

# Etude *ab initio* des Propriétés Electroniques et de Transport Quantique dans les Jonctions Hybrides

M. Alouani, O. Bengone

*En collaboration avec B. Arnaud (Rennes), N. Baadji (Dublin, Irlande), P. Bloechl (Clausthal, Allemagne), O. Eriksson (Uppsala, Suède), S. Lebègue (Nancy), W. Pickett (Davis, USA), et I. Turek (Brno, République Tchèque)*

Les travaux de recherche de l'équipe portent, d'une part, sur les propriétés des quasiparticules calculées dans l'approximation dite GW et, d'autre part, sur l'étude *ab initio* de la structure électronique et des propriétés de transport dépendant du spin à travers des jonctions intéressantes pour l'électronique de spin.

## Propriétés des Quasiparticules

La théorie des fonctions de Green s'impose comme un outil de choix car elle permet de définir rigoureusement les excitations élémentaires. A ce titre, l'approximation GW développée par Hedin<sup>1</sup> a rencontré un succès important dans la description des propriétés de quasiparticules des isolants et des semiconducteurs. Le fait de négliger les corrections de vertex pour la self-énergie dans les équations de Hedin permet de simplifier considérablement le problème. La self-énergie s'écrit alors comme le produit de la fonction de Green ( $G$ ) à une particule et de l'interaction dynamiquement écrantée ( $W$ ). Ces approximations contribuent à rendre le problème numériquement soluble et permettent alors d'obtenir des spectres en bon accord avec l'expérience [LEBÈGUE A-2003a]. L'objectif de notre travail était précisément de réaliser une "implémentation numérique" de l'approximation GW, tout en évitant les modèles de types plasmon-pôles couramment employés. En effet, ces modèles ne s'appliquent qu'à certains types de matériaux d'électrons de valence de type *sp*. De plus, ils ne permettent pas d'accéder à la partie imaginaire de la self-énergie, cette dernière étant directement reliée à la durée de vie des quasiparticules [ARNAUD A-2005].

Nos résultats concernant Si, SiC, AlAs, InAs, NaH et KH ont été comparés à ceux de la littérature [LEBÈGUE A-2003a]. Nous nous sommes également intéressés aux propriétés de l'hydruure de lithium [LEBÈGUE A-2003], utilisé comme source d'ions hydrogène dans les expériences de fusion. Nos calculs montrent que les corrections de gradient (GGA) et les effets de point zéro des vibrations (ZPI) du cristal sont cruciaux pour décrire correctement l'équation d'état de LiH [LEBÈGUE A-2003a].

L'utilisation du formalisme GW a mis en évidence, pour ce composé, les transitions de phases simultanées, métal-isolant et structurale, alors que la LDA prédit tout d'abord la transition métal-isolant et ensuite la transition structurale de la structure NaCl vers la structure CsCl (voir figure 1.37). La méthode GW a été ensuite utilisée pour calculer des matériaux beau-

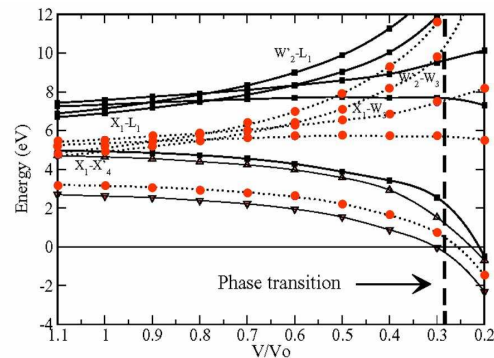


FIG. 1.37 – Evolution de la bande interdite directe  $X_1 \rightarrow X_4$  de la phase NaCl de LiH en fonction de la compression du volume. Cette évolution est représentée par les quatre premières courbes de bas en haut. Le calcul LDA est en traits pleins avec des triangles inversés, GGA en traits pointillés avec cercles (rouge), GW-LDA en traits pleins avec des triangles droits, et GW-GGA en traits pleins avec des carrés. Les autres transitions électroniques (courbes à hautes énergies) ne sont pas importantes pour décrire la transition de phase.

coup plus complexes, à savoir les matériaux lamellaires LiBC et NaBC. La découverte de la supraconductivité du composé  $MgB_2$  a relancé l'intérêt des études concernant ces matériaux qui peuvent devenir supraconducteurs par dopage<sup>2</sup>. Nous avons tout d'abord analysé ces matériaux à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité afin de comprendre comment le mécanisme de supraconductivité pouvait être favorisé : la liaison B-C est très forte ce qui est un des mécanismes clés expliquant la supraconductivité de  $MgB_2$ . Nous avons également étudié le transfert de charge entre l'ion alcalin et le plan hexagonal, et montré que ce transfert de charge n'était pas complet et qu'une part non négligeable de la charge électronique de valence restait au voisinage de l'ion. Nous avons ensuite étudié les propriétés de leurs états excités [LEBÈGUE A-2004]. L'intérêt de ces matériaux réside dans la variété des

<sup>1</sup>L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).

