors la méthode expliquée dans section 4.3.5, en se basant sur l'atome central. Une analyse du caractère des différents modes de conduction à travers cet atome révèle qu'ils sont néanmoins très proches des canaux purs σ,π et δ. C'est pourquoi nous avons gardé cette dénomination pour classer les modes de transmission dans ce cas sur la figure 4.12.

Dans le cas du fil couplé à deux surfaces, la transmission n'est plus entière mais présente de fortes oscillations en fonction de E. Pour avoir un meilleur aperçu de la situation, on a tracé la densité d'états locale projetée sur les orbitales contribuant à chaque canal. Pour l'atome central du fil, la densité d'états obtenue a des similarités avec celle du fil infini, notamment en ce qui concerne la largeur des bandes et la position de certains pics. Cela est particulièrement vrai pour la bande δ. En effet, tout le poids de la densité des états δ est concentré sur la même plage d'énergie que dans le fil infini.

Cela n'est plus vrai pour les densités d'états locales dans les électrodes (en volume ou en surface), puisque la symétrie y est complétement modifiée. Il en résulte que les différentes densité d'états ont un poids significatif, mais plus faible, sur l'ensemble du spectre. Par conséquent, les canaux de transmission sont fortement affectés. En particulier, la transmission des états δ devient très faible. En effet, les états δ de l'électrode ne peuvent être transmis dans le fil que sur une bande d'énergie étroite, et une grande partie des électrons δ est donc réfléchie au niveau du contact. On voit ainsi que la différence de symétrie entre le conducteur et les électrodes affecte de manière importante la transmission des électrons d.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une méthode pour calculer la conductance électrique d'un contact atomique. Dans le formalisme de Landauer et dans l'approximation

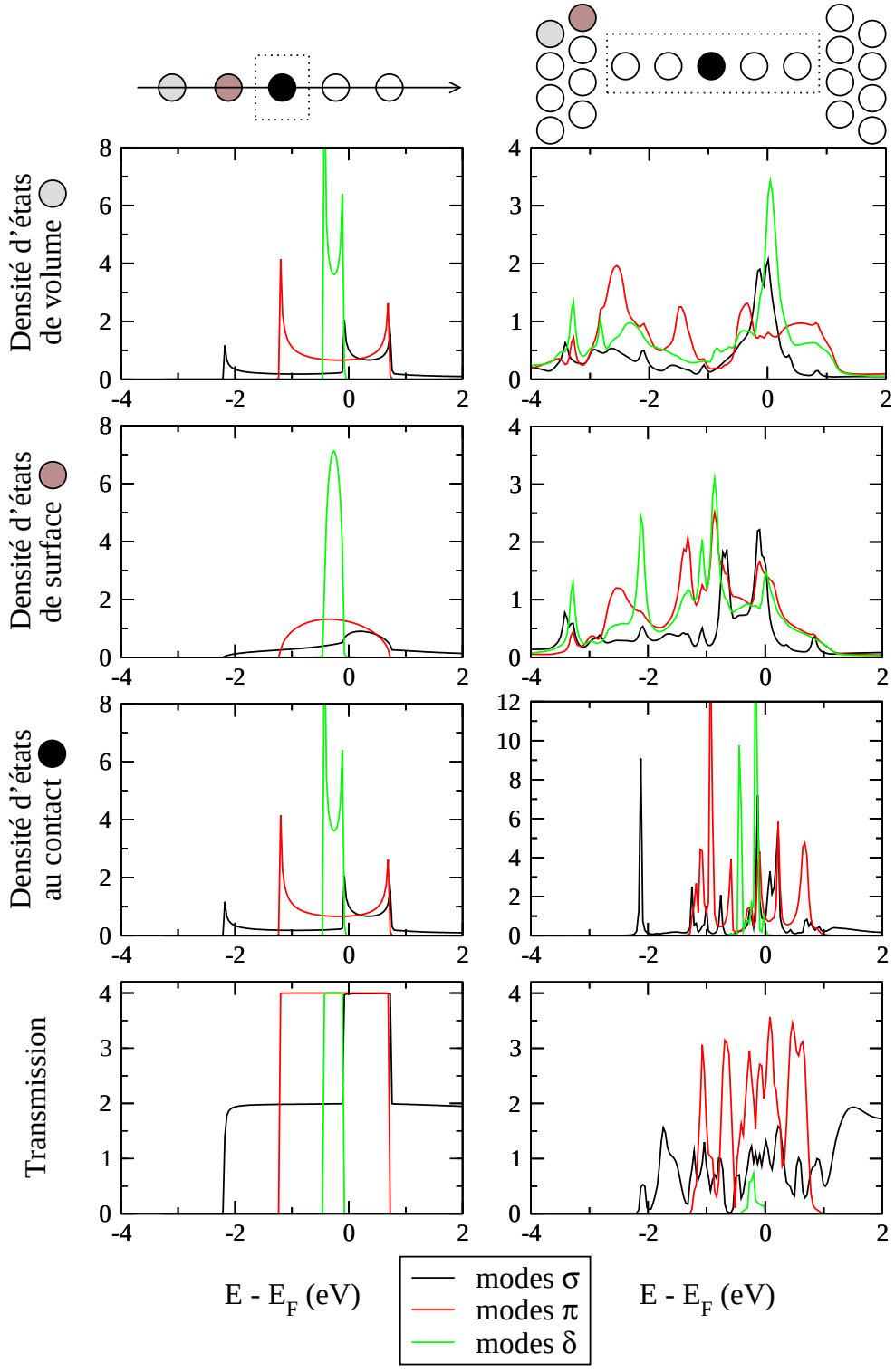


Fig. 4.12: Transmission totale et densité d'états locale dans les électrodes, à la surface des électrodes et au niveau de l'atome de contact et pour un fil parfait (à gauche) et un contact modèle (à droite) de fer. Pour chaque grandeur, on a représenté séparément la contribution des modes σ (en noir), π (en rouge) et δ (en vert). Paramétrisation *spd*.

d'une réponse linéaire (à faible température et faible tension), la conductance est donnée par

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 T(E_F), \tag{4.69}$$

où $\mathcal{G}_0$ est le quantum de conductance et $T(E_F)$ et le coefficient de transmission électronique du système au niveau de Fermi.

Le calcul est réalisé en deux étapes. Dans un premier temps, l'hamiltonien des différentes parties du système (électrodes et contact atomique) est déterminé en suivant la méthode des liaisons fortes présentée au chapitre 1. Puis, dans un second temps, le coefficient de transmission est calculé à l'aide des fonctions de Green des différentes parties du système grâce à la formule de Fisher-Lee

$$T(E) = \mathrm{Tr}\left(\mathbf{\Gamma}_L(E)\widetilde{\mathbf{G}}_C(E)\mathbf{\Gamma}_R(E)\widetilde{\mathbf{G}}_C^\dagger(E)\right), \tag{4.70}$$

où

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathbf{G}}_\mathbf{C}(E) =& (E\mathbf{S}_C - \mathbf{H}_C - \mathbf{\Sigma}_L(E) - \mathbf{\Sigma}_R(E))^{-1}, \\ \mathbf{\Gamma}_X(E) =& \mathrm{i}\left(\mathbf{\Sigma}_X(E) - \mathbf{\Sigma}_X(E)^\dagger\right), \end{aligned} \tag{4.71}$$

et $\mathbf{\Sigma}_X(E)$ est la *self-energy* de l'électrode X ($X = R$ ou L), donnée par la formule

$$\mathbf{\Sigma}_X(E) = (\mathbf{H}_{CX} - E\mathbf{S}_{CX})\widetilde{\mathbf{g}}_X^S(E)(\mathbf{H}_{CX}^\dagger - E\mathbf{S}_{CX}^\dagger), \tag{4.72}$$

où

$$\widetilde{\mathbf{g}}_X^S(E) = (E\mathbf{S}_X - \mathbf{H}_X)^{-1} \tag{4.73}$$

est la fonction de Green de surface de l'électrode (cf. Annexe E).

CHAPITRE 5

Transport polarisé en spin

Dans ce chapitre, nous appliquons l'ensemble des méthodes présentées dans les chapitres précédents pour simuler le transport électronique polarisé en spin à travers les jonctions à cassure de fer. Après un bref rappel sur la magnétorésistance, nous illustrons le formalisme du transport électronique polarisé en spin avec l'exemple de la paroi magnétique. Enfin nous calculons la magnétorésistance anisotrope dans les jonctions à cassure de fer, tout d'abord avec un modèle de fil monoatomique, puis pour des systèmes plus réalistes.

5.1 Magnétorésistance

Dans le chapitre précédent, nous avons montré comment calculer le transport dans un contact atomique non magnétique. Ce formalisme peut être directement généralisé au cas magnétique. Il suffit pour cela de se placer dans une base de spin-orbitales et d'utiliser les hamiltoniens magnétiques pour calculer les fonctions de Green (équations 4.71 et 4.73). Le quantum de conductance n'est plus $2e^2/h$ mais e^2/h puisque chaque canal de conduction ne contient plus qu'un seul électron.

A partir de ce formalisme de transport de spin, on peut étudier les propriétés magnétorésistives des matériaux. Dans le système que nous étudions (les jonctions à cassure de fer), la résistance varie avec la direction du champ magnétique et on parle de magnétorésistance anisotrope (AMR). Pour quantifier cet effet, on définit le coefficient de magnétorésistance anisotrope

$$AMR = \frac{R_{//} - R_{\perp}}{\frac{1}{3}R_{//} + \frac{2}{3}R_{\perp}} = \frac{\Delta R}{R_{\text{moy}}}, \tag{5.1}$$

où $R_{//}$ et $R_{\perp}$ sont respectivement la résistance du système quand le champ est parallèle

ou perpendiculaire à la direction du courant.

Ce formalisme permet d'étudier d'autres effets magnétorésistifs tels que la magnétorésistance anisotrope géante (GMR) ou la résistance de paroi. Pour ce type d'effet, la différence de résistance est obtenue quand les électrodes passent d'une configuration magnétique parallèle à une configuration antiparallèle. On quantifie alors la magnétorésistance à l'aide du coefficient

$$GMR = \frac{R_{\mathrm{p}} - R_{\mathrm{ap}}}{R_{\mathrm{p}}}, \tag{5.2}$$

où R_{p} et R_{ap} sont respectivement la résistance du système quand l'aimantation des deux électrodes est parallèle et antiparallèle.

5.2 Résistance d'une paroi magnétique

Pour illustrer le transport polarisé en spin et les effets de magnétorésistance qui peuvent lui être associés, on étudie tout d'abord une paroi magnétique dans un fil monoatomique de fer. Les électrodes sont deux fils semi-infinis avec des directions d'aimantation opposées. La partie centrale contient une paroi de longueur N. L'angle entre deux atomes consécutifs de la paroi est fixé à $\pi/(N+1)$ (voir figure 5.1). On suppose que la structure électronique de chaque atome de la paroi est celle du fil infini magnétique. On néglige donc les effets de la paroi magnétique sur la structure électronique du fil. Le couplage spin-orbite est lui aussi négligé.

Les résultats sont reportés sur la figure 5.1. Par souci de comparaison, on a tracé en noir la transmission d'un fil magnétique infini , sans paroi, avec une orientation de l'aimantation identique sur tous les atomes. La présence d'une paroi abrupte (courbe rouge) entraîne une importante chute de la transmission. La transmission $T(E) = 2$ restante est due aux orbitales s qui sont les seuls canaux de transmission possibles dans ce cas. En effet, dans les métaux de transition, le moment magnétique est porté principalement par les électrons d. Dans un fil monoatomique de fer les orbitales d sont totalement polarisées. Ainsi aucune transmission n'est possible à travers la paroi. D'un autre côté, les électrons s ne sont que partiellement polarisés est peuvent donc transmettre (voir figure 5.2).

Quand l'aimantation est tournée de $\pi/2$ sur un atome entre les électrodes, pour former une paroi de longueur $N = 1$, les canaux d s'ouvrent et la transmission augmente (courbe verte). La transmission entre les états d des deux électrodes de spins opposés est rendue possible par les états de l'atome central, qui sont des superpositions d'orbitales *up* et *down*. Quand la taille de la paroi augmente, la transmission tend rapidement vers la transmission du fil parfait sans paroi magnétique. Ainsi, en régime balistique, une paroi magnétique large de quelques atomes n'a pratiquement aucun effet sur la transmission électronique. Ce résultat est en bon accord avec les calculs de Velev et Butler [41].

En volume ou dans des couches minces de fer, les parois magnétiques ont des longueurs beaucoup plus grandes (quelques dizaines de nanomètres) et la résistivité due la réflexion

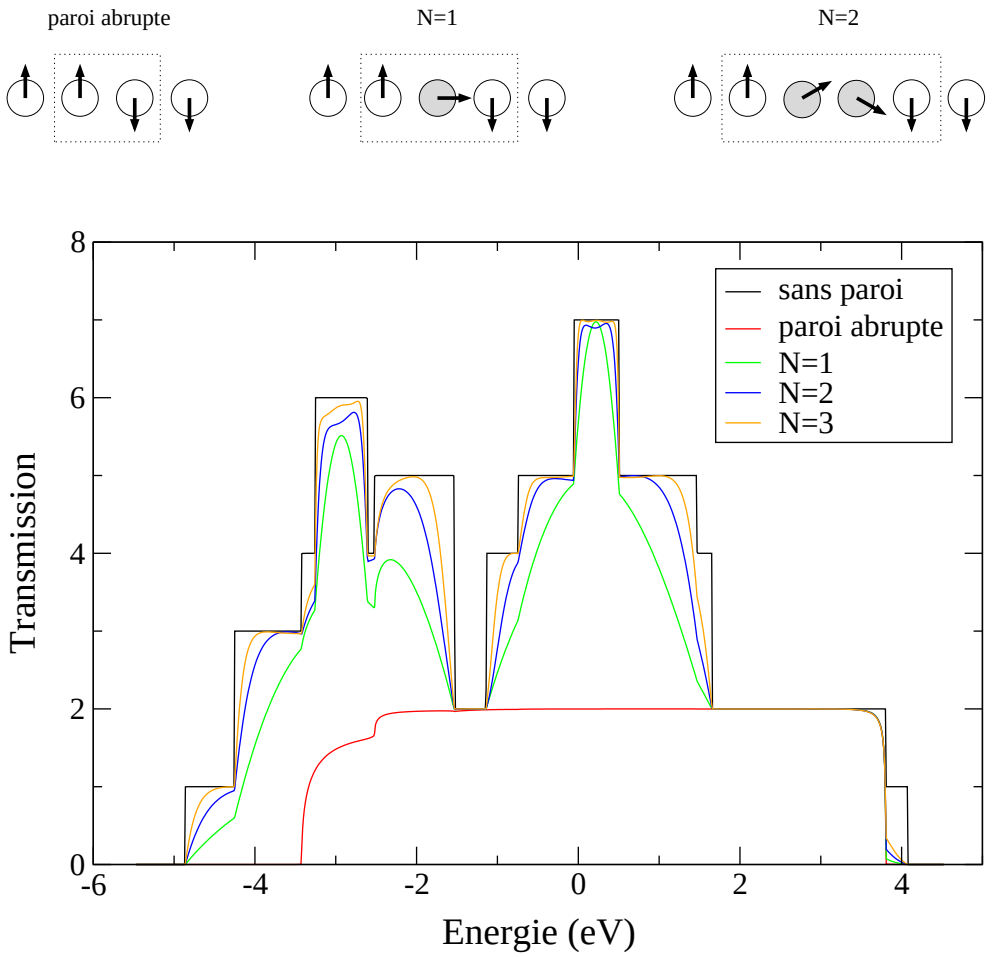


Fig. 5.1: Transmission électronique à travers une paroi magnétique dans un fil monoatomique de fer.

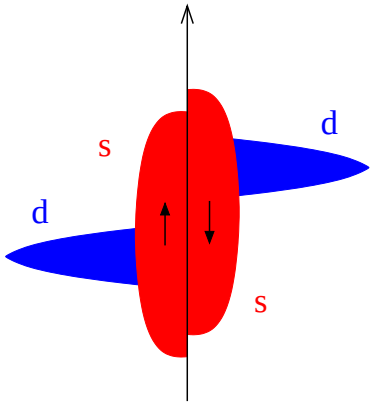


Fig. 5.2: Représentation schématique de la densité d'états des électrons s et d dans un fil monoatomique de fer magnétique.

des électrons par la paroi est négligeable [114, 115]. Les parois magnétiques dans ces systèmes contribuent néanmoins à la résistance électrique, par le biais de phénomènes de diffusion plus complexes [116].

