

N° d'ordre : 383

50376
1989
165

50376
1989
165

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Abdellatif AKJOUJ



**MODELE ATOMIQUE SIMPLE
D'HETEROSTRUCTURE METALLIQUE**



030 024088 8

Soutenu le 28 Juin 1989 devant la Commission d'Examen

R. FOURET	Professeur, Université de Lille I	Président
B. DJAFARI-ROUHANI	Professeur, Université de Mulhouse	Rapporteur
J.L. FARVACQUE	Professeur, Université de Lille I	Rapporteur
J. CORTOIS	Professeur, Université de Lille I	Examineur
P. DEYMIER	Professeur, Université d'Arisona, Tucson (USA)	Examineur
C. OLEKSY	Professeur, Université de Wroclaw (Pologne)	Examineur
P. ZIELINSKI	Directeur de recherche à l'Institut de Physique Nucléaire (Pologne)	Examineur
L. DOBRZYNSKI	Directeur de recherche au C.N.R.S.	Directeur de Thèse

*À mes parents,
À mes Frères et Soeurs,
À Reda et Aïssam.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, dans le laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (U.A. 801), dirigé par Monsieur le Professeur H. Fontaine. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. Fouret qui m'a accueilli dans le laboratoire et me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer ici toute ma reconnaissance envers Monsieur L. Dobrzynski, directeur de recherche au Centre National de la recherche scientifique, pour la patience et la disponibilité dont il a fait preuve et pour l'aide très efficace qu'il m'a apportée dans la conduite de ce travail. Je lui dois beaucoup.

Messieurs J. Cortois et J.L. Farvacque, Professeurs à l'Université de Lille I, ont accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Qu'ils en soient ici remerciés.

Je suis très sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur B. Djafari-Rouhani, de l'Université de Mulhouse, et Monsieur le Professeur P. Deymier, de l'Université d'Arizona Tucson (U.S.A.), ont porté à ce travail afin de le juger. Je les en remercie infiniment.

Je remercie aussi Monsieur P. Zielinski, directeur de recherche à l'Institut de Physique Nucléaire (Pologne) et Monsieur C. Oleksy, Professeur à l'Université de Wroclaw (Pologne), pour l'aide qu'ils m'ont apportée à ce travail et d'avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Je tiens à remercier, également, tous mes camarades de l'Equipe Internationale de Dynamique des Interfaces pour leur collaboration et leur aide.

Que ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, Mesdames G. Zarabski et B. Dupont et surtout Madame C. Parsy qui ont apporté le plus grand soin à la dactylographie du manuscrit,

J.M. Raffaud pour les dessins et S. Fauquembergue qui s'est chargé du tirage, reçoivent mes remerciements les plus sincères.

RESUME

Ce travail a pour objet l'étude des propriétés électroniques des métaux en utilisant la théorie de réponse d'interface.

Les métaux composites avec une interface (respectivement deux interfaces) étudiés ici, sont formés par un film métallique adsorbé sur un métal semi-infini (respectivement un film métallique inséré entre deux métaux semi-infinis différents). La théorie est développée sur un modèle de bande s des cristaux cubiques simples dans l'approximation des liaisons fortes. La connaissance analytique des fonctions de réponse de tels systèmes composites permet d'étudier facilement toutes ses propriétés électroniques. Deux applications, pour les états électroniques localisés à l'intérieur de la lame mince métallique et les vecteurs propres correspondants, sont données dans le présent travail.

Les métaux nobles sont décrits dans les modèles des électrons presque libres. Sur la base de la théorie de réponse d'interface des métaux composites continus, nous avons construit les expressions analytiques des fonctions de réponse associées à quelques systèmes composites.

Puis la théorie générale de la fonction de réponse de systèmes composites mixtes est établie ici. Une application de cette théorie est faite pour l'étude de l'influence du travail de sortie et de l'effet tunnel sur les états de surface des métaux de transition. On montre sur ce modèle simple qu'en tenant compte du travail de sortie, les états de surface peuvent apparaître au-dessus de la bande de volume. On considère ici un système composite formé de deux métaux semi-infinis séparés par une région vide d'épaisseur X (jonction tunnel).

Mots-clés :

- Surface
- Interface
- Adsorption
- Hétérostructure métallique
- Composite
- Etat localisé
- Vecteur propre
- Couplage

SOMMAIRE

	page
I - INTRODUCTION	3
II - SYSTEMES COMPOSITES DISCRETS	7
II.1 - Introduction	7
II.2 - Fonction de réponse d'un système composite	8
II.3 - Vecteurs propres d'un système composite	14
II.4 - Modèle électronique	16
II.4.1 - Structure de bande d'un cristal cubique simple dans l'approximation des liaisons fortes	16
II.4.2 - Fonction de réponse d'un métal de transition infini	19
II.5 - Surface d'un métal	21
II.5.1 - Opérateur de clivage	21
II.5.2 - Opérateur de réponse de surface et fonction de réponse	22
II.5.3 - Vecteur propre	25
II.6 - lame mince	26
II.6.1 - Opérateur de clivage	27
II.6.2 - Opérateur de réponse de surface	27
II.6.3 - Fonction de réponse	28
II.6.4 - Vecteur propre	29
II.7 - Interface entre deux métaux semi-infinis	29
II.7.1 - Opérateur de couplage	30
II.7.2 - Opérateur de réponse d'interface	31
II.7.3 - Fonction de réponse	32
II.7.4 - Vecteurs propres	34
II.8 - Adsorption d'une lame mince métallique sur un métal semi-infini	36
II.8.1 - Opérateur de réponse d'interface	37
II.8.2 - Fonction de réponse	38
II.8.3 - Alignement des niveaux de Fermi	39
II.8.4 - Etats électroniques localisés	41
II.8.5 - Vecteurs propres	45
II.9 - Puits quantique métallique	47
II.9.1 - Opérateur de couplage	48
II.9.2 - Opérateur de réponse d'interface	49
II.9.3 - Fonction de réponse	50
II.9.4 - Alignement des niveaux de Fermi	53
II.9.5 - Etats électroniques localisés	53
II.9.6 - Vecteurs propres	60
II.10 - Cas particulier de puits quantique métallique	63

III - SYSTEMES COMPOSITES CONTINUS.....	67
III.1 - Introduction	67
III.2 - Fonction de réponse d'un système composite.....	67
III.3 - Vecteurs propres d'un système composite.....	72
III.4 - Fonction de réponse d'un métal noble infini.....	73
III.5 - Surface d'un métal noble.....	75
III.6 - Métal noble fini.....	77
III.7 - Interface entre deux métaux nobles semi-infinis	79
III.8 - Puits quantique métallique	81
III.9 - Alignement des niveaux de Fermi	86
IV - SYSTEMES COMPOSITES MIXTES (en partie discrets et en partie continus).....	89
IV.1 - Introduction	89
IV.2 - Systèmes composites mixtes.....	90
IV.3 - Influence du travail de sortie sur les états de surface d'un métal de transition.....	91
IV.4 - Influence de l'effet tunnel sur les états de surface des métaux de transition	98
V - CONCLUSION.....	107
BIBLIOGRAPHIE	111

INTRODUCTION

Les sciences utilisent tantôt un langage mathématique continu, tantôt discret. Par continu et discret, nous entendons respectivement que les variables d'espace utilisées dans les mathématiques sont respectivement continues et discrètes. Elles sont par exemple continues dans une équation différentielle ou intégrale et discrète dans une équation matricielle. Pour illustrer cette dualité très générale, citons par exemple en physique : la théorie de l'élasticité et la dynamique des cristaux.