<sup>2</sup>H. Rosner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 127001 (2002)

degrés de localisation de leurs différentes orbitales. Nous avons montré que les corrections dues à la self-énergie dépendent fortement de ce degré de localisation.

En collaboration avec B. Arnaud, nous avons également utilisé la méthode pour calculer la structure de bande de quasiparticules ainsi que la partie imaginaire de la self-énergie, deux quantités importantes qui appellent à la compréhension des propriétés électroniques et optiques de h-BN. Notre travail s'est focalisé sur l'explication des propriétés optiques de ce composé et plus particulièrement sur la nature des excitons [ARNAUD A-2006] et a permis ainsi d'écarter une explication éronnée publiée dans Nature Mat..

## Transport Electronique *ab initio*

Les systèmes étudiés sont constitués de matériaux hybrides composés de couches métalliques ou demi-métalliques ferromagnétiques, entre lesquelles est placé un espaceur semi-conducteur, un oxyde isolant ou une molécule organique. L'intérêt de ces systèmes réside dans leurs propriétés de magnétorésistance géante, à savoir une forte variation de résistance électrique en fonction de l'orientation relative de l'aimantation des couches magnétiques. Grâce au couplage d'échange qui stabilise une configuration parallèle ou antiparallèle des aimantations des couches magnétiques selon l'épaisseur de l'espaceur, cette variation de résistance permet la réalisation et la manipulation des deux états logiques pour le codage ou le stockage de l'information.

## Couplage d'Echange et Transport dans Fe/V

Nous avons étudié le couplage d'échange pour le système Fe/V et l'effet d'alliage avec des impuretés magnétiques de fer dans l'espaceur non-magnétique de vanadium [SKUBIC A-2006, IUSAN A-2007]. La concentration d'impuretés de Fe dans V entraîne une compétition entre un couplage d'échange direct de type ferromagnétique et un couplage d'échange antiferromagnétique de type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida entre les deux couches magnétiques à travers l'espaceur. En jouant ainsi sur la composition de l'alliage, on peut modifier la valeur du couplage d'échange tout en conservant une magnétorésistance importante.

## Calcul de Conductance en Présence de Désordre Chimique

Nous avons développé une approche permettant d'évaluer la conductance, pour les systèmes avec désordre chimique [CARVA A-2006]. Dans cette approche, fondée sur le formalisme de Landauer, la conductance est évaluée grâce au calcul explicite des corrections de vertex par rapport à l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Ce développement permet

de s'affranchir avantageusement de la technique de supercellule latérale pour modéliser le transport dans une couche désordonnée, qui nécessite un temps de calcul très important. Nous avons appliqué cette méthode, aux systèmes tricouches  $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}/\text{Cu}_{20}/\text{Co}_2$  fcc (111) avec des électrodes semi-infinies de cuivre. La

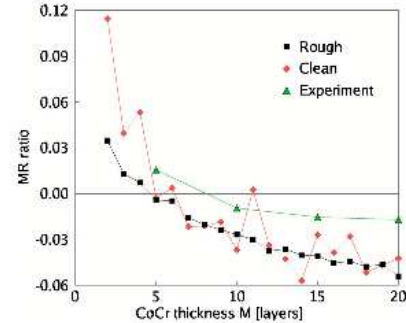


FIG. 1.38 – Calcul *ab initio* de la magnéto-résistance géante du système tricouches  $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}/\text{Cu}_{20}/\text{Co}_2$  fcc (111) avec interdiffusion à l'interface  $\text{CoCr}/\text{Cu}$  (rough) ou sans (clean).

figure 1.38 montre que le calcul *ab initio* permet de reproduire correctement l'expérience avec une transition positive-négative de magnétorésistance, en fonction de l'épaisseur d'alliage  $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}$ , pour le système avec interdiffusion à l'interface  $\text{CoCr}/\text{Cu}$  (rough) ou sans interdiffusion (clean). La transition résulte d'un effet d'alliage dû à un état virtuel quasi-lié de Cr dans le canal de spin majoritaire de la couche d'alliage Co-Cr.

La figure 1.39 montre que la conductance électrique de la jonction  $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}$  dans la configuration ferromagnétique et sans interdiffusion est dominée par la conductance des spins up qui montre le comportement d'une conductance des électrons libres. Pour la configuration antiferromagnétique la conductance est dominée par les points  $\mathbf{k}$  autour du point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin à deux dimensions, et est beaucoup plus faible que celle de la configuration ferromagnétique.