Dans les constrictions, il a été montré par Bruno que la longueur d'une paroi pouvait être fortement restreinte par la géométrie et être d'un ordre de grandeur équivalent à la taille caractéristique du système [117]. Ainsi dans les contact atomiques, on s'attend à observer la formation d'une paroi de taille atomique. Dans les jonctions à cassure, on peut réaliser ce type de paroi magnétique en retournant l'aimantation d'une des électrodes après la formation du contact atomique. On crée ainsi une paroi magnétique qui se propage dans l'électrode et se bloque au niveau de la constriction où elle devient très étroite et donc très résistive. La différence de résistance entre les configurations parallèle et antiparallèle peut alors être très importante et entraîner des coefficients de magnétorésistance élevés. Cet effet, appelé magnétorésistance balistique (BMR), a été mesuré par Garcia et al. dans des nanocontacts de métaux de transition $3d$. Dans les contacts de cobalt et nickel, la magnétorésistance peut atteindre des valeurs respectives de 700% et 1000% [23, 25]. Dans les contacts de fer, la magnétorésistance est d'un ordre de grandeur inférieur [24]. Pour plus de détail sur la BMR, on pourra se reporter à l'article de revue [118].

5.3 Magnétorésistance anisotrope dans les contacts atomiques

5.3.1 Le modèle du fil parfait

Un modèle simple...

Pour comprendre l'AMR dans les contacts atomiques, il est intéressant dans un premier temps de se limiter au cas simple du fil monoatomique parfait. Dans ce cas, la transmission est égale au nombre de bandes coupant le niveau de Fermi (cf. chapitre 4). La conductance s'obtient donc directement à partir de la structure de bandes.

Pour étudier l'AMR, on compare les structures de bandes obtenues quand le moment magnétique est parallèle ($\theta = 0°$) ou perpendiculaire ($\theta = 90°$) au fil, en présence du couplage spin-orbite. On s'est contenté pour ce premier calcul du modèle TBStoner où les effets de polarisation orbitale ne sont pas pris en compte. Les résultats sont reportés sur la figure 5.3. Quand l'aimantation est perpendiculaire au fil, 7 bandes coupent le niveau de Fermi. Quand l'aimantation est parallèle au fil, le couplage spin-orbite entraîne une levée de dégénérescence des bandes δ de 2ξ (cf. chapitre 2). Or, dans le fil monoatomique de fer, ces bandes affleurent le niveau de Fermi. Le décalage est alors suffisant pour faire passer l'une des deux bandes au dessus du niveau de Fermi, réduisant ainsi le nombre de canaux de transmission (voir figure 5.3). En faisant varier la direction de l'aimantation, on passe donc d'une transmission de 7 à une transmission de 6 et le coefficient d'AMR est de 17%.

Quand l'angle θ varie de $\pi/2$ à 0, le décalage entre les bandes δ varie continûment de 0 à 2ξ. Mais, puisqu'il s'agit d'un système parfait, la transmission est un nombre entier

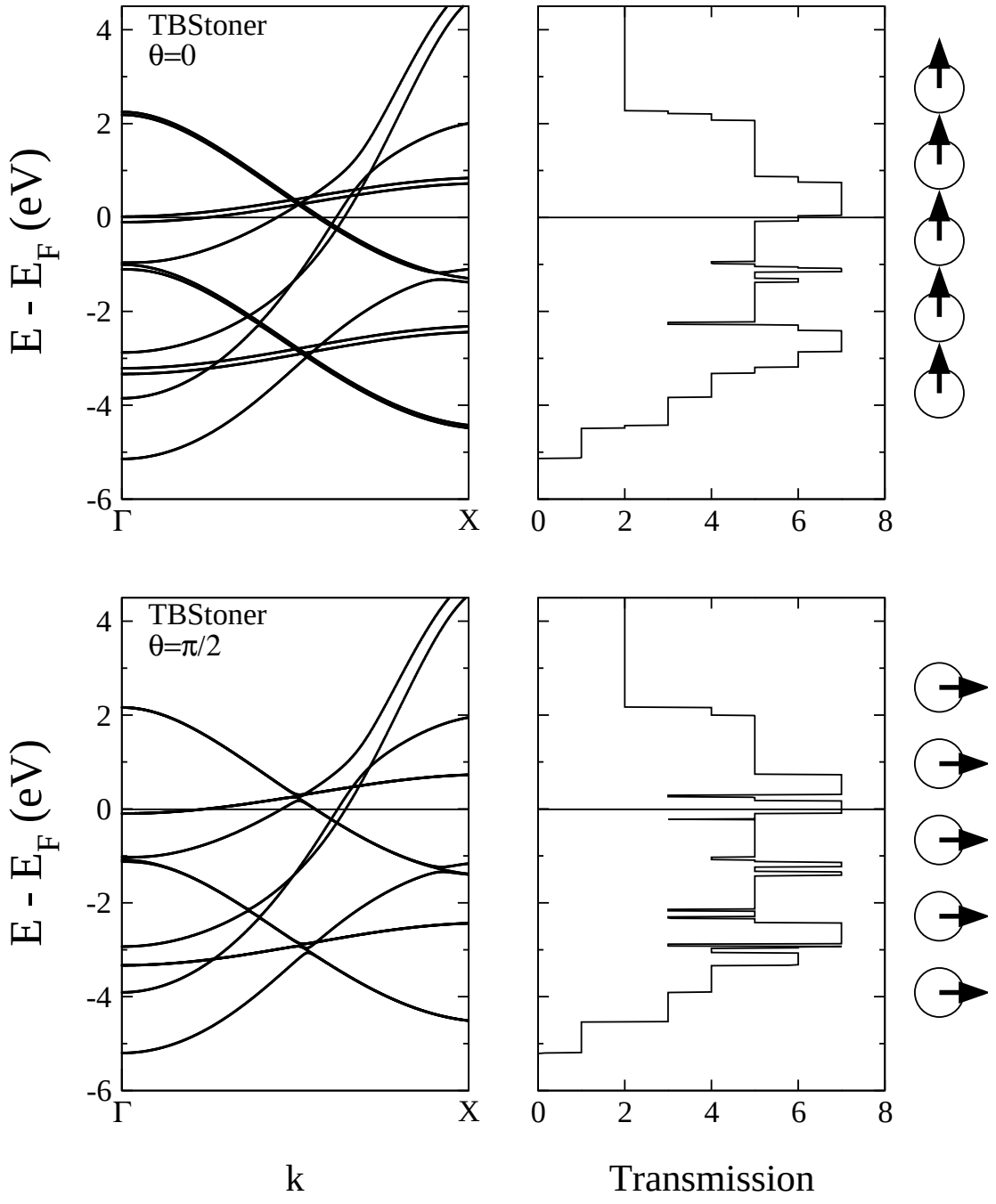


Fig. 5.3: Structure de bandes et transmission d'un fil monoatomique de fer. Calcul TBStoner + spin-orbite.

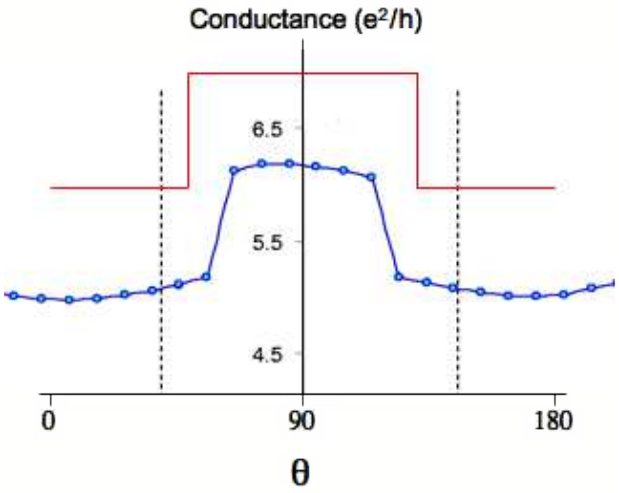


Fig. 5.4: Conductance en fonction de l'orientation du moment magnétique. Comparaison entre l'expérience (en bleu) et le modèle du fil infini (en rouge).

(égal au nombre de canaux), quelque soit la direction de l'aimantation. La transition entre les deux états de conduction est donc abrupte et intervient à l'angle θ à partir duquel le décalage des bandes δ est suffisamment faible pour que les deux bandes soient sous le niveau de Fermi. Dans notre modèle ce saut intervient pour un angle θ proche de 50°. La courbe de transmission en fonction de θ est alors un créneau et a une forme très proche de la courbe expérimentale (voir figure 5.4).

...mais peu réaliste

Bien qu'extrêmement simple, l'exemple du fil infini permet donc d'expliquer l'origine de l'AMR dans les contacts atomiques de fer. Les résultats obtenus avec ce modèle sont en très bon accord avec l'expérience. Il prédit correctement la direction d'aimantation correspondant à la meilleure conductance ($\theta = \pi/2$), l'ordre de grandeur du coefficient d'AMR et la forme de la courbe de conductance en fonction de θ.

Néanmoins, ce modèle n'est pas satisfaisant. Tout d'abord, si on examine la structure de bandes (voir figure 5.3), la présence de l'effet d'AMR apparaît comme purement accidentel : il est possible uniquement parce que la bande δ affleure le niveau de Fermi. Une modification du niveau de Fermi ou de la bande δ de $\pm 2\xi$ entraînerait sa disparition (rappelons que le paramètre de couplage spin-orbite ξ vaut 0.06eV dans le fer). Or expérimentalement, le fil est connecté à deux électrodes massives qui imposent leur niveau de Fermi au système et il semble peu probable que celui-ci tombe dans l'intervalle adéquat. Si l'on s'en tenait à l'explication fournie par le modèle du fil infini, l'AMR serait donc difficilement observable et l'expérience peu reproductible, ce qui n'est pas le cas.

Par ailleurs, la géométrie du fil est très éloignée du système expérimental qui contient de nombreux défauts et qui est connecté à deux électrodes massives. Dans le cas du fil parfait, la courbe d'AMR présente un saut parce que la transmission de tous les canaux

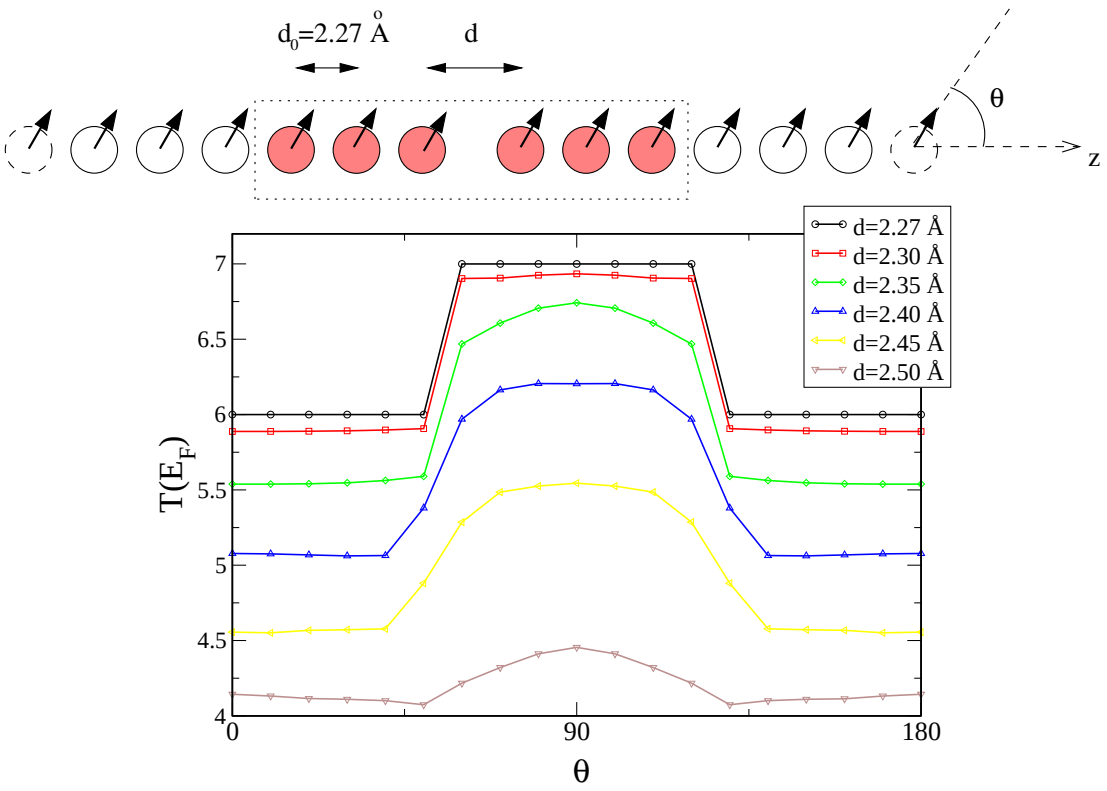


Fig. 5.5: Transmission en fonction de l'orientation du moment magnétique pour un fil monoatomique de fer contenant un défaut. Calcul TBStoner.

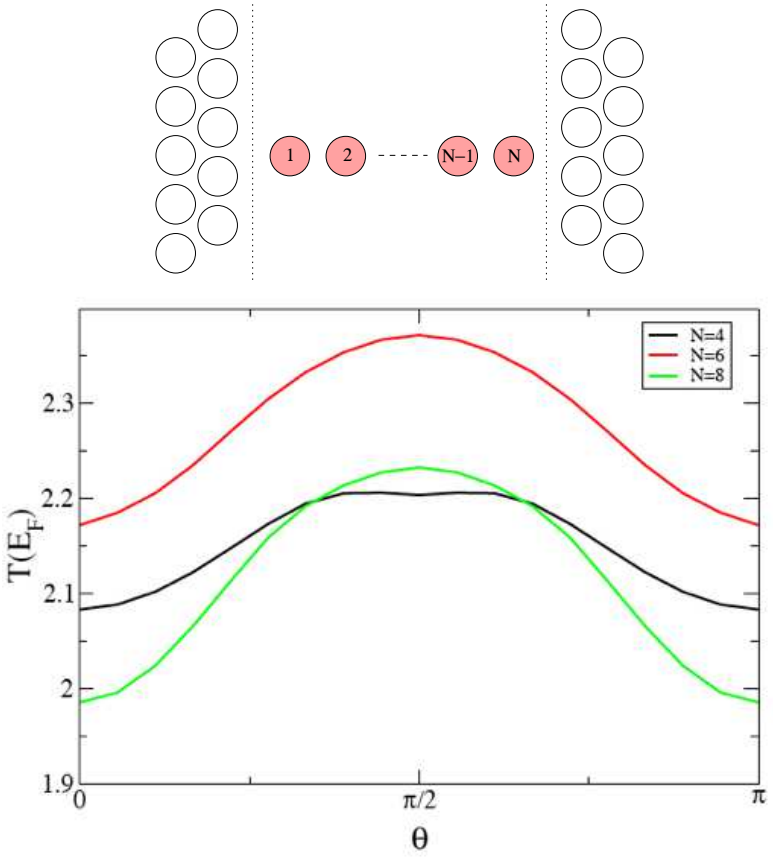


Fig. 5.6: Transmission en fonction de l'orientation du moment magnétique pour un fil monoatomique de fer connecté à deux électrodes massives. Calcul TBStoner.

vaut 1 et que par conséquent la transmission totale est un entier. Cette règle ne s'applique pas dans une géométrie plus complexe où la symétrie de translation est brisée et où la transmission de chaque canal peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 1. Pour illustrer les répercussions d'un défaut sur l'AMR du fil, on a calculé la transmission au niveau de Fermi en fonction de la direction de l'aimantation pour un fil atomique dont l'une des distances interatomiques est étirée. Les résultats, reportés sur la figure 5.5 révèlent que lorsque la taille du défaut augmente, la courbe n'est plus un créneau entre deux valeurs entières mais devient continue avec un maximum à $\theta = \pi/2$. La courbe d'AMR est adoucie par le défaut. De même si on connecte le fil à deux électrodes massives la courbe d'AMR est adoucie, quelque soit la longueur de fil considérée (voir figure 5.6).

Nous avons vu au chapitre 4 que la transmission du canal δ est fortement affectée par la présence de défauts (voir figure 4.7). Puisque l'AMR dans un fil atomique de fer est due uniquement aux bandes δ, il n'est pas étonnant qu'elle soit elle aussi fortement affectée. Notons par ailleurs que quand le fil contient un défaut ou est connecté à des électrodes, on ne peut pas en toute rigueur parler de bandes δ. Toutefois, si localement, la géométrie est proche de celle du fil, la structure électronique est localement proche de celle du fil infini et les états de type δ sont clairement identifiables (cf. section 4.5.2 , figure 4.12). Mais leur dispersion est modifiée par la présence des électrodes et on s'attend donc à ce que les propriétés qui leur sont associées (telle que l'AMR) soient elles aussi affectées.