La théorie de l'élasticité utilise des équations différentielles, alors que la dynamique des cristaux utilise le langage mathématique matriciel. Il est bien connu aussi qu'à la limite où les longueurs d'onde des phonons sont grandes par rapport aux distances interatomiques, les résultats de la théorie dynamique des cristaux redonnent ceux de la théorie de l'élasticité.

Un autre exemple très connu de cette dualité discret-continu peut être emprunté à la théorie de la structure électronique des cristaux. Cette théorie découle de l'équation de Schrodinger, où les variables d'espace sont continues. Dans les modèles en électrons presque libres ou pseudo-potentiels, le physicien garde une description continue. Cependant dans l'approximation des liaisons fortes, il utilise une description matricielle, donc discrète. Ces deux types d'approche de la réalité physique ont donné de nombreux résultats très importants.

Dans notre travail présenté ici, nous restreignons nos propos aux propriétés électroniques des surfaces et des interfaces cristallines.

Il nous a paru intéressant de réfléchir aussi aux fondements de ces descriptions tantôt continues, tantôt discrètes de la même réalité physique. Cette réflexion à "l'interface" entre une vision continue et une vision discrète de l'univers a tout naturellement débouché sur une modélisation simple d'une interface dans l'espace réel entre un solide décrit par un modèle discret et un autre solide décrit par un modèle continu. C'est par exemple le cas d'une interface entre un métal noble décrit dans l'approximation de la masse effective et un métal de transition décrit dans l'approximation des liaisons fortes.

Le langage mathématique qui a suivi à ces études est celui des fonctions de réponse, dans le cadre d'une théorie universelle des systèmes composites, dite théorie de réponse d'interface qui vient d'être récemment formulée pour les

descriptions discrètes (1), pour les descriptions continues (2), puis pour les descriptions mixtes (3) (en partie discrètes et en partie continues) de n'importe quel système composite.

Dans le chapitre II, on utilise la théorie de réponse d'interface pour les systèmes composites discrets (1). Les systèmes composites étudiés ici sont formés par une ou deux interfaces. La théorie est développée sur un modèle de bande s des cristaux cubiques simples. L'objet de ce chapitre est de calculer les fonctions de réponse électroniques pour ces systèmes composites, en utilisant le modèle simple des liaisons fortes. Les fonctions de réponse sont appelées aussi dans la littérature scientifique fonction de Green ou encore résolvante. A partir de l'expression analytique de ces fonctions de réponse, des applications ont été faites pour la détermination de quelques propriétés électroniques des métaux composites étudiés, pour les états électroniques localisés et les vecteurs propres correspondants. Notons qu'en électronique les vecteurs propres ne sont autre chose que les fonctions d'ondes.

Dans le chapitre III, on utilise la théorie de réponse d'interface pour les systèmes composites continus (2). L'objet de ce chapitre est de décrire brièvement cette théorie ainsi que de déterminer analytiquement les fonctions de réponse des systèmes composites étudiés en utilisant le modèle simple des électrons presque libres.

Dans le chapitre IV, le travail montre comment la théorie de réponse d'interface s'applique à un système composite dont certaines parties sont appréhendées grâce à des modèles continus et d'autres grâce à des modèles discrets. Pour rendre plus palpable le résultat général de cette notion de système composite mixte (3) (système composite formé de parties discrètes et de parties continues), nous l'illustrerons par deux exemples simples d'interface entre sous-systèmes discrets et sous-systèmes continus : L'interface entre un métal de transition et le vide puis la jonction tunnel formée par le vide d'épaisseur X séparant deux métaux de transition. Le calcul des fonctions de réponse de ces deux systèmes composites nous permet de déterminer les états électroniques de surface, en tenant compte du travail de sortie.

CHAPITRE II

SYSTEMES COMPOSITES DISCRETS

II.1 - INTRODUCTION

Les différents métaux peuvent être assemblés pour fournir n'importe quel type de système composite. L'étude théorique des systèmes composites peut être entreprise à l'aide de la théorie de réponse d'interface (1).

Même la croissance épitaxiale d'un métal sur un autre peut maintenant être réalisée (4). Ainsi, la préparation de plusieurs couches métalliques bien caractérisées et déposées sur un métal est maintenant possible, de même que des systèmes de couches métalliques plus sophistiquées, comme par exemple une lame mince métallique insérée entre deux autres métaux.

L'objet de ce deuxième chapitre est de calculer les fonctions de réponse électroniques pour ces systèmes composites, en utilisant le modèle simple des liaisons fortes. Toutes les propriétés électroniques de ces systèmes peuvent alors être calculées à l'aide de ces fonctions de réponse (1).

Le modèle qui décrit ici les propriétés de volume de chaque métal est bien connu pour le cristal cubique simple avec seulement une orbitale non dégénérée par atome. Il a été utilisé auparavant pour l'étude des surfaces métalliques (5,6) des interfaces (7), des super-réseaux (8)... . Dans ce modèle, les électrons font des sauts de site en site par l'intermédiaire de l'intégrale de recouvrement β_i entre premiers voisins, pour le métal i . Le nombre d'occupation électronique est Z_i .

On suppose que les différents métaux sont caractérisés par le même paramètre de réseau a . Les métaux composites étudiés ici sont formés par un ou deux métaux semi-infinis différents ($i=1$ et 3) et un film ($i=2$) d'un autre métal. Les plans atomiques en contact sont des plans (001). Les atomes de surface sont en interaction par l'intermédiaire des intégrales de recouvrement β_I (entre les atomes de type $i=1$ et 2) et β_{II} (entre les atomes de type $i=2$ et 3).

Ce modèle simple nous permet d'obtenir à l'aide de la théorie des réponses d'interfaces (1), les fonctions de réponse des composites obtenus : par adsorption d'une lame mince métallique sur un autre métal et aussi par insertion d'une lame mince métallique entre deux autres métaux semi-infinis. Les pôles de ces fonctions de réponse fournissent des expressions analytiques des états électroniques localisés dans la couche mince métallique. La simplicité de ces expressions permet

en particulier d'étudier l'apparition de ces états localisés en fonction de l'occupation des bandes électroniques.

Dans ce deuxième chapitre, on montre aussi comment les vecteurs propres peuvent être calculés dans l'approche des fonctions de réponse pour n'importe quel type de système composite.

Toutes les autres propriétés électroniques d'un tel système peuvent aussi être calculées à l'aide de ces fonctions de réponse.

II.2 - FONCTION DE REPOSE D'UN SYSTEME COMPOSITE (1)

Considérons un système composite contenu dans un espace fini D , et formé de N sous-systèmes définis respectivement dans leurs espaces d'existence D_i ($1 \leq i \leq N$). Ces sous-systèmes sont assemblés par des domaines d'interface $M_i \in D_i$.