## Transport Electronique dans un Système Moléculaire

En combinant des calculs *ab initio* avec un modèle de transport mésoscopique [FRANSSON A-2006], nous avons également étudié les propriétés de transport hors équilibre pour un système moléculaire, tel que le benzène 1,4-dithiol (BDT) entre deux électrodes d'or. Cette approche nous a permis de reproduire la caractéristique courant-tension du système observée expérimentalement (voir Fig. 1.40), et permet ainsi la prédiction du comportement du système moléculaire sous différentes contraintes correspondant à différents types d'expériences ou géométries.

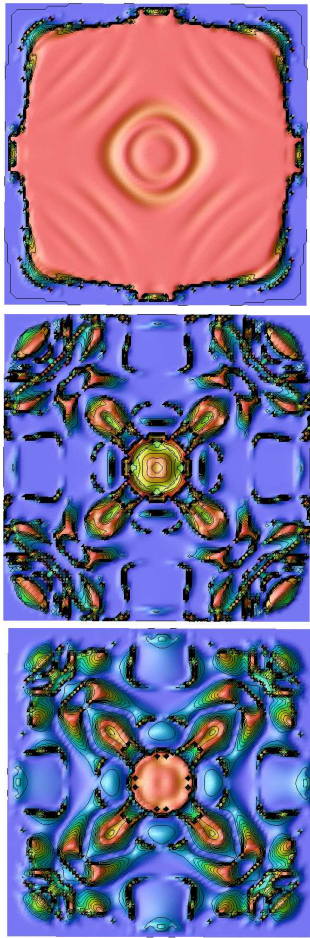


FIG. 1.39 – Calcul *ab initio* de la conductance de la jonction  $\text{Co}/\text{Cu}_5/\text{Co}$  sans désordre résolue en points  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin à deux dimensions latérales pour la configuration ferromagnétique, spin up (premier graphe), spin down (deuxième graphe), et la configuration antiferromagnétique (troisième graphe).

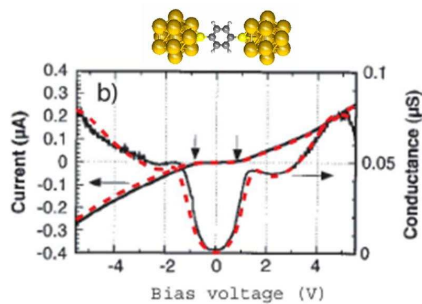


FIG. 1.40 – Caractéristique courant-tension expérimentale et théorique d'une molécule (BDT) entre des électrodes d'or.

## Spectres d'Absorption X et de Dichroïsme Magnétique Circulaire aux Seuils $L_{2,3}$ du Mo dans $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Le calcul de la structure électronique de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  montre que le couplage entre les sites du fer et du Mo est antiferromagnétique et confirme ainsi l'ordre ferrimagnétique [KANCHANA A-2007]. Notre calcul résoud par conséquent la controverse qui existe entre différents résultats expérimentaux<sup>3</sup> concernant l'existence d'un signal de dichroïsme magnétique circulaire (XMCD) aux seuils  $L_{2,3}$  du Mo. Il montre bien l'existence d'un moment magnétique sur le site du Mo et explique les résultats expérimentaux de Besse *et al.* (Fig. 1.41)

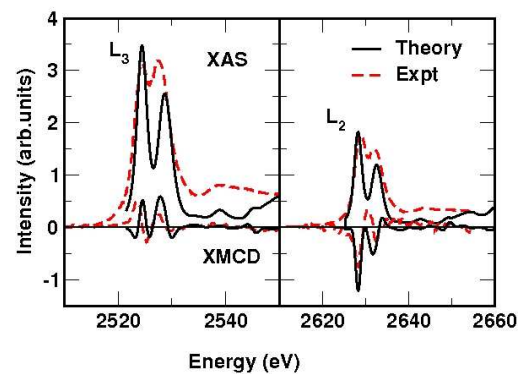


FIG. 1.41 – Calcul *ab initio* des spectres d'absorption X et XMCD aux seuils  $L_{2,3}$  du site Mo dans SFMO comparés aux résultats expérimentaux de Besse *et al.*

**Perspectives.** Les perspectives envisagées à ce travail consistent, d'une part, à généraliser l'approche GW aux métaux pour calculer les niveaux d'énergie des matériaux hybrides, tels que les jonctions métal-semiconducteur ou métal-molécule organique, et, d'autre part, à développer l'approche du transport hors-équilibre dans le cadre *ab initio* pour calculer les caractéristiques courant-tension. On se propose également d'étendre cette approche dans les cas où les corrections de vertex aux systèmes comportant un espaceur semi-conducteur ou isolant présentent une magnétorésistance par effet tunnel. En ce qui concerne les jonctions métal-molécule organique, nous envisageons d'étudier la molécule de phtalocyanine sur une surface d'un métal ferromagnétique, tel que Fe ou Co. Cette étude visera à comprendre l'interaction de cette molécule avec un substrat.

<sup>3</sup> S. Ray, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 097204 (2001); M. Besse *et al.*, Europhys. Lett. **60**, 608 (2002)