Donc, si le modèle du fil infini semble pouvoir expliquer simplement l'AMR comme un effet du couplage spin-orbite seul, il est peu probable que cette explication reste valable dans le cas d'une géométrie plus réaliste.

Rôle de la polarisation orbitale

Dans les calculs précédents, on s'est placé dans le modèle TBStoner avec couplage spin-orbite. Dans ce cas la modification des états δ du fil en fonction de l'orientation du moment magnétique est continue. La courbe de conductance en fonction de θ est donc continue (sauf quand pour des raisons de symétrie la transmission est un entier), et on ne peut expliquer les résultats expérimentaux. Nous avons vu au chapitre 3 que, dans les nanostructures unidimensionnelles, le modèle de Stoner ne décrit pas correctement les interactions inter-électroniques et qu'il est nécessaire d'utiliser un modèle d'interaction plus complet (modèle TBHF). L'anisotropie magnétique de la structure de bandes est alors renforcée par un effet de polarisation orbitale (voir figure 5.7).

Le décalage des bandes δ lié à la rotation de l'aimantation est alors beaucoup plus important et l'effet d'AMR dans le fil semble alors moins accidentel. Par ailleurs, quand nous avons étudié la structure électronique du fil (cf. section 3.3.4), nous avons vu qu'il apparaît deux solutions électroniques distinctes quand l'aimantation tourne de 0° à 90°. Dans ce cas, le saut dans la courbe de conductance peut s'expliquer comme le passage d'un état électronique à l'autre. En effet, comme les deux solutions ont des structures électroniques différentes, leurs coefficients de transmission diffèrent. Cette explication est plus convaincante que l'explication précédente (selon laquelle le saut est lié au passage d'une bande δ au dessus du niveau de Fermi) notamment parce qu'elle reste valable quand

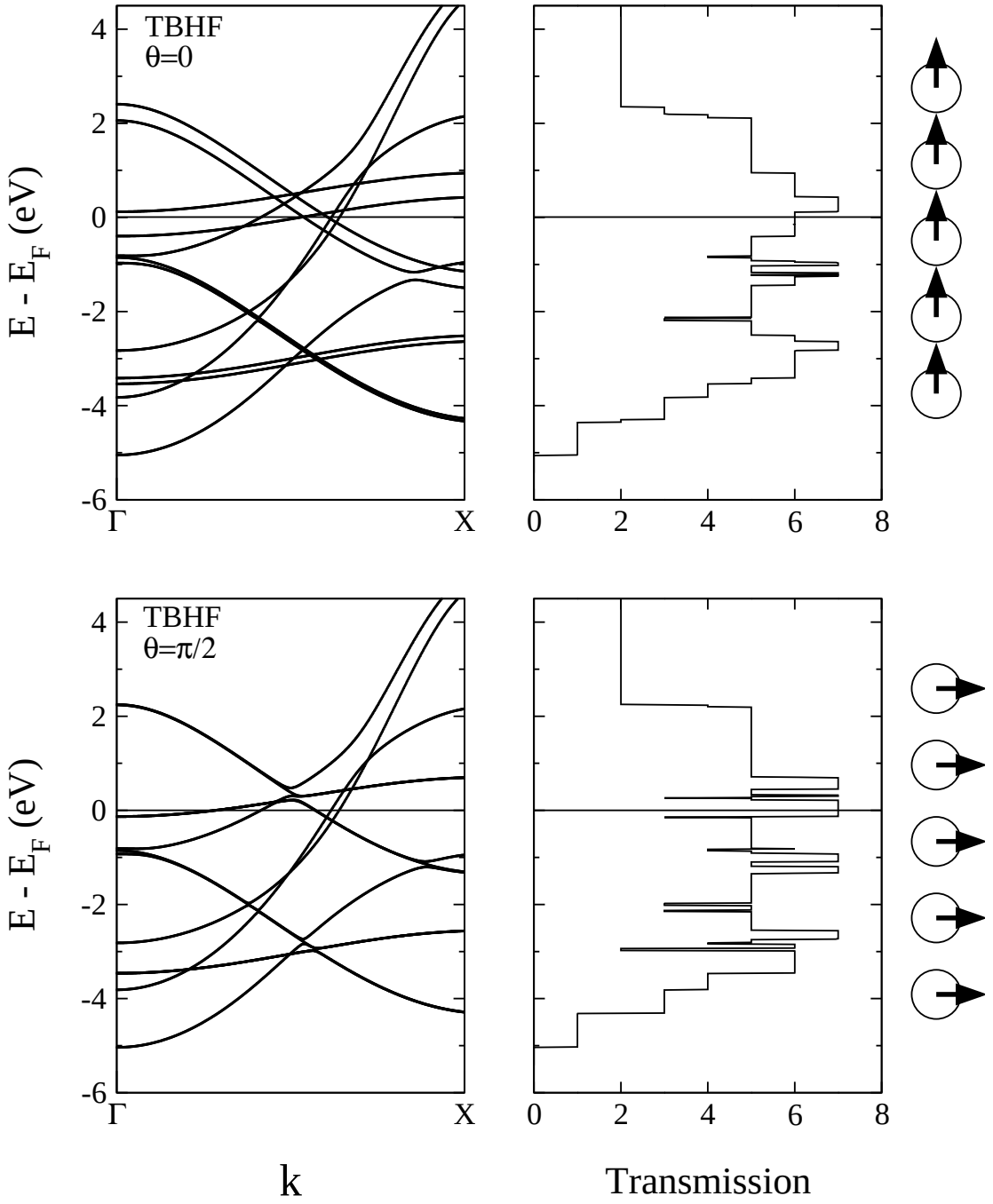


Fig. 5.7: Structure de bandes et transmission d'un fil monoatomique de fer. Calcul TBHF + spin-orbite.

on ajoute des défauts géométriques et qu'on connecte le fil à des électrodes compactes. Ainsi, quand la polarisation orbitale est prise en compte, la transposition du fil au cas réel apparaît plus pertinente. Pour confirmer ces résultats, nous avons réalisé un calcul sur un système plus réaliste que le fil monoatomique.

5.3.2 Systèmes réalistes

Systèmes étudiés et implémentation du calcul

Une des principales difficultés liées à la modélisation des jonctions à cassure est la détermination de leur géométrie. Il est en effet difficile de prédire l'arrangement des atomes au niveau du contact atomique. Il est toutefois possible d'obtenir des configurations réalistes à partir de calcul de dynamique moléculaire [119–121]. Néanmoins, comme l'arrangement des atomes diffère d'une expérience à l'autre, il serait nécessaire, pour obtenir un résultat quantitatif, de réaliser une étude statistique sur plusieurs géométries obtenues par dynamique moléculaire. Nous nous contenterons donc de résultats qualitatifs pour lesquels il n'est pas nécessaire de connaître la position exacte des atomes et nous utiliserons une géométrie modèle obtenue à partir du cristal parfait.

Comme nos calculs précédents ont révélé que les effets d'anisotropie magnétique sont fortement renforcés dans les systèmes unidimensionnels, nous avons décidé de comparer une géométrie ne contenant pas de fil à une géométrie en contenant un. Les deux géométries étudiées sont représentées sur la figure 5.8. On se place dans une supercellule de 5×5 atomes reproduite périodiquement dans le plan xy. On suppose que cette cellule est suffisamment large pour qu'on puisse se contenter d'un calcul au point $\mathbf{k}_{//} = \Gamma$. Les électrodes sont deux surfaces BCC (001). Elles sont construites à partir de la reproduction périodique de deux plans atomiques de fer BCC. La fonction de Green de surface des électrodes est donc générée à partir d'un système de $5 \times 5 \times 2 = 50$ atomes. On choisit comme paramètre de maille celui du fer à l'équilibre ($a = 2.87$Å).

Dans la géométrie 1, le contact est réalisé par deux pyramides parfaites, de trois étages, se touchant par leur sommet. La distance entre les deux sommets est choisie comme étant la distance entre premier voisin dans le volume ($d = a\sqrt{3}/2 = 2.48$Å). Dans la géométrie 2, on ajoute un atome entre les sommets des deux pyramides à une distance d des deux sommets. Dans cette géométrie, l'atome central est dans un environnement unidimensionnel proche de celui du fil puisqu'il ne possède que deux premiers voisins.

Nous avons vu au chapitre 4 qu'il était nécessaire, pour la cohérence du calcul, d'ajouter une partie des électrodes au conducteur effectif. On ajoute donc 2 plans atomiques de fer BCC à la base de chaque pyramide. Un troisième plan est ajouté à la base d'une des deux pyramides pour assurer la continuité lors de la première partie du calcul où l'on suppose que le conducteur effectif est périodique selon la direction z. La partie centrale contient alors au total 153 atomes dans la géométrie 1 et 154 atomes dans la géométrie 2.

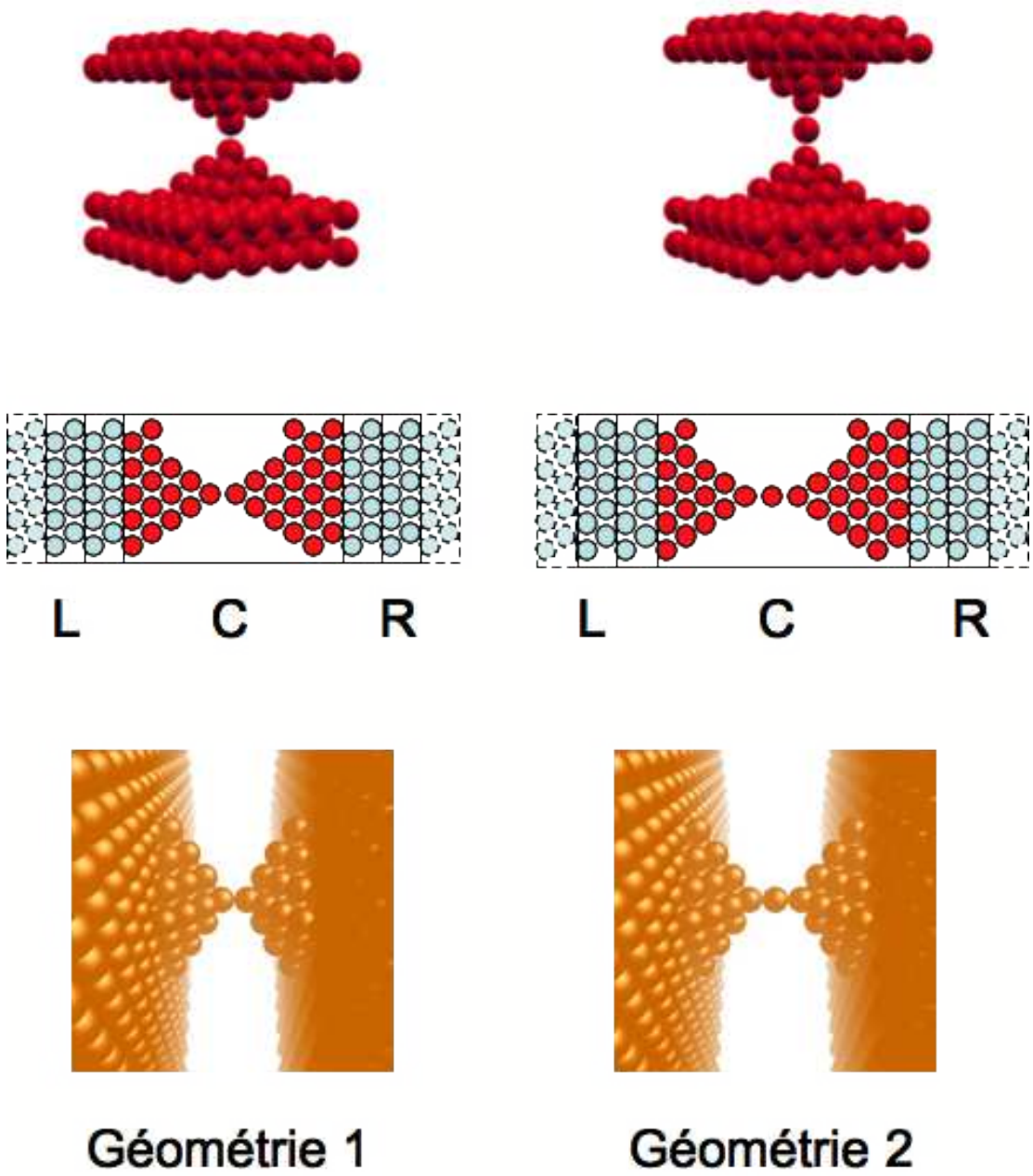


Fig. 5.8: Les deux géométries. Vue 3D du conducteur effectif (en haut), vue en coupe du système total (au milieu) et vue 3D du système simulé (en bas).

Structure électronique et configuration magnétique

On souhaite calculer la conductance des systèmes 1 et 2 quand la direction du champ magnétique extérieur varie de $\theta = 0$ à $\theta = \pi/2$.

Au cours de la première étape du calcul, on doit déterminer la structure électronique et la configuration magnétique des différentes parties du système dans ces conditions. Pour cela on réalise un calcul autocohérent avec les deux modèles TBStoner et TBHF. Rappelons que dans notre modélisation, l'hamiltonien est de la forme

$$H = H_{\mathrm{LF}} + H_{\mathrm{NL}} + H_{\mathrm{int}} + H_{\mathrm{SO}}. \tag{5.3}$$

La matrice H_{LF} est la matrice de liaisons fortes qui contient les niveaux électroniques et intégrales de saut. Elle est donnée par la paramétrisation de Papaconstantopoulos. La matrice H_{SO} est la matrice de couplage spin-orbite (cf. annexe C). La matrice H_{NL} contient la correction des niveaux électroniques nécessaire pour maintenir la neutralité locale. La matrice H_{int} contient les interactions électroniques pour le modèle de Stoner ou le modèle Hartree-Fock, selon le type de calcul effectué. Le calcul autocohérent sert à déterminer les deux matrices H_{NL} et H_{int} pour le système et le modèle d'interaction choisis.

Les électrodes sont parfaites. Leur structure électronique est donc celle du cristal de fer BCC et aucune correction n'est nécessaire pour pallier le transfert de charges ($H_{\mathrm{NL}} = 0$). Le moment magnétique par atome est de $2.25\mu_B$. Comme l'anisotropie magnétique est très faible en volume, on suppose qu'il est parfaitement aligné avec le champ magnétique externe. En effet, expérimentalement, le champ magnétique extérieur appliqué est de 2 tesla, ce qui est amplement suffisant pour imposer la direction de l'aimantation du fer volumique.

Pour obtenir la structure électronique de la partie centrale, on impose des conditions aux limites périodiques dans les trois directions au conducteur effectif (système en rouge sur la figure 5.8) et on réalise un calcul autocohérent au point Γ. Comme la partie centrale est par la suite connectée aux électrodes qui, par leur taille, imposent le niveau de Fermi du système total, on fixe le niveau de Fermi au cours des itérations au niveau des électrodes (et donc au niveau du cristal BCC parfait). Dans la partie du conducteur effectif qui correspond aux électrodes, on suppose que l'orientation du moment est alignée avec le champ externe. On impose donc la direction du moment au cours du calcul à l'aide de la méthode de pénalisation. Ceci permet d'introduire l'effet du champ magnétique externe de manière indirecte, par l'intermédiaire de son action sur les électrodes. Cela permet aussi de réduire le nombre de degrés de liberté du système et donc de faciliter la convergence. La valeur absolue du moment est quant à elle laissée libre au cours des itérations. On s'attend en effet à ce que celle-ci augmente lorsqu'on approche de la surface.