Chaque sous-système i est en général en interaction avec J autres sous-systèmes. Donc l'espace de l'interface M_i est en général composé de J sous-interfaces M_{ij} , $1 \leq j \leq J$.

Exemple : Système composite formé de trois milieux homogènes reliés par des domaines d'interface (figure II.1).

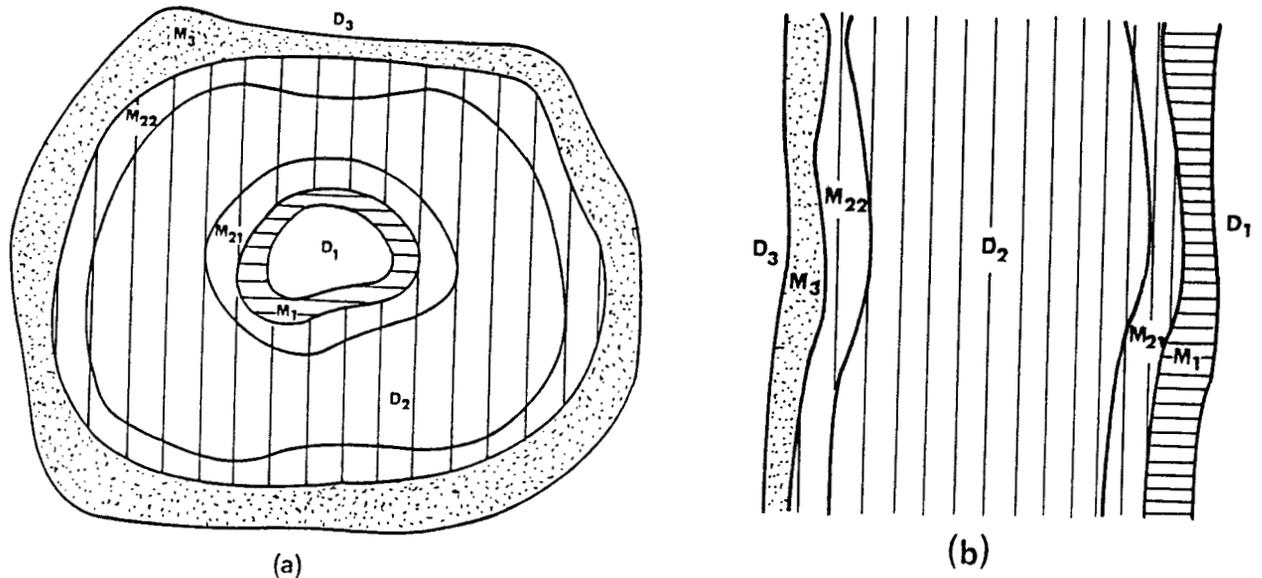


Figure II.1 : Domaines D_1 , D_2 et D_3 . Le domaine D_2 est limité par deux interfaces disconnectées M_{21} et M_{22} en contact avec les domaines D_1 et D_3 limités respectivement par M_1 et M_3 .

(a) Le domaine fini D_2 est en contact avec le domaine fini D_1 et le domaine semi-infini D_3 .

(b) Le domaine fini D_2 est en contact avec deux domaines semi-infinis D_1 et D_3 .

Pour un système infini i , on définit un opérateur de forme matricielle par $\overleftrightarrow{H}_{oi}$.

La fonction de réponse $\overleftrightarrow{G}_{oi}$ associée à $\overleftrightarrow{H}_{oi}$ est définie par

$$\overleftrightarrow{H}_{oi} \cdot \overleftrightarrow{G}_{oi} = \overleftrightarrow{I} \quad , \quad \text{dans } D_{\infty} \quad , \quad (\text{II.2.1})$$

où \overleftrightarrow{I} est la matrice unité
et D_{∞} désigne l'espace infini.

Si on coupe le système infini i en un ensemble de sous-systèmes, en utilisant un opérateur de clivage $\overleftrightarrow{V}_{oi}$ qui découpe dans le système homogène infini les sous-systèmes ou "briques élémentaires" nécessaires pour la construction du système composite. On obtient alors

$$\overleftrightarrow{h}_{oi} = \overleftrightarrow{H}_{oi} + \overleftrightarrow{V}_{oi} \quad , \quad \text{dans } D_{\infty} \quad . \quad (\text{II.2.2})$$

La fonction de réponse $\overleftrightarrow{g}_{oi}$ associée à $\overleftrightarrow{h}_{oi}$ est définie par

$$\overleftrightarrow{h}_{oi} \cdot \overleftrightarrow{g}_{oi} = \overleftrightarrow{I} \quad , \quad \text{dans } D_{\infty} \quad . \quad (\text{II.2.3})$$

On peut alors établir une relation entre $\overleftrightarrow{g}_{oi}$ et $\overleftrightarrow{G}_{oi}$, en utilisant les trois équations ci-dessus.

Soit

$$\overleftrightarrow{g}_{oi} (\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{V}_{oi} \overleftrightarrow{G}_{oi}) = \overleftrightarrow{G}_{oi} \quad , \quad \text{dans } D_{\infty} \quad . \quad (\text{II.2.4.})$$

(Equation de Dyson)

L'opérateur de réponse de surface idéale $\overleftrightarrow{A}_{si}$ est construit par définition à l'aide des éléments de matrice dans D_i de l'opérateur

$$\overleftrightarrow{A}_{oi} = \overleftrightarrow{V}_{oi} \overleftrightarrow{G}_{oi} \quad , \quad \text{dans } D_{\infty} \quad . \quad (\text{II.2.5})$$

D'autre part, on remarque que la matrice $\overset{\leftrightarrow}{h}_{oi}$ correspondant au système décrit par la figure 1b est formée des blocs indépendants

$$\overset{\leftrightarrow}{h}_{oi} = \begin{bmatrix} & 0 & 0 \\ 0 & \overset{\leftrightarrow}{h}_{si} & 0 \\ 0 & 0 & \end{bmatrix} \quad , \text{ dans } D_{\infty} .$$

Donc, son inverse $\overset{\leftrightarrow}{g}_{oi}$ sera aussi formée de blocs indépendants

$$\overset{\leftrightarrow}{g}_{oi} = \begin{bmatrix} & 0 & 0 \\ 0 & \overset{\leftrightarrow}{g}_{si} & 0 \\ 0 & 0 & \end{bmatrix} \quad , \text{ dans } D_{\infty} .$$

On définit aussi

$$\overset{\leftrightarrow}{A}_{oi} = \begin{bmatrix} & & \\ & \overset{\leftrightarrow}{A}_{si} & \\ & & \end{bmatrix} \quad , \text{ dans } D_{\infty} ,$$

et

$$\overset{\leftrightarrow}{G}_{oi} = \begin{bmatrix} & & \\ & \overset{\leftrightarrow}{G}_{si} & \\ & & \end{bmatrix} \quad , \text{ dans } D_{\infty} .$$