Dans les deux pyramides et sur l'atome de contact, les moments atomiques sont libres au cours des itérations. En effet , nous avons vu que dans les systèmes unidimensionnels, l'anisotropie magnétique pouvait être importante (de l'ordre de 10^{-3}eV avec le modèle de Stoner et de l'ordre de 10^{-2}eV avec le modèle HF). Cette énergie d'anisotropie n'est pas négligeable devant l'effet Zeeman dû au champ magnétique externe (de l'ordre de 10^{-4}eV pour un champ de 2 Tesla). On s'attend donc à ce que le moment magnétique ne soit

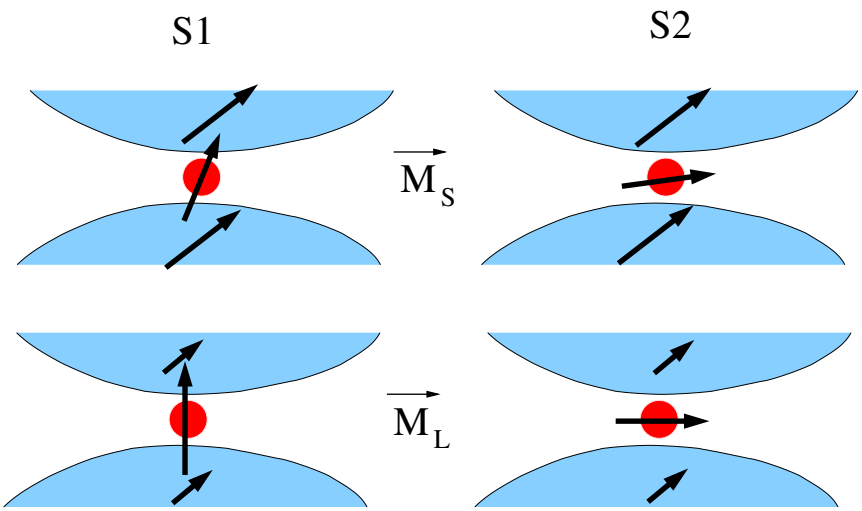


Fig. 5.9: Représentation schématique de la configuration des moments de spin et orbitaux dans les solutions S1 et S2 obtenues avec la méthode TBHF pour la géométrie 2.

pas aligné avec le champ magnétique externe, notamment dans la géométrie 2 où l'atome de contact est dans un fil. Néanmoins, l'échange magnétique avec les électrodes tend à aligner le moment dans le contact avec le moment des électrodes, et donc indirectement avec le champ magnétique extérieur. L'orientation des moments ne peut donc être prédite simplement et doit être déterminée de manière auto-cohérente. La configuration d'équilibre ainsi obtenue minimise l'énergie magnétique en offrant le meilleur compromis entre la contribution d'échange qui tend à aligner le moment avec celui des électrodes et l'anisotropie magnétique qui tend à aligner le moment avec la direction facile d'aimantation.

Dans le cas du modèle TBStoner, nos calculs montrent que dans les deux géométries, l'ensemble des moments atomiques du contact s'aligne avec le champ externe, quelque soit l'angle θ. La contribution d'échange l'emporte donc sur l'anisotropie.

Dans le modèle TBHF, le comportement magnétique est plus complexe. Dans la géométrie 1, l'ensemble des moments s'aligne avec le champ, quelque soit θ. Dans la géométrie 2, l'anisotropie magnétique dans le fil est suffisamment importante pour contrer la contribution d'échange et deux solutions métastables apparaissent : une solution S1, stable pour θ compris entre 0° et 80° et une solution S2, métastable pour θ compris entre 40° et 80° mais stable à $\theta = 90°$. Ces deux états diffèrent par la direction des moments de spin et orbitaux sur les trois atomes centraux. L'aimantation des autres atomes est quasiment alignée avec le champ magnétique extérieur. Plus précisément, dans la solution S1, le moment de spin de l'atome central s'écarte de la direction du champ magnétique extérieur et s'incline vers l'axe du fil. Dans la solution 2, le moment de spin de l'atome central s'écarte de la direction du champ extérieur pour s'incliner vers la direction perpendiculaire au fil. La distinction entre S1 et S2 est encore plus prononcée au niveau du moment orbital local. En effet, pour la solution S1, le moment orbital sur l'atome central est fortement augmenté ($2.5\mu_B$) et quasiment aligné le long de l'axe du fil (voir figure 5.9). Dans la solution S2, il est plus faible ($1.5\mu_B$) et quasiment perpendiculaire à l'axe du fil. En fait, le moment orbital de l'atome

central est presque indépendant de θ dans les domaines de stabilité respectif de S1 et S2. Ces différences de moment de spin et orbitaux impliquent que la structure électronique de ces deux solutions est complètement différente sur les trois atomes. Notons que ces deux solutions sont similaires aux solutions S1 et S2 obtenues dans le fil infini (cf. section 3.3.4).

Rôle de la géométrie

Une fois la structure électronique et la configuration magnétique déterminées, on peut calculer les propriétés de transport des deux systèmes. Dans un premier temps, nous avons calculé le coefficient de transmission en fonction de l'énergie quand le champ magnétique est perpendiculaire ($\theta = \pi/2$) ou parallèle ($\theta = 0$) à l'axe principal des pyramides (z). Sur la figure 5.10, on compare les courbes obtenues pour les géométries 1 et 2, avec les modèles d'interaction TBStoner et TBHF. Ces résultats soulignent l'importance de la géométrie du contact. Il apparaît en effet que l'anisotropie du système 1 est très faible. En particulier, la transmission au niveau de Fermi, qui est proportionnelle à la conductance dans le régime de réponse linéaire, est quasiment égale pour les deux directions d'aimantation. On ne s'attend donc pas à observer un effet d'AMR significatif. Au contraire, la transmission du système 2 est fortement anisotrope, à cause de l'environnement unidimensionnel de l'atome central qui induit une anisotropie magnétique plus forte. Ainsi, la présence d'un court fil monoatomique entre les deux électrodes est nécessaire à l'apparition d'une AMR significative.

Rôle de la polarisation orbitale

L'anisotropie magnétique globale de la courbe de transmission du système 2 est plus importante avec le modèle HF qu'avec le modèle de Stoner. Toutefois, il est intéressant de remarquer qu'autour du niveau de Fermi, l'anisotropie obtenue avec le modèle de Stoner est non négligeable. Les modèles TBHF et TBStoner prédisent tous les deux un coefficient d'AMR dont le signe et la valeur absolue (10.2% avec le modèle TBStoner et 37.5% avec le modèle TBHF) sont en bon accord avec les expériences. Pour distinguer les deux modèles d'interaction, nous avons calculé la transmission au niveau de Fermi du système 2 quand la direction du champ magnétique θ varie de 0° à 90°. Les résultats reportés sur la figure 5.11 révèlent une différence majeure entre les deux modèles : dans le modèle TBStoner, la conductance varie continûment avec θ alors que le modèle TBHF reproduit la courbe en créneau mesurée expérimentalement.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la modification de la structure électronique due au couplage spin-orbite seul varie continûment avec la direction d'aimantation et la courbe de conductance obtenue avec le modèle TBStoner est donc continue. En revanche, quand l'ensemble des interactions HF est pris en compte, la variation de la direction du champ extérieur entraîne un passage de la solution S1 à la solution S2 qui conduit à un réarrangement complet de la structure électronique. Cet effet induit le changement abrupt de conductance observé sur la courbe 5.11 b. Nos calculs ont révélé que les solutions S1 et S2 sont toutes les deux stables quand θ est compris entre 40° et 70°. Ainsi, l'angle θ auquel

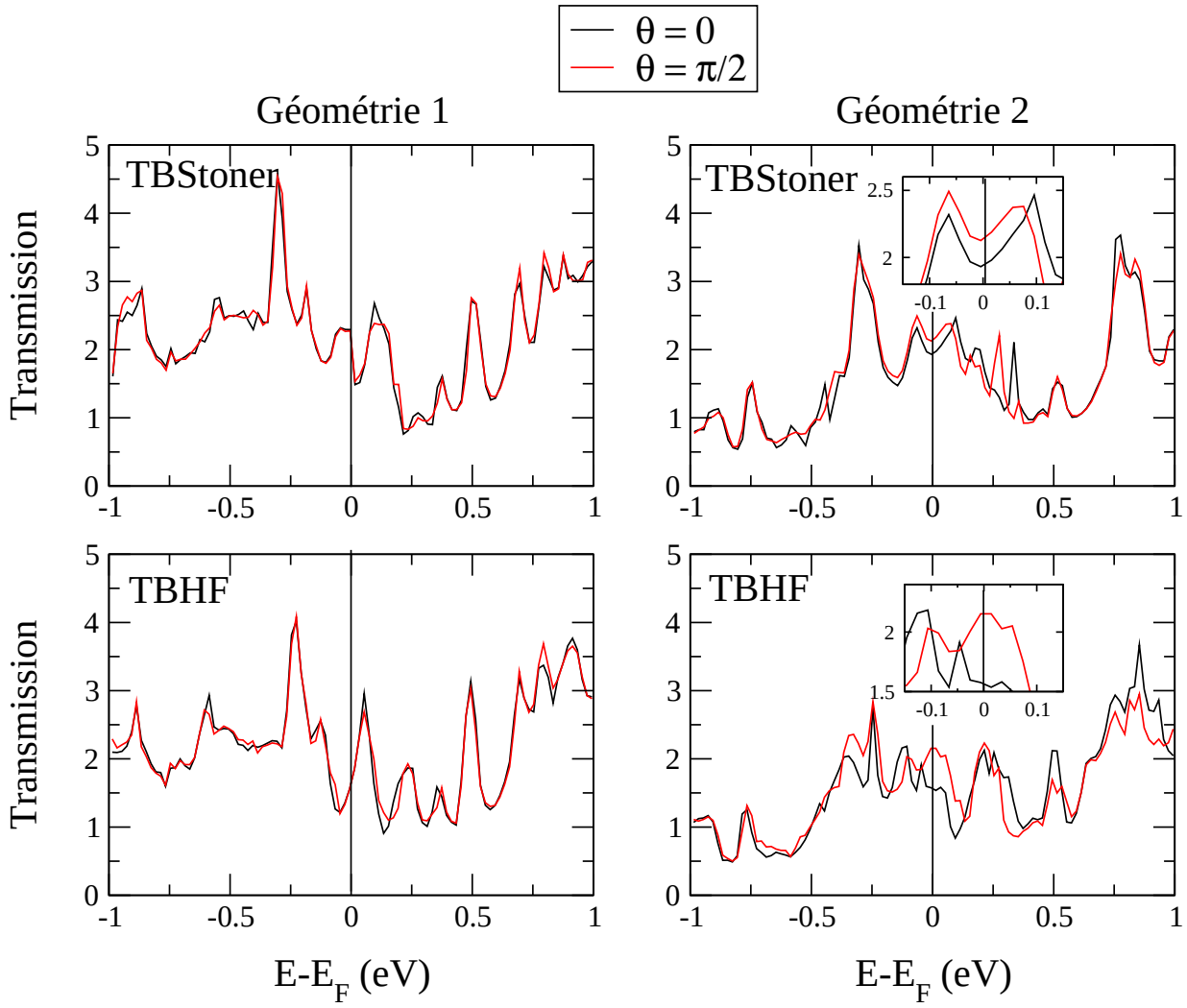


Fig. 5.10: Transmission électronique en fonction de l'énergie pour les systèmes 1 et 2 et les modèles d'interaction TBStoner et TBHF, quand le champ magnétique extérieur est perpendiculaire ($\theta = \pi/2$, en rouge) ou parallèle ($\theta = 0$, en noir) à la direction de propagation du courant (z).

le changement d'état a lieu n'est pas précisément défini et peut être différent quand θ augmente ou diminue, entraînant l'effet d'hystérésis observé expérimentalement. Les résultats obtenus avec le modèle TBHF sont donc en très bon accord avec les expériences de Viret *et al.* [32].

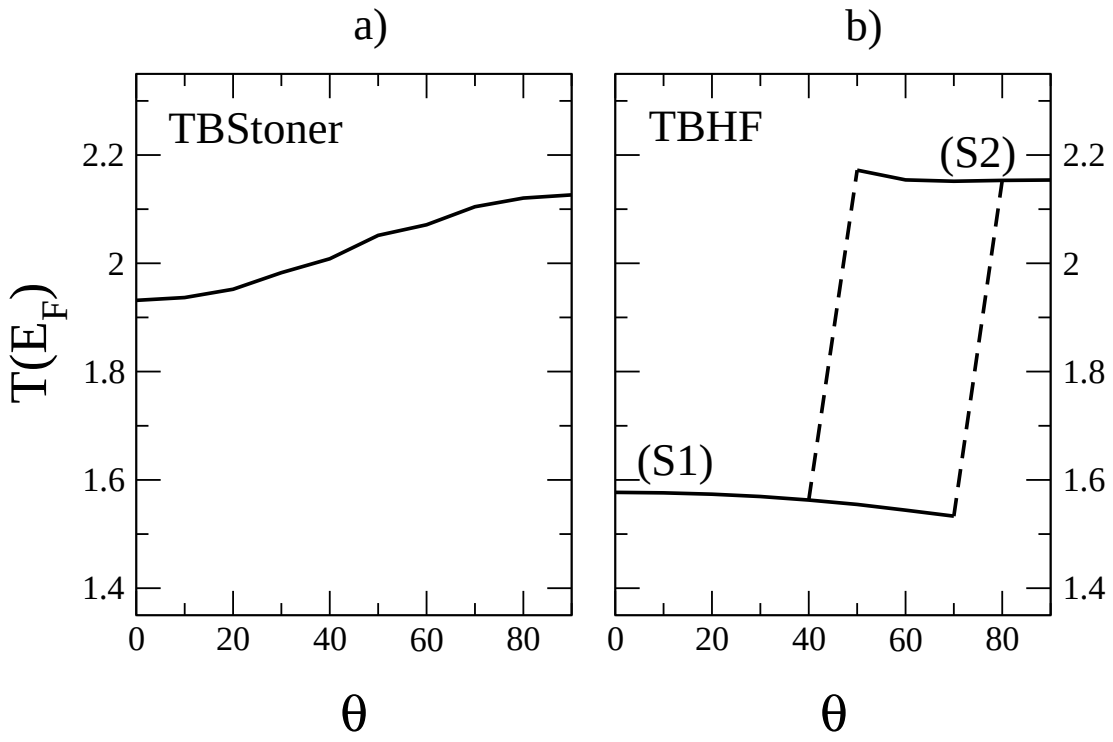


Fig. 5.11: Transmission au niveau de Fermi du système 2 en fonction de la direction du champ magnétique extérieur. Comparaison des modèles TBStoner et TBHF.

Conclusion

Nous avons présenté une méthode de calcul du transport électronique polarisé en spin à travers les contacts atomiques. Ce calcul est effectué en deux étapes. Dans un premier temps, la structure électronique du système est calculée à partir d'un modèle de liaisons fortes étendu au magnétisme non-colinéaire prenant en compte le couplage spin-orbite. Dans un second temps, la conductance du système est calculée dans le formalisme de Landauer à l'aide d'une technique basée sur les fonctions de Green. Notre étude a révélé qu'il est important au cours de la première étape d'avoir une description complète de la dépendance orbitale des interactions électroniques intra-atomiques si on souhaite reproduire correctement les propriétés magnétiques des atomes de faible coordinence, présents au niveau du contact. Ces atomes présentent un effet de polarisation orbitale qui ne peut être décrit par les modèles standard de magnétisme (TBStoner, LSDA). Nous avons donc introduit un modèle d'interaction électronique de type Hartree-Fock (TBHF).

L'application de cette méthode à l'étude des jonctions à cassure de fer a apporté un nouvel éclairage sur les effets de magnétorésistance anisotrope (AMR) mesurés expérimentalement dans ce type de système. Tout d'abord nous avons mis en avant le rôle joué par la géométrie du contact. Nous avons montré que pour avoir une AMR de l'ordre de celle mesurée expérimentalement, l'atome de contact doit être dans un environnement de fil monoatomique (c'est-à-dire avec seulement deux premiers voisins). L'anisotropie magnétique est alors suffisamment renforcée, au niveau du fil, pour générer une AMR de l'ordre de 20%. Enfin nous avons pu expliquer la forme en créneau des courbes expérimentales de conductance en fonction de la direction du champ magnétique. Nous avons montré que l'existence de deux états de conduction est directement liée à l'existence de deux états électroniques métastables. Ces deux états diffèrent principalement par la direction du moment orbital sur l'atome de contact. Les effets de polarisation orbitale, qui sont à l'origine d'une forte augmentation de l'anisotropie dans les systèmes de basse dimension, joue un rôle primordial dans cette interprétation. En effet, le modèle de Stoner, qui ne décrit pas ces effets, ne reproduit pas les résultats expérimentaux.