En représentant les différentes parties des matrices, l'équation de Dyson (II.2.4) s'écrit alors :

$$\left[\begin{array}{c} \leftrightarrow \\ \underline{g}_{si} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \leftrightarrow \\ \underline{I} + \underline{A}_{si} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \leftrightarrow \\ \underline{G}_{si} \end{array} \right] , \text{ dans } D_{\infty} .$$

Donc pour le sous-système i limité par deux surfaces parfaitement réfléchissantes (voir Figure 1b), l'équation de Dyson tronquée devient un cas particulier de l'équation universelle de réponse des interfaces (1),

$$\leftrightarrow \underline{g}_{si} (\underline{I} + \underline{A}_{si}) = \leftrightarrow \underline{G}_{si} , \text{ dans } D_i . \quad (\text{II.2.6})$$

On définit alors l'opérateur de réponse de surface $\leftrightarrow \underline{A}_s$ pour le système composite par une matrice formée des blocs diagonaux des $\leftrightarrow \underline{A}_{si}$, $1 \leq i \leq N$ des sous-systèmes considérés.

$$\leftrightarrow \underline{A}_s = \left[\begin{array}{ccc} \leftrightarrow \underline{A}_{s1} & & \\ & \leftrightarrow \underline{A}_{si} & \\ & & \leftrightarrow \underline{A}_{sN} \end{array} \right] , \text{ dans } D .$$

De la même manière, on définit l'opérateur $\leftrightarrow \underline{h}_s$ pour le système composite par des blocs indépendants $\leftrightarrow \underline{h}_{si}$, $1 \leq i \leq N$ des sous-systèmes considérés.

$$\leftrightarrow \underline{h}_s = \left[\begin{array}{ccc} \leftrightarrow \underline{h}_{s1} & & \\ & \leftrightarrow \underline{h}_{si} & \\ & & \leftrightarrow \underline{h}_{sN} \end{array} \right] , \text{ dans } D .$$

Le système composite est obtenu en assemblant les N sous-systèmes élémentaires indépendants par un opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I qui quand on l'ajoute à l'opérateur \overleftrightarrow{h}_s donne l'opérateur \overleftrightarrow{h} du système composite

$$\overleftrightarrow{h} = \overleftrightarrow{h}_s + \overleftrightarrow{V}_I \quad , \text{ dans D.} \quad (\text{II.2.9})$$

La fonction de réponse \overleftrightarrow{g} associée à ce système composite est définie comme suit

$$\overleftrightarrow{h} \cdot \overleftrightarrow{g} = \overleftrightarrow{I} \quad , \text{ dans D.} \quad (\text{II.2.10})$$

A partir des équations définies ci-dessus, on obtient facilement

$$\overleftrightarrow{g} (\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{V}_I \overleftrightarrow{g}_s) = \overleftrightarrow{g}_s \quad , \text{ dans D.} \quad (\text{II.2.11})$$

En multipliant cette équation par $(\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{A}_s)$, on obtient l'équation universelle de la théorie de réponse d'interface (1)

$$\overleftrightarrow{g} (\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{A}) = \overleftrightarrow{G} \quad , \text{ dans D} \quad (\text{II.2.12})$$

où

$$\overleftrightarrow{A} = \overleftrightarrow{A}_s + \overleftrightarrow{V}_I \overleftrightarrow{G}_s \quad , \text{ dans D} \quad (\text{II.2.13})$$

et

$$\overleftrightarrow{G}_s = \overleftrightarrow{G} \quad . \quad (\text{II.2.14})$$

L'opérateur de réponse d'interface \overleftrightarrow{A} possède des éléments non nuls seulement entre des points de l'espace d'interface M formé par l'ensemble des espaces d'interfaces M_i et des points de l'espace D.

Remarque : On appelle M_i l'espace des interfaces du milieu D_i . Si le milieu D_i a j interfaces alors M_i contiendra j éléments, $M_i = \{M_{i1}, M_{i2}, \dots, M_{ij}\}$.

Définissons une matrice rectangulaire, avec la notation suivante, $\overleftrightarrow{A}(MD)$ et par la suite on prendra des notations semblables pour tous les autres opérateurs.

L'équation (II.2.12) peut être réécrite comme suit

$$\overleftrightarrow{g}(\text{DD}) + \overleftrightarrow{g}(\text{DM}) \overleftrightarrow{A}(\text{MD}) = \overleftrightarrow{G}(\text{DD}), \text{ dans D.} \quad (\text{II.2.15})$$

Une forme particulière de l'équation (II.2.15) est

$$\overleftrightarrow{g}(\text{DM}) \cdot \overleftrightarrow{\Delta}(\text{MM}) = \overleftrightarrow{G}(\text{DM}), \text{ dans D,} \quad (\text{II.2.16})$$

où

$$\overleftrightarrow{\Delta}(\text{MM}) = \overleftrightarrow{I}(\text{MM}) + \overleftrightarrow{A}(\text{MM}), \text{ dans M,} \quad (\text{II.2.17})$$

et on obtient aussi,

$$\overleftrightarrow{g}(\text{MM}) \overleftrightarrow{\Delta}(\text{MM}) = \overleftrightarrow{G}(\text{MM}), \text{ dans M.} \quad (\text{II.2.18})$$

L'équation (II.2.16) peut s'écrire aussi sous la forme

$$\overleftrightarrow{g}(\text{DM}) = \overleftrightarrow{G}(\text{DM}) \overleftrightarrow{\Delta}^{-1}(\text{MM}), \text{ dans D.} \quad (\text{II.2.19})$$

Alors les éléments de $\overleftrightarrow{g}(\text{DD})$ sont donnés par

$$\overleftrightarrow{g}(\text{DD}) = \overleftrightarrow{G}(\text{DD}) - \overleftrightarrow{G}(\text{DM}) \overleftrightarrow{\Delta}^{-1}(\text{MM}) \overleftrightarrow{A}(\text{MD}), \text{ dans D.} \quad (\text{II.2.20})$$

Le calcul, à partir de l'équation (II.2.20) de tout élément de la fonction de réponse d'un système composite discret nécessite donc uniquement la connaissance : de l'inverse de la fonction $\overleftrightarrow{\Delta}(\text{MM})$ dans l'espace de l'interface M, de l'opérateur de réponse d'interface $\overleftrightarrow{A}(\text{MD})$ et de la fonction de référence $\overleftrightarrow{G}(\text{DD})$.

II.3 - Vecteur propre d'un système composite (9)

Considérons un opérateur matriciel

$$\overleftrightarrow{h} = \overleftrightarrow{E} \overleftrightarrow{I} - \overleftrightarrow{h} \quad , \text{ dans D,} \quad (\text{II.3.1})$$

défini pour un système composite. Dans l'équation (II.3.1) \overleftrightarrow{I} est la matrice unité.

Soit $\langle u |$ le vecteur de déformation de ce système composite lorsque celui-ci est soumis à une action $\langle F |$, tel que

$$\langle u | \overleftrightarrow{h} = \langle F | \quad , \text{ dans D.} \quad (\text{II.3.2})$$

Lorsque l'action sur le système composite est nulle, alors la diagonalisation de l'équation (II.3.2) fournit les valeurs propres E et les vecteurs propres correspondant $\langle u |$. Cependant le calcul direct, à partir de l'équation (II.3.2) de la déformation $\langle u |$ due à $\langle F |$ et celles des valeurs propres et des vecteurs propres, peut devenir un calcul numérique très complexe car $\overset{\leftrightarrow}{h}$ est en général une matrice de grande dimension pour un système composite.

Une solution simple et générale pour résoudre ce problème a été proposée (9). Elle utilise la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ définie par

$$\overset{\leftrightarrow}{h} \overset{\leftrightarrow}{g} = \overset{\leftrightarrow}{g} \overset{\leftrightarrow}{h} = \overset{\leftrightarrow}{I} \quad , \text{ dans } D. \quad (\text{II.3.3})$$

Connaissant la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ du système composite (équation (II.2.20)), ses déformations peuvent être obtenues en utilisant l'équation (II.3.2), soit

$$\langle u(D) | = \langle F(D) | \overset{\leftrightarrow}{g} (DD) . \quad (\text{II.3.4})$$

Appliquons la même action aux deux membres de l'équation (II.2.20), il vient alors

$$\langle u (D) | = \langle U(D) | - \langle U(M) | \overset{\leftrightarrow}{\Delta}^{-1}(MM) \overset{\leftrightarrow}{A} (MD) \quad (\text{II.3.5})$$

où

$$\langle U (D) | = \langle F (D) | \overset{\leftrightarrow}{G} (DD) \quad (\text{II.3.6})$$

est la déformation du système de référence. Notons que l'action peut être localisée, en particulier dans un sous-système et même sur un point unique.

Alors la connaissance de la déformation $\langle U(D) |$ du système de référence (composé par exemple des sous-systèmes de volume) et celle de la matrice de diffusion $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}^{-1}(MM) \overset{\leftrightarrow}{A} (MD)$ permettent d'obtenir la déformation du système composite.

L'équation (II.3.5) a déjà été donnée auparavant (1), mais utilisée seulement pour la discussion de la réflexion et la transmission à l'interface.

Insistons ici sur l'utilité de l'équation (II.3.5) non seulement pour le calcul de la déformation du système composite, mais aussi pour la détermination des

vecteurs propres correspondants aux valeurs propres E de l'opérateur \hat{h} . Dans ce cas, $\langle U(D)|$ est le vecteur propre correspondant au système de référence. Comme le système de référence est fait de sous-systèmes indépendants et comme dans l'équation (II.3.6) l'action produisant le vecteur propre peut être localisée dans un seul sous-système, il est commode de prendre pour $\langle U(D)|$ seulement les composantes non nulles du vecteur propre d'un seul sous-système. L'équation (II.3.5) fournira néanmoins grâce à la matrice de diffusion le vecteur propre $\langle u(D)|$ du système composite correspondant à la valeur propre E .

Lorsqu'on utilise l'équation (II.3.5) pour le calcul des vecteurs propres, on doit aussi faire attention que pour un système composite fini, toutes les valeurs propres E sont données par

$$\det \overleftrightarrow{\Delta} (MM) = 0 \quad (\text{II.3.7})$$

Afin d'éviter la divergence du facteur de normalisation du vecteur propre, on doit d'abord multiplier l'équation (II.3.5) par ce déterminant. Ainsi pour un système composite fini, les vecteurs propres peuvent être obtenus juste à partir de

$$\langle u(D)| \propto \langle U(M)| \det \overleftrightarrow{\Delta} (MM) \cdot \overleftrightarrow{\Delta}^{-1}(MM) \overleftrightarrow{A} (MD) \quad (\text{II.3.8})$$

Pour un système composite qui possède des sous-systèmes semi-infinis, l'équation (II.3.8) peut être utilisée pour les valeurs propres données par l'équation (II.3.7) par exemple pour celles correspondantes aux états localisés d'interface. Cependant, l'équation (II.3.5) complète doit être utilisée pour les valeurs propres des sous-systèmes semi-infinis qui ne sont pas données par l'équation (II.3.7).

II.4 - MODELE ELECTRONIQUE

II.4.1 - Structure de bande d'un cristal cubique simple dans l'approximation des liaisons fortes

La bande d des métaux de transitions est bien décrite par le modèle des liaisons fortes (10). En effet, la bande d de ces métaux est étroite (typiquement 5 à 7 eV) et l'état d'un électron d dans le métal est proche de ce qu'il était dans

l'atome isolé. La contribution des électrons s supposés libres sera considérée comme négligeable.

Le niveau d de l'atome libre donne naissance dans le métal à une bande dégénérée pouvant contenir au plus 10 électrons compte tenu du spin. Nous allons étudier en fait une bande non dégénérée (bande s) dans l'approximation des liaisons fortes et multiplier nos résultats par 5 pour tenir compte de la dégénérescence du niveau d. Nous allons maintenant rappeler brièvement cette structure de bande (11).

Puisque l'état d'un électron dans le métal est proche de son état dans l'atome isolé, développons les ondes de Bloch $|\psi\rangle$ suivant la base des orbitales atomiques centrées sur tous les sites \vec{R}_j du réseau métallique

$$|\psi\rangle = \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} |\varphi(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{II.4.1})$$

où

N est le nombre d'atomes du métal

\vec{k} le vecteur d'onde

$|\varphi(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle$ l'orbitale atomique centrée en \vec{R}_j .

L'Hamiltonien monoélectronique du système s'écrit si on néglige le couplage spin-orbite

$$H_i = T_i + \sum_j V(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (\text{II.4.2})$$

T_i opérateur énergie cinétique et

$V(\vec{r} - \vec{R}_j)$ potentiel du réseau centré au site \vec{R}_j .

Dans le calcul qui suit interviendront différentes intégrales du type

$$\langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) | H_i | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle. \quad (\text{II.4.3})$$

Il est évident que dans de tels problèmes, on ne peut tenir compte de tous les types de recouvrement possibles. En fait, il suffit de tenir compte des intégrales entre premiers voisins. Dans ce cas :

* On suppose que

$$\langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{II.4.4})$$

* On néglige le terme de dérive

$$\langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) | V(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle = \gamma_i, \text{ où } \gamma_i \ll \beta_i \quad (\text{II.4.5})$$

* On conserve l'intégrale de résonance β_i entre premiers voisins

$$\langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) | V(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle = \beta_i \quad (\text{II.4.6})$$