D'autres explications existent dans la littérature. Ainsi, selon Tsymbal *et al.*, la présence d'un saut dans la courbe de conduction en fonction de l'angle du champ magnétique est liée

au passage d'une bande électronique au dessus du niveau de Fermi, sous l'effet du couplage spin-orbite [34, 122]. Comme nous l'avons vu section 5.3.1, cette explication est valable dans le cas d'un fil monoatomique parfait mais ne résiste pas à la présence de défauts ou d'électrodes. Shi *et al.* proposent quant à eux que les deux plateaux de conductance correspondent à deux configurations géométriques distinctes [123, 124]. Le passage d'une configuration à l'autre serait piloté par le champ magnétique externe. Cependant, aucun mécanisme n'est proposé pour expliquer comment le changement de géométrie s'opère.

Ainsi, notre explication demeure pour l'instant la plus convaincante. Néanmoins quelques points importants restent à éclaircir. Tout d'abord, notre interprétation repose sur la supposition qu'au moins un atome du contact est dans un environnement de fil monoatomique. Pour l'instant, aucun résultat expérimental ou théorique n'a confirmé l'existence de ce type de configuration dans les jonctions à cassure de fer. Un calcul en dynamique moléculaire de la formation d'un contact atomique de fer apporterait de précieuses informations sur ce point, mais il serait nécessaire d'observer une jonction à cassure au microscope électronique à effet tunnel pour s'assurer de l'existence de cette configuration atomique. De même, il serait intéressant d'avoir une confirmation, par une autre méthode de calcul (LDA+U, par exemple), de l'existence des deux solutions magnétiques métastables que nous avons trouvées dans le fil monoatomique et le contact atomique de fer.

L'étude du transport électronique à travers les contacts atomiques magnétiques offre encore de nombreuses perspectives. Comme nous l'avons vu au cours de cette thèse, les contacts atomiques de métaux de transition $3d$ possèdent une magnétorésistance anisotrope géante. Or le couplage spin-orbite est relativement faible dans ces matériaux ($\xi_{SO} = 0.06$eV dans le fer). On s'attend à ce que ces effets soient exacerbés dans les métaux de transition plus lourds tel que le platine où le couplage spin-orbite est beaucoup plus fort. Le platine n'est pas magnétique en volume, mais des calculs *ab initio* ont révélé qu'il avait de fortes chances d'être magnétique dans un environnement de fil monoatomique [55]. Les effets magnétorésistifs d'une jonction à cassure de platine risquent donc d'être particulièrement intéressants. On peut en effet s'attendre à ce que seuls les atomes proches du contact soient magnétiques.

ANNEXE A

Mécanique quantique en base non-orthogonale

On se place dans une base de N fonctions d'onde $|i\rangle$. On note $\mathbf{S}_{ij} = \langle i|j\rangle$ la matrice de leurs recouvrements. Un état $|\psi\rangle$ est représentée dans cette base par le vecteur colonne $\boldsymbol{\psi}$ des coefficients C_i vérifiant

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |i\rangle. \tag{A.1}$$

Dans une base non-orthogonale, il est important de bien distinguer un état $|\psi\rangle$ du vecteur $\boldsymbol{\psi}$ qui le représente dans cette base. En effet, certaines relations simples qui existent dans une base orthogonale ne fonctionnent plus. Par exemple en base orthogonale, la norme de $|\psi\rangle$ est égale à la norme du vecteur colonne $\boldsymbol{\psi}$. Ce n'est pas le cas en base non-orthogonale :

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j \mathbf{S}_{ij} \neq |\boldsymbol{\psi}|^2. \tag{A.2}$$

Pour simplifier le problème il est intéressant d'introduire la base duale [125] composée des fonctions d'onde $|\widetilde{i}\rangle$ définies par la relation de fermeture :

$$\sum_i |\widetilde{i}\rangle\langle i| = \sum_i |i\rangle\langle\widetilde{i}| = \hat{I} \tag{A.3}$$

où $\hat{I}$ est l'opérateur identité. Les fonctions des deux bases sont alors reliées par :

$$|i\rangle = \hat{I}|i\rangle = \sum_j |\widetilde{j}\rangle\langle j|i\rangle = \sum_j \mathbf{S_{ji}}|\widetilde{j}\rangle, \tag{A.4}$$

et inversement

$$|\widetilde{i}\rangle = \sum_j (\mathbf{S^{-1}})_{\mathbf{ji}}|j\rangle. \tag{A.5}$$

Une fonction d'onde quelconque peut alors être représentée de deux façons différentes selon la base choisie :

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_i C_i |i\rangle \\ |\psi\rangle &= \sum_i \widetilde{C}_i |\widetilde{i}\rangle \end{aligned} \tag{A.6}$$

Nous noterons $\boldsymbol{\psi}$ et $\widetilde{\boldsymbol{\psi}}$ les vecteurs colonnes des coefficients correspondants à ces deux décompositions. On peut montrer grâce à l'équation A.4 que ces coefficients sont reliés par la formule :

$$\widetilde{C}_i = \sum_j \mathbf{S}_{ij} C_j. \tag{A.7}$$

L'intérêt de la base duale apparaît si on veut alors calculer la norme de $|\psi\rangle$:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j \mathbf{S}_{ij} = \sum_i C_i^* \widetilde{C}_i = \boldsymbol{\psi}^\dagger \cdot \widetilde{\boldsymbol{\psi}} \tag{A.8}$$

où $\boldsymbol{\psi}^\dagger$ représente le vecteur ligne transposé conjugué du vecteur $\boldsymbol{\psi}$. On retrouve alors une relation simple entre un état et sa représentation vectorielle dans la base.

On peut définir pour un opérateur $\hat{A}$ trois matrices distinctes $\mathbf{A}$,$\widetilde{\mathbf{A}}$et $\bar{\mathbf{A}}$ selon la base choisie :

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \langle i|\hat{A}|j\rangle \\ \widetilde{A}_{ij} &= \langle\widetilde{i}|\hat{A}|\widetilde{j}\rangle \\ \bar{A}_{ij} &= \langle i|\hat{A}|\widetilde{j}\rangle. \end{aligned} \tag{A.9}$$

Ces trois matrices sont reliées par la relation :

$$\mathbf{A} = \mathbf{S}\bar{\mathbf{A}} = \mathbf{S}\widetilde{\mathbf{A}}\mathbf{S} \tag{A.10}$$

A l'aide de l'équation de fermeture A.3, on peut exprimer l'opérateur $\hat{A}$ en fonction de ces matrices :

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{ij} |\tilde{i}\rangle\langle i|\hat{A}|j\rangle\langle\tilde{j}| = \sum_{ij} |\tilde{i}\rangle A_{ij}\langle\widetilde{j}| \\ \hat{A} &= \sum_{ij} |i\rangle\langle\tilde{i}|\hat{A}|\tilde{j}\rangle\langle j| = \sum_{ij} |i\rangle\widetilde{A}_{ij}\langle j| \\ \hat{A} &= \sum_{ij} |\tilde{i}\rangle\langle i|\hat{A}|\tilde{j}\rangle\langle j| = \sum_{ij} |\tilde{i}\rangle\bar{A}_{ij}\langle j|. \end{aligned} \tag{A.11}$$

Selon le type d'opérateur considéré, il peut être intéressant, en terme de temps calcul, de choisir l'une ou l'autre de ces représentations. Ainsi on représente généralement l'hamiltonien dans la base directe (matrice $\mathbf{H}$) et la fonction de Green dans la base duale (matrice $\widetilde{\mathbf{G}}(E)$). L'opérateur de fonction de Green est défini par

$$\hat{G}(E)\left(E\hat{I} - \hat{H}\right) = \hat{I}. \tag{A.12}$$

En introduisant la relation de fermeture A.3 et en multipliant par $\langle\tilde{i}|$ à gauche et $|j\rangle$ à gauche, on obtient :

$$\sum_k \langle\tilde{i}|\hat{G}(E)|\tilde{k}\rangle\langle k|\left(E\hat{I}-\hat{H}\right)|j\rangle = \langle\tilde{i}|j\rangle = \delta_{ij}, \tag{A.13}$$

soit en utilisant les notations matricielles précédentes :

$$\widetilde{\mathbf{G}}(E)\left(E\mathbf{S}-\mathbf{H}\right) = \mathbf{I}. \tag{A.14}$$

La représentation de la fonction de Green dans la base duale est donc simplement l'inverse de la matrice $(E\mathbf{S}-\mathbf{H})$. Cette représentation est en général préférée à la représentation dans la base directe dont le calcul requière, en plus de l'inversion, deux multiplications matricielles. On peut généraliser le résultat A.14 en remarquant que la représentation en base duale de l'inverse d'un opérateur et l'inverse de la matrice le représentant dans la base directe, et inversement.

Encore une fois il est important de bien distinguer un opérateur de sa représentation matricielle. Par exemple, les valeur propres de l'opérateur $\hat{A}$ ne sont pas les valeurs propres de la matrice $\mathbf{A}$ comme c'est le cas en base orthogonale. Si $|\psi^{(n)}\rangle = \sum_i C_i^{(n)}|i\rangle$ est vecteur propre de $\hat{A}$, alors

$$\hat{A}|\psi^{(n)}\rangle = a_n|\psi^{(n)}\rangle, \tag{A.15}$$

soit

$$\sum_i \hat{A}C_i^{(n)}|i\rangle = a_n\sum_i C_i^{(n)}|i\rangle. \tag{A.16}$$

En multipliant à gauche par $\langle j|$, on obtient alors l'équation matricielle suivante :

$$\sum_i \langle j|\hat{A}|i\rangle C_i^{(n)} = a_n\sum_i \langle j|i\rangle C_i^{(n)}, \forall j, \tag{A.17}$$

soit

$$\mathbf{A}\boldsymbol{\psi}^{(n)} = a_n\mathbf{S}\boldsymbol{\psi}^{(n)}. \tag{A.18}$$

Les valeurs propres de $\hat{A}$ sont donc les valeurs propres de la matrice $\bar{\mathbf{A}} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{A}$. La trace d'un opérateur est définie en mécanique quantique comme la somme de ses valeurs propres a_n :

$$\mathrm{Tr}(\hat{A}) = \sum_n a_n, \tag{A.19}$$

soit, d'après les formules A.18 et A.9 :

$$\mathrm{Tr}(\hat{A}) = \mathrm{Tr}(\bar{\mathbf{A}}) = \mathrm{Tr}(\mathbf{S^{-1}A}) = \mathrm{Tr}(\widetilde{\mathbf{A}}\mathbf{S}). \tag{A.20}$$

ANNEXE B

Méthode de convergence

Dans le modèle de liaisons fortes que nous utilisons, l'hamiltonien dépend de la charge (et du moment dans le cas d'un calcul magnétique) sur chaque atome. Inversement, la charge est calculée à partir de l'hamiltonien. A l'équilibre, $\boldsymbol{\rho}$, le vecteur colonne des charges (et des moments) atomiques est donc solution de l'équation

$$\boldsymbol{\rho} = \mathbf{f}(\mathbf{H}(\boldsymbol{\rho})), \tag{B.1}$$

où $\mathbf{f}$ est la fonctionnelle grâce à laquelle la charge peut être calculée à partir de l'hamiltonien. Le calcul de la charge d'équilibre est donc équivalent à une recherche de points fixes de la fonction $\mathbf{f} \circ \mathbf{H}$. Notons qu'un point fixe de cette fonction correspond à un état stable du système, mais que rien ne garantit qu'il s'agisse du point de plus basse énergie.

Pour résoudre ce type de problème, on procède de manière itérative. En dehors de l'équilibre, $\boldsymbol{\rho} \neq \mathbf{f}(\mathbf{H}(\boldsymbol{\rho}))$ et par convention, on note $\boldsymbol{\rho}_{\text{out}} = \mathbf{f}(\mathbf{H}(\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}))$. On part d'une configuration initiale de charges (et de moments) atomiques $\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(0)}$, et on calcule la charge $\boldsymbol{\rho}_{\text{out}}^{(0)}$. Au pas suivant on utilise comme charge d'entrée $\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(1)} = \boldsymbol{\rho}_{\text{out}}^{(0)}$. On réitère le processus jusquà ce que :

$$\mathbf{F}(\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n)}) = |\boldsymbol{\rho}_{\text{out}}^{(n)} - \boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n)}| < \eta, \tag{B.2}$$

où η est le critère de convergence souhaité.

En général, ce schéma itératif ne converge pas et la charge finit par diverger ou osciller entre deux valeurs. Pour la stabilité de l'algorithme, il est nécessaire d'utiliser comme charge d'entrée au pas $n+1$ un mélange des charges obtenues aux pas précédents.

Mélange simple

Une première idée consiste à réinjecter à chaque itération une combinaison linéaire des charges d'entrée et de sortie du pas précédent. Ainsi la charge d'entrée utilisée au pas $n+1$

est donnée par

$$\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n+1)} = (1-\alpha)\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n)} + \alpha\boldsymbol{\rho}_{\text{out}}^{(n)} = \boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n)} + \alpha\mathbf{F}^{(n)}, \tag{B.3}$$

où $\mathbf{F}^{(n)} = \boldsymbol{\rho}_{\text{out}}^{(n)} - \boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n)}$. L'efficacité de cette méthode est pilotée par :

- Le paramètre α compris entre 0 et 1 : si α est trop proche de 1, l'algorithme est instable et a de fortes chances de diverger ; inversement un paramètre trop faible fournit un algorithme stable mais ralentit considérablement la convergence. Le choix de α Le choix optimal dépend du type de système étudié.
- La charge initiale $\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(0)}$: plus la charge de départ est proche de la charge d'équilibre, plus l'algorithme a des chances de converger.

Mélange de Broyden

On peut améliorer considérablement la convergence en utilisant une méthode de mélange plus élaborée. Dans nos calculs, on a utilisé la méthode de Broyden modifiée proposée par Vanderbilt et Louie [126] . On remarque que la charge d'équilibre est un zéro de la fonction $\mathbf{F}$. Elle peut donc être calculée par la méthode de Newton à l'aide du jacobien $\mathbf{J}$ de $\mathbf{F}$. Dans notre cas, on ne connaît pas la forme exacte de la fonction F et on doit donc se contenter d'une approximation du jacobien calculée à partir des charges obtenues dans l'ensemble des itérations précédentes. La charge au pas $n+1$ est donnée par

$$\boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n+1)} = \boldsymbol{\rho}_{\text{in}}^{(n)} - \mathbf{G}^{(n)}\mathbf{F}^{(n)}, \tag{B.4}$$

où $\mathbf{G}^{(n)} = (\mathbf{J}^{(n)})^{-1}$ et $\mathbf{J}^{(n)}$ est l'approximation du jacobien au pas n. Dans la pratique, le calcul peut être effectué sans qu'il ne soit nécessaire de stocker ou d'inverser la matrice $\mathbf{J}$[127]. Le coût en taille mémoire et en temps de calcul est alors négligeable. Le mélange de Broyden est relativement stable et beaucoup plus rapide que le mélange simple. Néanmoins, nos calculs ont montré que, pour certains systèmes magnétiques non-colinéaires contenant un grand nombre d'atomes, la méthode de Broyden diverge. Il est alors nécessaire d'amorcer le mélange avec quelques itérations au cours desquelles ont réalise un mélange simple.

Pour montrer le gain d'efficacité induit par la méthode de Broyden, on a calculé la structure électronique d'un empilement de 11 plans atomiques de fer BCC (001) avec les deux types de mélange. Sur la figure B.1 on a reporté la charge et l'énergie obtenues au cours des itérations. La supériorité de la méthode de Broyden apparaît clairement. Il faut plus de 60 itérations avec le mélange simple pour atteindre la convergence obtenue en 25 pas avec le mélange de Broyden. On remarque que la méthode de Broyden converge par "sauts" successifs quand le mélange simple présente une convergence quasi linéaire (pour l'énergie).

Notons qu'ils existent d'autre méthodes de mélange. Pour une revue détaillée, on se reportera à l'article de Eyert [128].