Compte tenu de ces approximations, les ondes de Bloch $|\psi\rangle$ sont les fonctions propres de l'Hamiltonien H_i

$$H_i |\psi\rangle = E_i(k) |\psi\rangle \quad (\text{II.4.7})$$

avec (10-11)

$$E_i(\vec{k}) = E_i - 2\beta_i (\cos k_1 a + \cos k_2 a + \cos k_3 a), \quad (\text{II.4.8})$$

où E_i est l'énergie du niveau atomique
et a est le paramètre du réseau

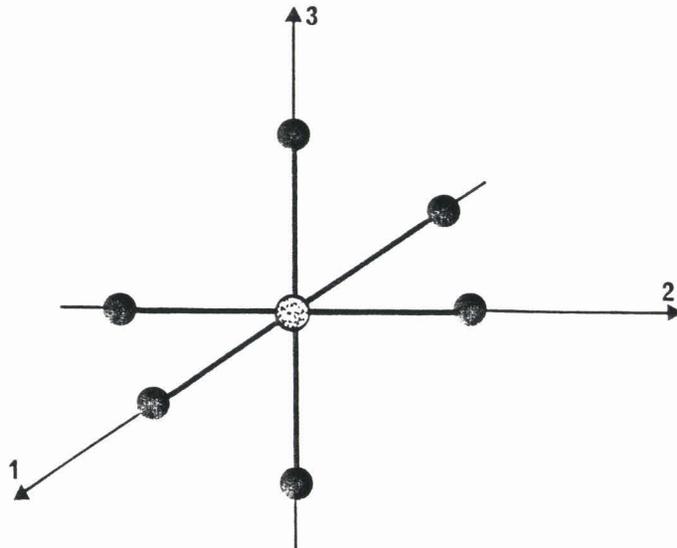


Figure II.2 :

Les positions des 6 premiers voisins dans le cristal cubique simple

Ce modèle, de grande simplification, peut être utilisé pour l'étude des propriétés électroniques des métaux de transition.

Les valeurs de β_i sont obtenues (5) en comparant les valeurs mesurées de l'énergie de cohésion avec celles prédites par ce modèle : $\beta_i = \frac{5}{12}$ eV pour la série 3d, $\frac{1}{2}$ eV pour la série 4d, et $\frac{7}{12}$ eV pour la série 5d.

Un des intérêts de ce modèle simple est de pouvoir étudier analytiquement les multimatériaux lamellaires.

II.4.2 - Fonction de réponse d'un métal de transition infini

Soit la fonction de Bloch

$$|\psi\rangle = \frac{1}{N_S} \sum_j V_{13} e^{i\vec{k}_{//} \cdot \vec{R}_{j//}} |\varphi(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{II.4.9})$$

où

N_S est le nombre d'atomes dans un plan (001) et $\vec{k}_{//}$ le vecteur d'onde parallèle à ce plan (001).

Les ondes de Bloch sont les fonctions propres de l'Hamiltonien H_i ,

$$H_i |\psi\rangle = E_i(\vec{k}) |\psi\rangle. \quad (\text{II.4.10})$$

On définit (1) une matrice $\overleftrightarrow{G}_{oi}$ appelée fonction de réponse du métal infini, telle que

$$\overleftrightarrow{H}_{oi} \cdot \overleftrightarrow{G}_{oi} = \overleftrightarrow{I}, \quad (\text{II.4.11})$$

où

$$\overleftrightarrow{H}_{oi} = (E + i\varepsilon) \overleftrightarrow{I} - \overleftrightarrow{H}_i \quad (\text{II.4.12})$$

et

\overleftrightarrow{I} est la matrice unité, ε est un infiniment petit positif.

L'équation (II.4.11) peut encore s'écrire

$$\sum_{l'_3} H_{oi}(k_{//}; l_3, l''_3; E) G_{oi}(k_{//}; l''_3, l'_3; E) = \delta_{l_3 l'_3} \quad (\text{II.4.13})$$

où

$\delta_{l_3 l'_3}$ est le symbole de Kronecker.

Comme les interactions se limitent aux atomes premiers voisins, l''_3 ne prend que les valeurs $l_3 - 1$ et $l_3 + 1$.

L'équation (II.4.13) admet pour solution (5)

$$G_{oi}(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_i} \frac{t_i^{|l_3 - l'_3| + 1}}{t_i^2 - 1} \quad (\text{II.4.14})$$

où

$$t_i = \begin{cases} \xi_i - (\xi_i^2 - 1)^{1/2} & \xi_i > 1 \\ \xi_i + i(1 - \xi_i^2)^{1/2} & -1 < \xi_i < 1 \\ \xi_i + (\xi_i^2 - 1)^{1/2} & \xi_i < -1 \end{cases} \quad (\text{II.4.15})$$

et

$$\xi_i = \frac{E_i - E}{2 \beta_i} - \cos k_1 a - \cos k_2 a \quad (\text{II.4.16})$$

Dans ce qui suit, il est utile de définir une nouvelle variable q_i par

$$t_i = e^{q_i} \quad (\text{II.4.17})$$

et de remarquer que $t_i^{l_3}$ représente l'onde plane progressive à l'intérieur de la bande de volume ($|\xi_i| < 1$) et une exponentielle décroissante à l'extérieur de la bande de volume ($\xi_i > 1$ ou $\xi_i < -1$). Cette entité $t_i^{l_3}$ est pour le réseau de volume le vecteur propre électronique correspondant à la valeur propre $E_i(\vec{k})$ donnée par l'équation (II.4.8).

On utilisera ce modèle électronique pour le calcul des vecteurs propres de quelques systèmes composites.

II.5 - SURFACE D'UN METAL

II.5.1 - Opérateur de clivage

Pour créer une surface (001) dans un métal cubique simple infini i , nous coupons toutes les liaisons entre deux plans (001) premiers voisins d'indices $l_3 = 0$ et $l_3 = 1$.

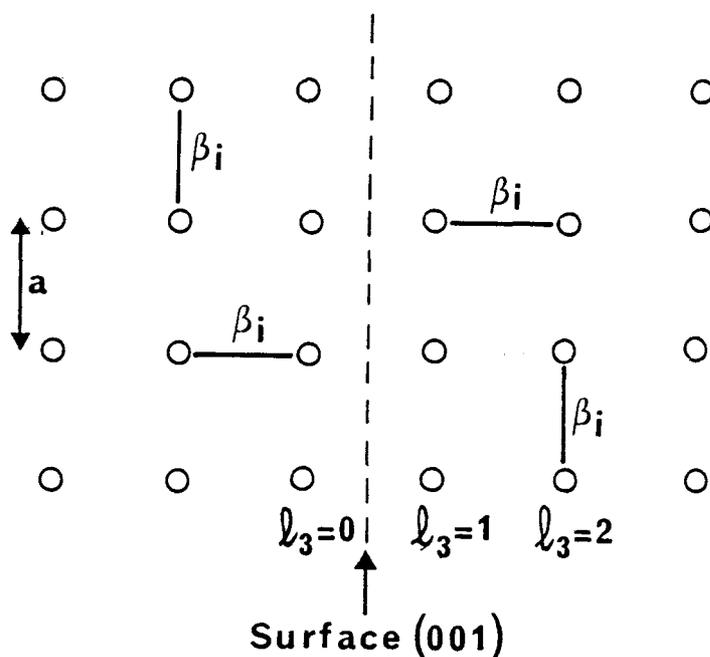


Figure II.3 : Modèle de surface

L'opérateur de clivage $\overleftrightarrow{V}_{oi}$ qui quand on l'ajoute à l'Hamiltonien $\overleftrightarrow{H}_{oi}$ donne l'Hamiltonien $\overleftrightarrow{h}_{oi}$ des deux métaux semi-infinis est

$$\overleftrightarrow{V}_{oi} = \overleftrightarrow{h}_{oi} - \overleftrightarrow{H}_{oi}, \text{ dans } D_\infty \quad (\text{II.5.1})$$

soit encore

$$\overleftrightarrow{V}_{oi} = \begin{bmatrix} 0 & -\beta_i \\ -\beta_i & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.5.2})$$