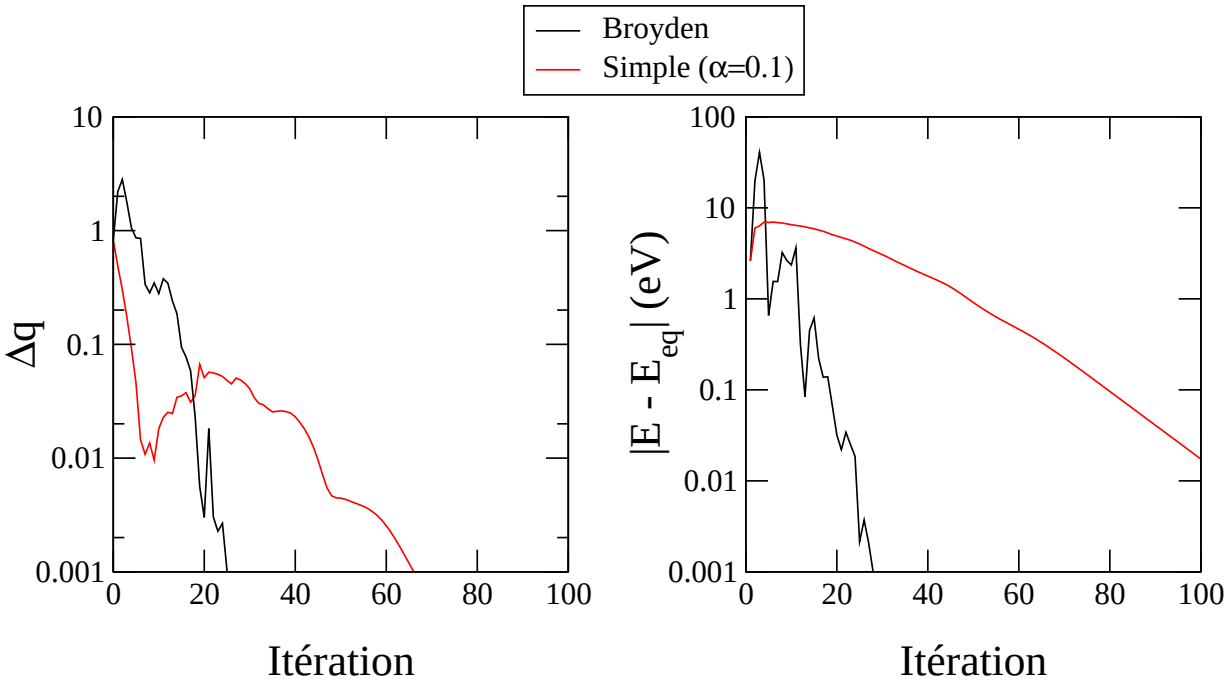


Fig. B.1: Convergence de la charge (à gauche) et de l'énergie (à droite) au cours des itérations lors du calcul de la structure de bandes d'une surface de fer BCC (001). Comparaison du mélange simple (en rouge) et du mélange de Broyden (en noir).

ANNEXE C

Moment orbital et couplage spin-orbite dans une base d'orbitales d

L'opérateur de moment orbital est un opérateur vectoriel :

$$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \hat{\mathbf{r}} \wedge \hat{\mathbf{p}} = -\mathrm{i} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix}. \tag{C.1}$$

On cherche à calculer les éléments de matrice de ses trois composantes dans une base de spin-orbitales d localisées sur un site. Pour la composante $\mathcal{L}_z$, on a par exemple :

$$\langle \lambda\sigma | \mathcal{L}_z | \mu\sigma' \rangle = -\mathrm{i} \int \phi_{\lambda\sigma}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial}{\partial y} x - \frac{\partial}{\partial x} y \right) \phi_{\mu\sigma'}(\mathbf{r}) \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{C.2}$$

Par orthogonalité de la base de spin, seuls les termes où $\sigma = \sigma'$ sont non nuls. En utilisant la forme analytique des orbitales, on peut alors calculer la représentation matricielle des trois composantes de $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ dans la base $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$:

$$\langle \lambda\sigma | \mathcal{L}_x | \mu\sigma \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & -i\sqrt{3} \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{C.3}$$

$$\langle\lambda\sigma|\mathcal{L}_y|\mu\sigma\rangle = \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{C.4}$$

$$\langle\lambda\sigma|\mathcal{L}_z|\mu\sigma\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 2i & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ -2i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{C.5}$$

A partir de ces matrices, on peut dériver la matrice de couplage spin-orbite, d'éléments

$$\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma'\rangle = \langle\bar{\lambda}\sigma|\mathcal{L}_x.\mathcal{S}_x|\bar{\mu}\sigma'\rangle + \langle\bar{\lambda}\sigma|\mathcal{L}_y.\mathcal{S}_y|\bar{\mu}\sigma'\rangle + \langle\bar{\lambda}\sigma|\mathcal{L}_z.\mathcal{S}_z|\bar{\mu}\sigma'\rangle, \tag{C.6}$$

où $|\bar{\lambda}\rangle$ est la partie angulaire de l'orbitale λ et $\boldsymbol{\mathcal{S}}$ l'opérateur de moment de spin. Dans la base de spin dont l'axe de quantification est selon z, $\boldsymbol{\mathcal{S}}$ est de la forme

$$\boldsymbol{\mathcal{S}} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}, \tag{C.7}$$

où σ_x, σ_y et σ_z sont les matrices de Pauli (cf. formule 1.104) Si l'axe de quantification de la base de spin est selon une direction z'' quelconque, définie par les angles θ et ϕ (cf. figure 1.7), l'opérateur $\boldsymbol{\mathcal{S}}$ dans la base de départ s'obtient après rotation des matrices de Pauli à l'aide de la matrice $\mathbf{R}(\theta,\phi)$ (cf. formule 1.105). Les éléments de matrice du couplage spin-orbite, dans une base de spin-orbitales où l'axe de quantification orbitale est selon z et l'axe de quantification de spin est selon z'', sont alors donnés par :

$$\langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{2}\sin\phi\sin\theta & \frac{-i}{2}\cos\phi\sin\theta & i\cos\theta & 0 \\ \frac{-i}{2}\sin\phi\sin\theta & 0 & \frac{i}{2}\cos\theta & \frac{-i}{2}\cos\phi\sin\theta & \frac{-i\sqrt{3}}{2}\cos\phi\sin\theta \\ \frac{i}{2}\cos\phi\sin\theta & \frac{-i}{2}\cos\theta & 0 & \frac{-i}{2}\sin\phi\sin\theta & \frac{i\sqrt{3}}{2}\sin\phi\sin\theta \\ -i\cos\theta & \frac{i}{2}\cos\phi\sin\theta & \frac{i}{2}\sin\phi\sin\theta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{i\sqrt{3}}{2}\cos\phi\sin\theta & \frac{-i\sqrt{3}}{2}\sin\phi\sin\theta & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{C.8}$$

$$\langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}f(\phi,\theta) & \frac{1}{2}g(\phi,\theta) & -i\sin\theta & 0 \\ -\frac{1}{2}f(\phi,\theta) & 0 & \frac{-i}{2}\sin\theta & \frac{1}{2}g(\phi,\theta) & \frac{\sqrt{3}}{2}g(\phi,\theta) \\ -\frac{1}{2}g(\phi,\theta) & \frac{i}{2}\sin\theta & 0 & -\frac{1}{2}f(\phi,\theta) & \frac{\sqrt{3}}{2}f(\phi,\theta) \\ i\sin\theta & -\frac{1}{2}g(\phi,\theta) & \frac{1}{2}f(\phi,\theta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}g(\phi,\theta) & -\frac{\sqrt{3}}{2}f(\phi,\theta) & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{C.9}$$

où $f(\phi,\theta) = \cos\phi + i\sin\phi\cos\theta$ et $g(\phi,\theta) = \sin\phi - i\cos\phi\cos\theta$. Les autres blocs de la matrice (10×10) de couplage spin-orbite sont obtenus à partir des relations :

$$\langle\bar{\lambda}\downarrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\uparrow\rangle = -\langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\downarrow\rangle^* \quad \text{(C.10)}$$

$$\langle\bar{\lambda}\downarrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\downarrow\rangle = \langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\uparrow\rangle^* \quad \text{(C.11)}$$

Notons que nous avons calculé ici la matrice de couplage spin-orbite dans la base de spin orientée selon z'', c'est à dire selon la direction du moment magnétique. Cette formulation est nécessaire lorsqu'on souhaite réaliser une étude en perturbation du couplage spin-orbite (cf. annexe D). Dans nos calculs liaisons fortes, on se place toujours dans la base de spin orientée selon l'axe z. La matrice de couplage spin-orbite est alors donnée par les formules C.8 et C.9 pour $\theta = \phi = 0$, quelque soit la direction de l'aimantation.

Enfin, on rappelle la relation suivante, dérivée par Bruno[91] :

$$\mathrm{Re}[\langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\downarrow\rangle\langle\bar{\mu}'\downarrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\lambda}'\uparrow\rangle] + \langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\uparrow\rangle\langle\bar{\mu}'\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\lambda}'\uparrow\rangle = \mathrm{Cst}. \quad \text{(C.12)}$$

ANNEXE D

Energie d'anisotropie magnétocristalline et moment orbital dans la théorie des perturbations

Dans le fer, le couplage spin-orbite est relativement faible ($\xi_{\mathrm{SO}} = 0.06\mathrm{eV}$). Il peut donc être traité en perturbation. Ce traitement perturbatif apporte de nombreuse informations sur le lien entre anisotropie magnétique et couplage spin-orbite.

On se place dans une base orthogonale de spin-orbitales d réelles $|i\lambda\sigma\rangle$. La correction au premier ordre de l'énergie est donnée par :

$$\Delta E^{(1)} = \sum_{n\sigma \text{ occ.}} \langle n\sigma|H_{\mathrm{SO}}|n\sigma\rangle, \tag{D.1}$$

où $|n\sigma\rangle$ est un état non perturbé de spin σ et d'énergie $E^{(0)}_{n\sigma}$:

$$|n\sigma\rangle = \sum_{i\lambda} C^{(0)n}_{i\lambda\sigma}|i\lambda\sigma\rangle. \tag{D.2}$$

Donc

$$\Delta E^{(1)} = \xi_{\mathrm{SO}} \sum_{\lambda\mu} \langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma\rangle \sum_{i,n\sigma \text{ occ.}} C^{(0)n}_{i\lambda\sigma} C^{(0)n}_{i\mu\sigma}. \tag{D.3}$$

Or, pour chaque spin, la matrice $\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma\rangle$ est imaginaire (cf. annexe C). Le terme de premier ordre est donc nul.

La perturbation au second ordre de l'énergie est donnée par :

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{\substack{n\sigma \text{ occ.} \\ n\sigma' \text{ non occ.}}} \frac{\langle n\sigma|H_{so}|n\sigma'\rangle\langle n\sigma'|H_{so}|n\sigma\rangle}{E^{(n)} - E^{(n')}}. \tag{D.4}$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta E^{(2)} = -\xi_{\mathrm{SO}}^2 \sum_{\substack{\lambda\mu\lambda'\mu' \\ \sigma\sigma'}} \langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma'\rangle\langle\bar{\mu}'\sigma'|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\lambda}'\sigma\rangle \sum_{ij} I_{ij}(\lambda,\mu,\lambda',\mu',\sigma,\sigma'), \tag{D.5}$$

où

$$I_{ij}(\lambda,\mu,\lambda',\mu',\sigma,\sigma') = \int_{-\infty}^{E_F} \mathrm{d}E \int_{E_F}^{\infty} \mathrm{d}E' \frac{\rho_{ij\sigma}^{(0)\lambda\lambda'}(E)\rho_{ij\sigma'}^{(0)\mu\mu'}(E')}{E-E'}, \tag{D.6}$$

et

$$\rho_{ij\sigma}^{(0)\lambda\lambda'}(E) = \sum_n C_{i\lambda\sigma}^{(0)n} C_{i\mu\sigma}^{(0)n} \delta(E - E_{n\sigma}^{(0)}). \tag{D.7}$$

L'anisotropie magnétique du terme de second ordre est donc le produit d'un terme angulaire quadratique et d'un terme lié à la structure de bandes et à son remplissage. En utilisant les relations entres les éléments de matrice de $\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}$ rappelées dans l'annexe C, on obtient

$$\begin{aligned}\Delta E^{(2)} &= \text{Terme isotrope} \\ &\quad - \xi_{\mathrm{SO}}^2 \sum_{\lambda\mu\lambda'\mu'} \langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\uparrow\rangle\langle\bar{\lambda}'\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\lambda}'\uparrow\rangle \sum_{ij,\sigma\sigma'} \sigma\sigma' I_{ij}(\lambda,\mu,\lambda',\mu',\sigma,\sigma') \\ &= \sum_i \Delta E_i^{(2)},\end{aligned} \tag{D.8}$$

où $\Delta E_i^{(2)}$ est la contribution de l'atome i à l'énergie de perturbation.

On considère maintenant la projection du moment orbital le long de la direction de l'aimantation (z''). L'opérateur associé se décompose dans une base non-orthogonale sous la forme :

$$\mathcal{L}_{z''i} = \sum_{i\lambda\sigma} |i\lambda\sigma\rangle \left[\mathbf{L}_{z''i}\right] \langle i\lambda\sigma|. \tag{D.9}$$

Dans la théorie de perturbation, on a :

$$\langle\mathcal{L}_{z''i}\rangle = -\sum_{\substack{n\sigma \text{ occ.} \\ n'\sigma' \text{ non occ.}}} \frac{\langle n\sigma|\mathcal{L}_{z''i}|n'\sigma'\rangle\langle n'\sigma'|H_{\mathrm{SO}}|n\sigma\rangle}{E_{n'\sigma'}^{(0)} - E_{n\sigma}^{(0)}} + \text{c.c.}. \tag{D.10}$$

En substituant les équations D.9 et D.2 pour $\mathcal{L}_{z''i}$ et $|n\sigma\rangle$ dans l'équation précédente, on obtient :

$$\langle\mathcal{L}_{z''i}\rangle = -2\xi_{\mathrm{SO}} \sum_{\lambda\mu\lambda'\mu'} \sum_{\sigma} \langle\bar{\lambda}\sigma|\mathcal{L}_{z''i}|\bar{\mu}\sigma\rangle\langle\bar{\mu}'\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\lambda}'\sigma\rangle \sum_j I_{ij}(\lambda,\lambda',\mu,\mu',\sigma,\sigma). \tag{D.11}$$

Enfin, en notant que $\left[\mathbf{L}_{z''i}\right]_{\lambda\mu} = 2\sigma\langle\bar{\lambda}\sigma|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\sigma\rangle$ (cf. annexe C), on obtient :

$$\langle\mathcal{L}_{z''i}\rangle = -4\xi_{\mathrm{SO}} \sum_{\lambda\mu\lambda'\mu'} \sum_{\sigma} \sigma\langle\bar{\lambda}\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\mu}\uparrow\rangle\langle\bar{\mu}'\uparrow|\boldsymbol{\mathcal{L}}.\boldsymbol{\mathcal{S}}|\bar{\lambda}'\uparrow\rangle \sum_j I_{ij}(\lambda,\lambda',\mu,\mu',\sigma,\sigma). \tag{D.12}$$

En comparant les équations D.8 et D.12, on remarque que $\Delta E_i^{(2)}$ et $\langle \mathcal{L}_{z''i} \rangle$ présentent des similarités. Seul un terme de spin-flip ($\sigma \neq \sigma'$) présent dans $\Delta E_i^{(2)}$ n'apparaît pas dans $\langle \mathcal{L}_{z''i} \rangle$. Cependant, quand l'échange magnétique est suffisamment élevé pour que la bande de spin $\uparrow$ soit remplie, la contribution de spin-flip devient négligeable. Dans ce cas, pour chaque site i, les anisotropies de $\Delta E_i^{(2)}$ et $\langle \mathcal{L}_{z''i} \rangle$ sont proportionnelles :

$$\Delta E_i^{(2)}(\theta, \phi) - \Delta E_i^{(2)}(0,0) = -\frac{\xi_{\mathrm{SO}}}{4} \left(\langle \mathcal{L}_{z''i}(\theta, \phi) \rangle - \langle \mathcal{L}_{z''i}(0,0) \rangle \right). \tag{D.13}$$

Cette formule a déjà été dérivée par Bruno [90] pour des plans atomiques FCC avec un atome par maille.

ANNEXE E

Calcul des fonctions de Green de surface

Modélisation du système

Chaque électrode est semi-infinie périodique. Elle peut donc être construite à partir d'une couche principale répétée périodiquement (voir figure E.1). On choisit cette couche principale suffisamment large pour qu'elle ne soit en interaction qu'avec les deux couches directement adjacentes.

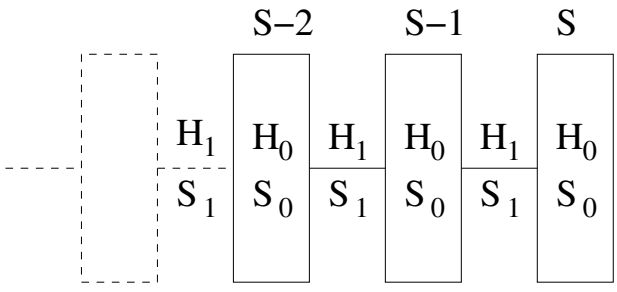


Fig. E.1: Chaque électrode peut être vue comme une répitition semi-infinie de couches identiques.

L'hamiltonien de l'électrode α peut alors s'écrire :

$$\mathbf{H}_\alpha = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \ddots & \mathbf{H}_0 & \mathbf{H}_1 & 0 & 0 \\ \ddots & \mathbf{H}_1^\dagger & \mathbf{H}_0 & \mathbf{H}_1 & 0 \\ \dots & 0 & \mathbf{H}_1^\dagger & \mathbf{H}_0 & \mathbf{H}_1 \\ \dots & 0 & 0 & \mathbf{H}_1^\dagger & \mathbf{H}_0 \end{pmatrix} \tag{E.1}$$

où $\mathbf{H}_0$ est l'hamiltonien de la couche principale et $\mathbf{H}_1$ est la matrice de saut entre deux couches successives. La matrice de recouvrement $\mathbf{S}_\alpha$ de l'électrode a la même forme. $\mathbf{H}_0$ et $\mathbf{H}_1$ sont des matrices de taille $n_\alpha \times n_\alpha$ où n_α est le nombre d'orbitales atomiques dans la couche principale de l'électrode α.

On doit calculer la fonction de Green de surface uniquement sur les atomes qui sont en contact avec la partie centrale du système (C). Donc on se contente de calculer la fonction de Green de surface sur la dernière couche (noté S sur la figure E.1), qui est la seule couche en contact avec la partie centrale. Il s'agit de la matrice $\mathbf{g}_\alpha^S$ de taille $n_\alpha \times n_\alpha$ définie par la relation :

$$\begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \ddots & E\mathbf{S}_0 - \mathbf{H}_0 & E\mathbf{S}_1 - \mathbf{H}_1 & 0 \\ \ddots & E\mathbf{S}_1^\dagger - \mathbf{H}_1^\dagger & E\mathbf{S}_0 - \mathbf{H}_0 & E\mathbf{S}_1 - \mathbf{H}_1 \\ \dots & 0 & E\mathbf{S}_1^\dagger - \mathbf{H}_1^\dagger & E\mathbf{S}_0 - \mathbf{H}_0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \ddots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \mathbf{G}_\alpha^{S-1} & \mathbf{G}_\alpha^{S-1S} \\ \dots & \dots & \mathbf{G}_\alpha^{SS-1} & \mathbf{g}_\alpha^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \ddots & \mathbf{I}_{n_\alpha} & 0 & 0 \\ \dots & 0 & \mathbf{I}_{n_\alpha} & 0 \\ \dots & 0 & 0 & \mathbf{I}_{n_\alpha} \end{pmatrix}. \tag{E.2}$$

Méthode itérative

Si on ajoute une couche (indexée par $S+1$) au système, on peut calculer la fonction de Green de surface $\mathbf{g}_\alpha^{S+1}(E)$ du nouveau système à partir de la fonction de Green de surface $\mathbf{g}_\alpha^S$ de l'ancien système et des hamiltoniens $\mathbf{H}_0$ and $\mathbf{H}_1$, à l'aide de l'équation de Dyson :

$$\mathbf{g}_\alpha^{S+1}(E) = \left(E\mathbf{S}_0 - \mathbf{H}_0 - (E\mathbf{S}_1^\dagger - \mathbf{H}_1^\dagger)\mathbf{g}_\alpha^S(E)(E\mathbf{S}_1 - \mathbf{H}_1)\right)^{-1} \tag{E.3}$$

Mais, à cause de la périodicité et du caractère semi-infini du système, l'ajout d'une couche ne change pas la fonction de Green sur la couche de surface, et donc $g_\alpha^{S+1}(E) = g_\alpha^S(E)$.La fonction de Green de surface est donc solution de l'équation matricielle

$$\mathbf{g}_\alpha^S(E) = \left(E\mathbf{S}_0 - \mathbf{H}_0 - (E\mathbf{S}_1^\dagger - \mathbf{H}_1^\dagger)\mathbf{g}_\alpha^S(E)(E\mathbf{S}_1 - \mathbf{H}_1)\right)^{-1} \tag{E.4}$$

Cette équation peut être résolue de manière itérative. La convergence peut être atteinte rapidement en utilisant le schéma itératif proposé par López Sancho [129].

Cette méthode est stable mais relativement lente : chaque itération requiert plusieurs inversions et multiplications de matrices de la taille de H_0. Pour cette méthode on doit nécessairement avoir η différent de 0 ($Z = E + i\eta$).

Méthode semi-analytique

La fonction de Green de surface est calculée analytiquement à partir des canaux de conduction de l'électrode [130]. L'équation de Schrödinger au sein d'une électrode est de la forme

$$\mathbf{H_0}\boldsymbol{\psi}_Z + \mathbf{H_1}\boldsymbol{\psi}_{Z+1} + \mathbf{H_1}^\dagger\boldsymbol{\psi}_{Z-1} = E\boldsymbol{\psi}_Z, \tag{E.5}$$

où $\boldsymbol{\psi}_Z$ est le vecteur colonne correspondant à la couche principale d'index Z. L'électrode est périodique selon la direction z. L'équation de Schrödinger peut donc être résolue en introduisant l'état de Bloch

$$\boldsymbol{\psi}_Z = \sqrt{N}e^{\mathrm{i}k_z Z}\boldsymbol{\phi}_{k_z}. \tag{E.6}$$

En substituant cette formulation dans l'équation E.5, on obtient

$$\left(\mathbf{H_0} + \mathbf{H_1}e^{\mathrm{i}k_z} + \mathbf{H_1}^\dagger e^{-\mathrm{i}k_z} - E\right)\boldsymbol{\phi}_{k_z} = 0. \tag{E.7}$$

Le vecteur $\boldsymbol{\phi}_{k_z}$ correspond alors à la décomposition dans la base liaisons fortes du mode de vecteur d'onde k_z. Il est facile de vérifier que pour une énergie E, l'ensemble des $e^{\mathrm{i}k_z}$ et des $\boldsymbol{\psi}_k$ du système sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de taille $2N \times 2N$

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} -\mathbf{H_1}^{-1}(\mathbf{H_0} - E\mathbf{S_0}) & -\mathbf{H_1}^{-1}\mathbf{H_1}^\dagger \\ \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{pmatrix}. \tag{E.8}$$

La diagonalisation de cette matrice fournit $2N$ modes propres l de vecteur d'onde k_l. k_l est a priori complexe. Un vecteur k_l réel correspond à un mode propagatif. Un vecteur d'onde k_l ayant une partie imaginaire non nulle correspond à un mode non propagatif. Par ailleurs si $e^{\mathrm{i}k_z}$ est un vecteur propre de $\mathcal{H}$, $e^{-\mathrm{i}k_z}$ l'est aussi et donc pour chaque mode se propageant vers la droite, il existe un mode se propageant vers la gauche avec un vecteur d'onde opposé. On sépare ces deux types de mode et on note k_l le mode l se propageant vers la gauche et $\bar{k}_l$ le mode l se propageant vers la droite.

On peut montrer que les fonctions de Green de surface gauche et droite sont alors données par la formule

$$\mathbf{g}_L^S = \left[\mathbf{I} - \sum_{l,h} \boldsymbol{\phi}_{\bar{k}_h} e^{-\mathrm{i}\bar{k}_h} \tilde{\boldsymbol{\phi}}^\dagger_{\bar{k}_h} \boldsymbol{\phi}_{k_l} e^{\mathrm{i}k_l} \tilde{\boldsymbol{\phi}}^\dagger_{k_l}\right] \mathcal{V}^{-1} \tag{E.9}$$

et

$$\mathbf{g}_R^S = \left[\mathbf{I} - \sum_{l,h} \boldsymbol{\phi}_{k_h} e^{\mathrm{i}k_h} \tilde{\boldsymbol{\phi}}^\dagger_{k_h} \boldsymbol{\phi}_{\bar{k}_l} e^{-\mathrm{i}\bar{k}_l} \tilde{\boldsymbol{\phi}}^\dagger_{\bar{k}_l}\right] \mathcal{V}^{-1}, \tag{E.10}$$

où

$$\mathcal{V} = \sum_l \mathbf{H_1}^\dagger \left[\boldsymbol{\phi}_{k_l} e^{-\mathrm{i}k_l} \tilde{\boldsymbol{\phi}}^\dagger_{k_l} - \boldsymbol{\phi}_{\bar{k}_l} e^{-\mathrm{i}\bar{k}_l} \tilde{\boldsymbol{\phi}}^\dagger_{\bar{k}_l} \right], \tag{E.11}$$

et où l'ensemble des vecteurs $\tilde{\boldsymbol{\phi}}_k$ est défini comme le dual de l'ensemble des vecteurs $\boldsymbol{\phi}_k$ par

$$\tilde{\boldsymbol{\phi}}_{k_l} \phi_{k_h} = \tilde{\boldsymbol{\phi}}_{\bar{k}_l} \phi_{\bar{k}_h} = \delta lh. \tag{E.12}$$

Cette méthode à l'avantage de pouvoir s'effectuer à η nul et d'être plus rapide que la méthode itérative. Néanmoins elle nécessite l'inversion de la matrice $\mathbf{H_1}$ et est de ce fait beaucoup moins stable. Notons que Rocha *et al.* ont mis au point une technique permettant de contourner ce problème tout en réduisant le nombre de degrès de liberté du système [42].

Publications

1. M. Viret, M. Gabureac, F. Ott, C. Fermon, C. Barreteau, G. Autès and R. Guirado-Lopez, *Giant anisotropic magneto-resistance in ferromagnetic atomic contacts*, European Physics Journal B **51**, 1 (2006).

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

3. M.C. Desjonquères, C. Barreteau, G. Autès and D. Spanjaard, *Orbital contribution to the magnetic properties of nanowires : is the orbital polarization ansatz justified ?*, European Physics Journal B **55**, 23 (2007).

4. M.C. Desjonquères, C. Barreteau, G. Autès and D. Spanjaard, *Orbital contribution to the magnetic properties iron as a function of dimensionality*, Physical Review B **76**, 024412 (2007).

5. G. Autès, C. Barreteau, M.C. Desjonquères, D. Spanjaard and M. Viret, *Giant orbital moments are responsible for the anisotropic magnetoresistance of atomic contacts*, Europhysics Letters **83**, 17010 (2008).

6. G. Autès, C. Barreteau, D. Spanjaard and M.C. Desjonquères, *Electronic transport in iron atomic contacts : from the infinite wire to realistic geometries*, Physical Review B **77**, 155437 (2008).

Symboles et notations

Constantes fondamentales

h	constante de Planck	6.626×10^{-34} Js
$\hbar$	$h/2\pi$	1.055×10^{-34} Js
m	masse de l'électron	9.11×10^{-31} kg
e	charge de l'électron	1.602×10^{-19} C
$\mathcal{G}_0 = e^2/h$	quantum de conductance	38.7×10^{-6} ℧
$\mu_B = e\hbar/2m$	magnéton de Bohr	9.274×10^{-24} Am^2

Autres grandeurs

		Unité
R	résistance	ohm (Ω)
ρ	résistivité	Ωm
$\mathcal{G}$	conductance	siemens (℧)
γ	conductivité	℧/m
$\mathbf{k}$	vecteur d'onde	m^{-1}
H	hamiltonien	electron-volt (eV)
S	recouvrement	sans dimension
$f(E)$	fonction de Fermi	sans dimension
$n(E)$	densité électronique	eV^{-1}
$D(E)$	densité d'états	eV^{-1}
$G(E)$	fonction de Green (retardée)	eV^{-1}
$\Sigma(E)$	self-energy	eV^{-1}
$T(E)$	probabilité de transmission électronique	sans dimension
$\delta(E)$	fonction delta de Dirac	sans dimension
δ_{nm}	delta de Kronecker	sans dimension
E_F	niveau de Fermi	eV

Notations matricielles

$\|i\lambda\sigma\rangle$	Fonction d'onde de la base liaison forte (LF)
$\widetilde{\|i\lambda\sigma\rangle}$	Fonction d'onde de la base duale à la base LF
$\hat{A}$	Opérateur
$\mathbf{A}$	Matrice de l'opérateur $\hat{A}$ dans la base LF
$\widetilde{\mathbf{A}}$	Matrice de l'opérateur $\hat{A}$ dans la base duale
$\boldsymbol{\psi}$	Vecteur de la fonction d'onde $\|\psi\rangle$ dans la base LF
$\widetilde{\boldsymbol{\psi}}$	Vecteur de la fonction d'onde $\|\psi\rangle$ dans la base duale
$\dagger$	Transposé conjugué

Liste des abréviations

AF	Antiferromagnétique
AMR	Magnétorésistance anisotrope (Anisotropic MagnetoResistance)
BCC	Cubique centré (Body Centered Cubic)
BMR	Magnétorésistance balistique (Ballistic MagnetoResistance)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
FCC	Cubique face centrée (Face Centered Cubic)
FM	Ferromagnétique
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
GMR	Magnétorésistance géante (Giant MagnetoResistance)
HF	Hartree-Fock
HS	Etat de haut spin (High Spin)
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approxiamtion)
LF	Liaisons fortes
LS	Etat de bas spin (Low Spin)
NL	Neutralité locale
NM	Non magnétique
PO	Polarisation orbitale
SO	Spin-orbite
TB	Liaisons fortes (Tight Binding)
TBGGA	Modèle liaisons fortes avec des paramètres issus de calculs GGA
TBHF	Modèle liaisons fortes + modèle d'interactions de type Hartree-Fock
TBLDA	Modèle liaisons fortes avec des paramètres issus de calculs LDA
TBStoner	Modèle liaisons fortes + modèle d'interactions de type Stoner

Bibliographie

[1] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. **8**, 546 (1857). 1

[2] T. R. McGuire and R. I. Potter, IEEE Trans. Mag. **11**, 1018 (1975). 1

[3] J. Smit, Physica **17**, 612 (1951). 1

[4] S. A. Wolf, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, IBM J. Res. Dev. **101**, 50 (2006). 1

[5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988). 1

[6] G. Binasch, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989). 1

[7] P. M. Levy, S. Zhang, and A. Fert, Phys. Rev. Lett. **65**, 1643 (1990). 1

[8] N. Agraït, J. G. Rodrigo, and S. Vieira, Phys. Rev. B **47**, 12345 (1993). 2

[9] J. I. Pascual *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1852 (1993). 2

[10] N. García, I. G. Saveliev, Y. W. Zhao, and A. Zlatkine, J. Magn. Magn. Mater. **214**, 7 (2000). 2

[11] C. S. Yang, J. Thiltges, B. Doudin, and M. Johnson, J. Phys. : Condens. Matter **14**, L765 (2002). 2

[12] H. Park *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 301 (1999). 2

[13] J. Moreland and J. Ekin, J. Appl. Phys. **58**, 3888 (1985). 2

[14] J. M. van Ruitenbeek, A. Allvarez, I. Pineyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. Devoret, E. Esteve, and C. Urbina, Rev. Sci. Instr. **67**, 108 (1996). 2

[15] J. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996). 2

[16] E. Scheer, P. Joyer, D. Esteve, C. Urbina, and M. H. Devoret, Phys. Rev. Lett **78**, 3535 (1997). 2

[17] A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek, Nature **395** (1998). 2

[18] E. Scheer *et al.*, Nature **78**, 394 (1998). 2

[19] N. Agraït, A. L. Yeyati, and J. V. van Ruitenbeek, Physics Report **377**, 81 (2003). 2

[20] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998). 2

[21] C. Untiedt, A. I. Yanson, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, S. Vieira, and J. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **66**, 085418 (2002). 2

[22] R. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R. Segers, and J. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **91** , 076805 (2003). 2, 53, 102, 109

[23] N. García, M. Munoz, and Y.-W. Zhao, Phys. Rev. Lett. **82**, 2923 (1999). 2, 3, 116

[24] N. García, M. Munoz, and Y.-W. Zhao, Appl. Phys. Lett. **76**, 2586 (2000). 2, 3, 116

[25] N. García, M. Munoz, G. G. Qian, H. Rohrer, I. G. Saveliev, and Y.-W. Zhao, Appl. Phys. Lett. **79**, 4550 (2001). 2, 3, 116

[26] M. Viret, S. Berger, M. Gabureac, F. Ott, D. Olligs, J. F. Gregg, C. Fermon, G. Francinet, and G. L. Goff, Phys. Rev. B **66**, 220401 (2002). 2