II.5.2 - Opérateur de réponse de surface et fonction de réponse

La fonction de réponse du métal avec surface libre ($g_{oi}(k_{//}; l_3, l'_3; E)$) est définie comme suit :

$$\overleftrightarrow{h}_{oi} \overleftrightarrow{g}_{oi} = \overleftrightarrow{I}, \text{ dans } D_{\infty}. \quad (\text{II.5.3})$$

On peut alors établir une relation entre $\overleftrightarrow{g}_{oi}$ et $\overleftrightarrow{G}_{oi}$

$$\overleftrightarrow{h}_{oi} \overleftrightarrow{g}_{oi} = \overleftrightarrow{g}_{oi} \overleftrightarrow{h}_{oi} = \overleftrightarrow{I}, \text{ dans } D_{\infty},$$

$$\overleftrightarrow{H}_{oi} \overleftrightarrow{G}_{oi} = \overleftrightarrow{G}_{oi} \overleftrightarrow{H}_{oi} = \overleftrightarrow{I}, \text{ dans } D_{\infty},$$

$$\overleftrightarrow{h}_{oi} = \overleftrightarrow{H}_{oi} + \overleftrightarrow{V}_{oi}, \text{ dans } D_{\infty}.$$

Donc

$$\overleftrightarrow{g}_{oi} (\overleftrightarrow{H}_{oi} + \overleftrightarrow{V}_{oi}) = \overleftrightarrow{I}, \text{ dans } D_{\infty}. \quad (\text{II.5.4})$$

Multiplions à droite par $\overleftrightarrow{G}_{oi}$, il vient alors

$$\overleftrightarrow{g}_{oi} (\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{A}_{oi}) = \overleftrightarrow{G}_{oi}, \text{ dans } D_{\infty}. \quad (\text{II.5.5})$$

(Equation de DYSON)

où

$$\overleftrightarrow{A}_{oi} = \overleftrightarrow{V}_{oi} \overleftrightarrow{G}_{oi}, \text{ dans } D_{\infty}. \quad (\text{II.5.6})$$

D'autre part, on remarque que la matrice $\overleftrightarrow{h}_{oi}$ est formée de deux blocs indépendants

$$\overleftrightarrow{h}_{oi} = \begin{bmatrix} \overleftrightarrow{h}_{s1} & 0 \\ 0 & \overleftrightarrow{h}_{s2} \end{bmatrix}, \text{ dans } D_{\infty} \quad (\text{II.5.7})$$

Donc son inverse $\overleftrightarrow{g}_{oi}$ sera aussi formé de deux blocs indépendants

$$\overleftrightarrow{g}_{oi} = \begin{bmatrix} \overleftrightarrow{g}_{s1} & 0 \\ 0 & \overleftrightarrow{g}_{s2} \end{bmatrix}, \text{ dans } D_{\infty} \quad (\text{II.5.8})$$

En respectant les différentes parties des matrices, l'équation de DYSON (II.5.5) s'écrit alors

$$\begin{bmatrix} \overleftrightarrow{g}_{s1} & 0 \\ 0 & \overleftrightarrow{g}_{s2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{A}_{s1} & \\ & \overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{A}_{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overleftrightarrow{G}_{s1} & \\ & \overleftrightarrow{G}_{s2} \end{bmatrix} \text{ dans } D_{\infty}. \quad (\text{II.5.9})$$

Donc, pour le bloc matriciel i , on aura

$$\overleftrightarrow{g}_{si} (\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{A}_{si}) = \overleftrightarrow{G}_{si}, \text{ dans } D_i, \quad (\text{II.5.10})$$

où

$\overleftrightarrow{A}_{si}$ est l'opérateur de réponse de surface.

Soit encore

$$g_{si}(k_{//}; l_3, l'_3; E) + \sum_{l''_3} g_{si}(k_{//}; l_3, l''_3; E) A_{si}(l''_3, l'_3) = G_{oi}(k_{//}; l_3, l'_3, E) \quad (\text{II.5.11})$$

où

l''_3 prend les valeurs 0 et 1 (surface libre).

Calculons maintenant l'opérateur de réponse de surface $\overleftrightarrow{A}_{si}$ associé aux deux milieux semi-infinis formés des éléments de

$$\overleftrightarrow{A}_{oi} = \overleftrightarrow{V}_{oi} \overleftrightarrow{G}_{oi}.$$

Nous avons

$$V_{oi}(l_3, l'_3) = -\beta_i (\delta_{l_3 0} \delta_{l'_3 1} + \delta_{l_3 1} \delta_{l'_3 0})$$

$$G_{oi}(k_{//}; l_3, l'_3 ; E) = \frac{1}{\beta_i} \frac{t_i^{|l_3 - l'_3| + 1}}{t_i^2 - 1}$$

d'où

$$A_{oi}(l_3, l'_3) = - \frac{\delta_{l_3 0} t_i^{|1 - l'_3| + 1} + \delta_{l_3 1} t_i^{|l'_3| + 1}}{t_i^2 - 1} \quad (II.5.12)$$

Il vient alors

$$A_{si}(l_3, l'_3) = - \delta_{l_3 0} \frac{t_i^{2 - l'_3}}{t_i^2 - 1} \quad l_3, l'_3 \leq 0 \quad (II.5.13)$$

$$A_{si}(l_3, l'_3) = - \delta_{l_3 1} \frac{t_i^{l'_3 + 1}}{t_i^2 - 1} \quad l_3, l'_3 \geq 1 \quad (II.5.14)$$

Les éléments de la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}_{si}$ sont obtenus en utilisant les équations (II.4.14), (II.5.11) et (II.5.13 - II.5.14).

i) Si $l_3, l'_3 \geq 1$

$$g_{si}(k_{//}; l_3, l'_3; E) + g_{si}(k_{//}; l_3, 1, E) A_{si}(1, l'_3) = G_{si}(k_{//}; l_3, l'_3; E).$$

En effet, $\overset{\leftrightarrow}{h}_{si}$ est formée de deux blocs disconnectés, son inverse $\overset{\leftrightarrow}{g}_{si}$ est aussi formé de deux blocs disconnectés, donc

$$g_{si}(k_{//}; l_3, 0; E) = 0, \text{ car } l_3 \geq 1.$$

Il vient alors

$$g_{si}(k_{//}; l_3, l'_3 ; E) = \frac{1}{\beta_i} \frac{t_i^{|l_3 - l'_3| + 1} - t_i^{l_3 + l'_3 + 1}}{t_i^2 - 1} \quad (II.5.15)$$

ii) Si $l_3, l'_3 \leq 0$

$$g_{si}(k_{//}; l_3, l'_3; E) + g_{si}(k_{//}; l_3, 0, ; E) A_{si}(0, l'_3) = G_{si}(k_{//}; l_3, l'_3 ; E)$$

$$g_{si}(k_{//}; l_3, 1 ; E) = 0 \text{ car } l_3 \leq 0 \text{ (même raisonnement que pour } l_3 \geq 1).$$

Il vient alors

$$g_{si}(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_i} \frac{t_i^{|l_3 - l'_3| + 1} - t_i^{3 - l_3 - l'_3}}{t_i^2 - 1} \quad (\text{II.5.16})$$

Remarque:

Si $l_3 \geq 1$ et $l'_3 \leq 0$, on obtient $g_{si}(k_{//}; l_3, l'_3; E) = 0$, car il n'y a pas d'interaction entre les deux métaux semi-infinis. On aura le même résultat si $l_3 \leq 0$ et $l'_3 \geq 1$.