[27] S. H. Chung, M. M. noz, N. García, W. F. Egelhoff, and R. D. Gomez, Phys. Rev. Lett. **89**, 287203 (2002). 2

[28] S. Z. Hua and H. D. Chopra, Phys. Rev. B **67**, 060401 (2003). 2

[29] C. Untiedt, D. M. T. Dekker, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **69**, 081401 (2004). 2

[30] M. Gabureac, M. Viret, F. Ott, and C. Fermon, Phys. Rev. B **69**, 100401 (2004). 2

[31] M. I. Bolotin, F. Kuemmeth, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph, Nano Lett. **6**, 123 (2005). 2

[32] M. Viret, M. Gabureac, F. Ott, C. Fermon, C. Barreteau, G. Autès, and R. Guirado-Lopez, Euro. Phys. J. B **51**, 1 (2006). 3, 90, 129

[33] C.-S. Yang, C. Zhang, J. Redepenning, and B. Doudin, J. Magn. Magn. Mater **286**, 186 (2005). 3

[34] J. Velev, R. Sabirianov, S. Jaswal, and E. Tsymbal, Phys. Rev. Lett. **94**, 127203 (2005). 3, 132

[35] P. Gambardella *et al.*, Nature **416**, 301 (2002). 4, 68, 82

[36] P. Gambardella *et al.*, Science **300**, 1130 (2003). 4, 68

[37] R. Landauer, IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957). 4, 86

[38] A. K. Solanki, R. F. Sabiryanov, E. Y. Tsymbal, and S. S. Jaswal, J. Magn. Magn. Mater. **272**, 1730 (2004). 4

[39] D. Jacob, J. Fernandez-Rossier, and J. J. Palacios, Phys. Rev. B **71**, 220403 (2005). 4

[40] J. Fernandez-Rossier, D. Jacob, C. Untiedt, and J. J. Palacios, Phys. Rev. B **72**, 224418 (2005). 4

[41] J. Velev and W. H. Butler, Phys. Rev. B **69**, 094425 (2004). 4, 114

[42] A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, Phys. Rev. B **73**, 085414 (2006). 4, 152

[43] A. Smogunov, A. D. Corso, and E. Tosatti, Phys. Rev. B **73**, 075418 (2006). 4, 110

[44] A. Smogunov, A. D. Corso, and E. Tosatti, Phys. Rev. B **78**, 014423 (2008). 4

[45] M. C. Desjonquères and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* (Springer-Verlag, New York, 1993). 8, 30

[46] D. R. B. C M Goringe and E. Hernández, Reports on Progress in Physics **60**, 1447 (1997). 8

[47] J. Slater and G. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954). 12

[48] M. Mehl and D. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **54**, 4519 (1996). 13, 42, 103, 109, 110

[49] M. Mehl and D. Papaconstantopoulos, URL http://cst-www.nrl.navy.mil/. 13, 42, 103, 109, 110

[50] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer, Berlin, 1979). 21

[51] R. Gebauer, Ph.D. thesis, ENS Lyon (1999). 25

[52] E. Stoner, Proc. Roy. Soc. A **154**, 656 (1936). 27

[53] A. J. Cox, J. G. Louderback, and L. A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **71**, 923 (1993). 30

[54] C. Barreteau, R. Guirado-López, D. Spanjaard, M. C. Desjonquères, and A. M. Oles, Phys. Rev. B **61**, 7781 (2000). 30, 75, 76

[55] A. Delin and E. Tosatti, Phys. Rev. B **68**, 144434 (2003). 30, 132

[56] C. Cohen-Tannoudji, *Mécanique quantique* (Hermann, Paris, 1977). 34, 43, 58

[57] L. M. Sandratskii, Advances in Physics **47**, 91 (1998). 37

[58] R. Dirac, Proc. Roy. Soc. **A123**, 714 (1929). 38

[59] M. Pajda, J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, and P. Bruno, Phys. Rev. B **64**, 174402 (2001). 39

[60] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, and P. Giannozzi, URL http://www.quantum-espresso.org/. 41

[61] R. M. Martin, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004). 42

[62] J. Kübler, Phys. Lett. **81A**, 81 (1981). 44, 45, 47

[63] K. Knöpfle, L. Sandratskii, and J. Kübler, Phys. Rev. B **62**, 5564 (2000). 44, 47

[64] M. Uhl, L. M. Sandratskii, and J. Kübler, J. Magn. Magn. Mater. **103**, 314 (1991). 44, 45, 47, 48

[65] V. L. Moruzzi, P. Marcus, and J. Kübler, Phys. Rev. B **39**, 6957 (1989). 44, 45, 47, 48

[66] V. L. Moruzzi, P. Marcus, K. Schwarz, and P.Mohn, Phys. Rev. B **34**, 1784 (1986). 44, 48

[67] C. S. Wang, B. M. Klein, and K. Krakauer, Phys. Rev. Lett **54**, 1852 (1985). 44, 49

[68] T. Leung, C. Chan, and B. Harmon, Phys. Rev. B **44**, 2923 (1991). 44, 49

[69] H. Herper, E. Hoffman, and P. Entel, Phys. Rev. B **60**, 3839 (1999). 44, 45, 47, 48

[70] W. Macedo and W. Keune, Phys. Rev. Lett. **61**, 475 (1988). 45

[71] M. Torija, Z. Gai, N. Myoung, E. Plummer, and J. Shen, Phys. Rev. Lett. **95**, 27201 (2005). 45

[72] Y. Tsunoda, J. Phys. : Condens. Matter **1**, 427 (1989). 47

[73] Y. Tsunoda, J. Magn. Magn. Mater. **128**, 133 (1993). 47

[74] D. M. Bylander and L. Kleinman, Phys. Rev. B **60**, 9916 (1999). 47, 48

[75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996). 47, 48

[76] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism* (Clarendon press, Oxford, 2000). 48

[77] C. Wang and A. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 4364 (1981). 51, 52

[78] S. Ohnishi, A. Freeman, and M. Weinert, Phys. Rev. B **28**, 6741 (1983). 51, 52

[79] O. Eriksson, G. W. Fernando, R. C. Albers, and A. M. Boring, Solid State Commun. **78** , 801 (1991). 51, 61

[80] M. Alden, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. Rosengaard, and B. Johansson, Phys. Rev. B **46**, 6303 (1992). 51, 52

[81] M. Alden, H. L. Skriver, S. Mirbt, and B. Johansson, Surface Science **315**, 157 (1994). 51

[82] S. Heinze, S. Blügel, R. Pascal, M. Bode, and R. Wiesendanger, Phys. Rev. B **58**, 16432 (1998). 51

[83] J. Trygg, B. Johansson, O. Eriksson, and J. Wills, Phys. Rev. Lett. **75**, 2871 (1995). 59, 67, 77, 78

[84] G. Autès, C. Barreteau, D. Spanjaard, and M. Desjonquères, J. Phys. : Condens. Matter **18**, 6785 (2006). 60, 75, 100

[85] M. Cinal, D. M. Edwards, and J. Mathon, Phys. Rev. B **50**, 3754 (1994). 60

[86] J. G. Roy and R. Richter, Phys. Rev. Lett. **56**, 2728 (1986). 60

[87] X. Qian and W. Hübner, Phys. Rev. B **64** , 092402 (2001). 60

[88] J.Dorantes-Dávila and G. Pastor, Phys. Rev. Lett. **81**, 208 (1997). 60

[89] D. Bonnenberg, K. A. Hempel, and H. P. J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals, Alloys and Metallic Compounds* (Springer, Berlin, 1986). 61, 78

[90] P. Bruno, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud, Orsay (1989). 65, 147

[91] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989). 65, 82, 143

[92] O. Eriksson, M. S. S. Brooks, and B. Johansson, Phys. Rev. B **41** , 7311 (1990). 67, 78

[93] S. Baud, C. Ramseyer, G. Bihlmayer, and S. Blügel, Phys. Rev. B **73**, 104427 (2006). 68

[94] V. I. Asiminov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991). 69

[95] C. Barreteau, M. C. Desjonquères, A. M. Oles, and D. Spanjaard, Phys. Rev. B **69**, 064432 (2004). 70

[96] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994). 71

[97] G. Racah, Phys. Rev. **61** , 186 (1942). 73

[98] J. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge University Press, London, 1961). 73, 75

[99] I. V. Solovyev, Phys. Rev. Lett. **95** , 267205 (2005). 74, 77

[100] M. S. S. Brooks, Physica B **130** , 6 (1985). 77

[101] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring, and M. S. S. Brooks, Phys. Rev. B **42** , 2707 (1990). 77

[102] Y. Xie and J. A. Blackman, Phys. Rev. B **69** , 172407 (2004). 77, 78

[103] G. Nicolas, J. D. Dávila, and G. M. Pastor, Phys. Rev. B **74** , 014415 (2006). 77

[104] G. Nicolas, J. D. Dávila, and G. M. Pastor, Comp. Mat. Sci. **35** , 292 (2006). 77

[105] I. V. Solovyev, A. I. Liechtenstein, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **80** , 5758 (1998). 77

[106] M. Desjonquères, C. Barreteau, G. Autès, and D. Spanjaard, Euro. Phys. J. B **55**, 23 (2007). 77

[107] M. Desjonquères, C. Barreteau, G. Autès, and D. Spanjaard, Phys. Rev. B **76**, 024412 (2007). 77

[108] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic System* (Cambridge University Press, New York, 1995). 86

[109] S. Datta, *Quantum Transport : Atom to Transistor* (Cambridge University Press, New York, 2005). 86

[110] D. S. Fisher and P. A. Lee, Phys. Rev. B **23**, 6851 (1981). 97

[111] D. Jacob, Ph.D. thesis, Universidad de Alicante (2007). 98

[112] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **83**, 3884 (1999). 102

[113] L. de la Vega, A. Martìn-Rodero, A. L. Yeyati, and A. Saùl, Phys. Rev. B **70**, 113107 (2004). 109

[114] G. G. Cabrera and L. M. Falicov, Phys. Status Solidi b **61**, 539 (1974). 116

[115] L. Berger, J. Appl. Phys. **49**, 2156 (1978). 116

[116] P. M. Levy and S. Zhang, Phys. Rev. Lett. **79**, 5110 (1997). 116

[117] P. Bruno, Phys. Rev. Lett. **83**, 2425 (1999). 116

[118] B. Doudin and M. Viret, J. Phys. : Cond. Mat. **20**, 083201 (2008). 116

[119] M. Brandbyge, M. R. Sørensen, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **56**, 14956 (1997). 123

[120] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **57**, 3283 (1998). 123

[121] G. M. Finbow, R. M. Lynden-Bell, and I. R. McDonald, Mol. Phys. **92**, 705 (1997). 123

[122] A. Sokolov, C. Zhang, E. Tsymbal, J. Redepenning, and B. Doudin, Nat. Nanotech. **2**, 171 (2007). 132

[123] S. F. Shi, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph, Phys. Rev. B **76**, 184438 (2007). 132

[124] S. F. Shi and D. C. Ralph, Nat. Nanotech. **2**, 522 (2007). 132

[125] L. E. Ballentine and M. Kolár, J. Phys. C : Solid State Phys. **19**, 981 (1986). 133

[126] M. J. D. Vaderbilt and S. G. Louie, Phys. Rev. B **6118**, 30 (1984). 138

[127] D. D. Johnson, Phys. Rev. B **38**, 12807 (1988). 138

[128] V. Eyert, J. Comp. Phys. **124**, 271 (1996). 138

[129] M. P. L. Sancho, J. M. L. Sancho, and J. Rubio, J. Phys. F : Met. Phys. **14**, 1205 (1984). 150

[130] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, and A. M. Bratkovsky, Phys. Rev. B **59**, 11936 (1999). 151

Index

Base de spin, 30
    rotation, 33
Base non-orthogonale, 8, 133

Canal de conduction, 97, 110
Charge, 94
    de Mulliken, 19
    densité, 15, 20
    locale, 19
    totale, 19
    transfert, 22
Conductance, 85, 90
Coulomb
    intégrale, 73
    interaction, 70
Couplage spin-orbite, 34, 55
    hamiltonien, 141
    paramètre, 35, 43
    perturbations, 145
Courant, 94

Défaut, 101
Densité d'états, 15, 21
Densité spectrale, 21, 97

Echange
    énergie, 28
    intégrale, 73
    interaction, 27
Energie
    de bandes, 16
    terme de double comptage, 26, 27, 31, 72
    terme répulsif, 16
    totale, 16, 18, 27

Fermi
    fonction, 15
    niveau, 16, 100
Fil monoatomique, 53, 80, 116
Fonction de Green, 21, 91
    de surface, 92, 99, 149
Formule de Fisher-Lee, 97

Hartree-Fock, 70
Heisenberg
    modèle, 38
    paramètre d'échange, 39

Landauer
    formalisme, 86
    formule, 90
Liaisons fortes, 7
    base, 8
    hamiltonien, 10
    intégrales de saut, 10
    paramétrisation, 12
    paramètres, 42
    termes intra-atomiques, 10, 14, 16

Mélange, 26, 137
    de Broyden, 138
    simple, 137
Méthode de pénalisation, 25

Magnétorésistance, 113
    anisotrope, 114, 116
    balistique, 116
    géante, 114
    magnétorésistance anisotrope, 1
    magnétorésistance géante, 1
Moment magnétique, 27
    de spin, 30, 34
    local, 34
    orbital, 35, 141

Neutralité locale, 24

Paramètres de Racah, 73
Pauli
    matrices, 34
    principe, 27
Polarisation orbitale, 68, 121

Règles de Hund, 68

Self-energy, 92
Slater-Koster (intégrales de saut de), 12
Spirale magnétique, 36, 47
Stoner
    critère de Stoner, 29
    modèle de Stoner, 27
    paramètre, 42

Théorème de Bloch, 16
Théorème de Bloch-spirale, 37
Transmission, 89, 97

Transport électronique polarisé en spin dans les contacts atomiques de fer

Cette thèse est consacrée à l'étude théorique du transport électronique dans les contacts atomiques magnétiques. L'objectif principal est d'expliquer la magnétorésistance anisotrope géante mesurée expérimentalement dans les jonctions à cassure de fer. Dans ce but, on a développé une méthode de calcul de la conductance des nanostructures magnétiques. Dans un premier temps, la structure électronique du contact est déterminée de manière autocohérente dans une base d'orbitales atomiques spd à l'aide d'un modèle de liaisons fortes étendu au magnétisme. Les propriétés magnétiques sont décrites à l'échelle atomique par un modèle d'interaction inter-électronique. Deux modèles d'interactions sont comparés : un modèle simple de type Stoner et un modèle plus complet de type Hartree-Fock développé pour reproduire les effets de polarisation orbitale susceptibles d'apparaître au niveau du contact. Pour permettre la description de l'anisotropie magnétique du système, on prend aussi en compte le magnétisme non-colinéaire et le couplage spin-orbite. Dans un second temps, les propriétés de transport électroniques du système sont déterminées dans le formalisme de Landauer. Dans cette approximation, la conductance est directement proportionnelle à la probabilité de transmission des électrons qui est calculée à partir de la fonction de Green du système. Cette méthode de calcul est appliquée à l'étude de la magnétorésistance anisotrope des contacts de fer. Les résultats révèlent le rôle prépondérant joué par la géométrie du contact et par les effets de polarisation orbitale.

Spin-dependent electron transport in iron atomic contact

This thesis is dedicated to the theoretical study of spin-dependent transport in atomic contact. The main objective is to understand the giant anisotropic magnetoresistance experimentally measured in iron break junctions. On this purpose, we developed a method to calculate electron transport properties in magnetic nanostructures. The calculation is performed in two steps. First the electronic structure of the contact is determined in a basis of atomic orbitals spd using a tight-binding model extended to include magnetism. The magnetic properties are described at the atomic scale using an interelectronic interaction Hamiltonian. Two interaction models are compared : a simple Stoner-like model and a more complete Hartree-Fock model, developed to reproduce the orbital polarization effects which appear in one-dimensional nanostructure. To describe the magnetic anisotropy, non-collinear magnetism and spin-orbit coupling are taken in account. In the second step, the electron transport properties are derived in the Landauer formalism. In this approach, the transport of electron is supposed to be coherent and elastic. The conductance is directly proportional to the transmission probability of electrons through the contact. This transmission is calculated from the Green function of the system. This method is applied to the study of magnetoresistance in iron atomic contact. Several contact geometries, from the monatomic wire to realistic systems, are compared. The results reveal the importance of contact geometry and orbital polarization.