II.5.3 - Vecteurs propres

La connaissance de l'opérateur de réponse de surface $\overleftrightarrow{A}_{si}$ et du vecteur propre de référence est suffisante pour le calcul des vecteurs propres des métaux avec surface libre.

Considérons le métal semi-infini i ($l_3 \leq 0$) avec une surface libre (001) à $l_3 = 0$. A l'intérieur de ce modèle et sans modification des intégrales de résonance à la surface, il n'y a pas de modes localisés de surface. Cependant, le vecteur propre de volume subit un changement de phase dû à la réflexion à la surface. A partir du vecteur propre de volume,

$$U(l_3) = t_i^{l_3} \quad (\text{II.5.17})$$

correspondant à la valeur propre donnée par l'équation (II.4.8) et l'opérateur de réponse de surface $\overleftrightarrow{A}_{si}$ donné par l'équation (II.5.13)

$$A_{si}(0, l'_3) = - \frac{t_i^{2 - l'_3}}{t_i^2 - 1} \quad (\text{II.5.18})$$

utilisons l'équation (II.3.5) pour obtenir le vecteur propre non-normalisé de ce métal semi-infini,

soit

$$u(l_3) = t_i \operatorname{sh} q_i (l_3 - 1) \quad (\text{II.5.19})$$

Notons qu'à l'intérieur de la bande de volume, q_i est purement imaginaire.

Si on considère maintenant le métal semi-infini i ($l_3 \geq 1$), avec une surface libre (001) à $l_3 = 1$. Le vecteur propre de volume s'écrit

$$U(l_3) = t_i^{-l_3} \tag{II.5.20}$$

correspondant à la valeur propre donnée par l'équation (II.4.8) et l'opérateur de réponse de surface $\overset{\leftrightarrow}{A}_{si}$ donné par l'équation (II.5.14)

$$A_{si}(1, l_3) = - \frac{t_i^{l_3+1}}{t_i^2 - 1} \tag{II.5.21}$$

utilisons l'équation (II.3.5) pour obtenir le vecteur propre non-normalisé de ce métal semi-infini, soit

$$u(l_3) = - \text{sh } q_i l_3 \tag{II.5.22}$$

II.6 - LAME MINCE

Considérons une lame mince $i = 2$ ($1 \leq l_3 \leq L$) avec deux surfaces parfaitement réfléchissantes dans les plans (001) en $l_3 = 1$ et $l_3 = L$.

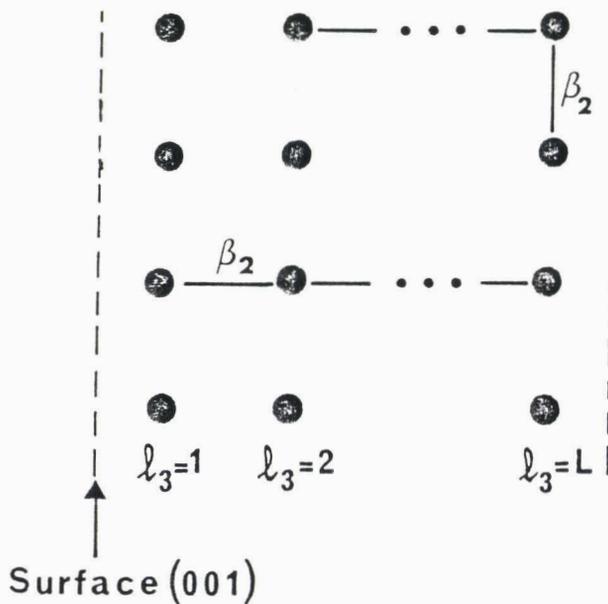


Figure II.4 : Lame mince

II.6.3 - Fonction de réponse

La fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ de la lame mince peut être calculée en utilisant l'équation (II.2.20) évaluée sous forme d'éléments de matrice

$$g(l_3, l'_3) = G(l_3, l'_3) - \sum_{m, m' \in M} G(l_3, m) \Delta^{-1}(m, m') A(m', l'_3) \quad (\text{II.6.3})$$

où $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$ est définie par

$$\overset{\leftrightarrow}{\Delta}(M M) = \overset{\leftrightarrow}{I}(M M) + \overset{\leftrightarrow}{A}_s(M M) = \begin{bmatrix} 1 + A_s(1 \ 1) & A_s(1 \ L) \\ A_s(L \ 1) & 1 + A_s(L \ L) \end{bmatrix} \quad (\text{II.6.4})$$

Ainsi, en calculant le déterminant de $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$, on peut trouver facilement son inverse, soit

$$\overset{\leftrightarrow}{\Delta}^{-1}(M M) = \frac{t_2^2 - 1}{1 - t_2^{2L+2}} \begin{bmatrix} -1 & t_2^{L+1} \\ t_2^{L+1} & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.6.5})$$

En sommant sur tous les termes de l'équation (II.6.3), on obtient

$$g(l_3, l'_3) = G_2(l_3, l'_3) - G_2(l_3, 1) \{ \Delta^{-1}(11) A_s(1, l'_3) + \Delta^{-1}(1 \ L) A_s(L, l'_3) \} \\ - G_2(l_3, L) \{ \Delta^{-1}(L \ 1) A_s(1, l'_3) + \Delta^{-1}(L \ L) A_s(L, l'_3) \}$$

soit enfin

$$g(l_3, l'_3) = \frac{1}{\beta_2} \frac{1}{t_2^{2l_3-1}} \left\{ t_2^{|l_3-l'_3|+1} - t_2^{l_3+l'_3+1} + t_2^{2L+3} \frac{(t_2^{l_3} - t_2^{-l_3})(t_2^{l'_3} - t_2^{-l'_3})}{t_2^{2L+2} - 1} \right\} \quad (\text{II.6.6})$$

où $1 \leq l_3, l'_3 \leq L$.

II.6.4 - Vecteur propre

L'opérateur de réponse de surface qui correspond à la lame mince considérée ($1 \leq l_3 \leq L$) s'obtient à partir de l'équation (II.6.2),

$$\overleftrightarrow{A}(MD) = \begin{bmatrix} -\frac{t_2^{l_3+1}}{t_2^2 - 1} \\ -\frac{t_2^{L+2-l_3}}{t_2^2 - 1} \end{bmatrix} \quad (II.6.7)$$

Les valeurs à la surface du vecteur propre de volume $U(l_3) = t_2^{l_3}$ et l'équation (II.3.8) permettent d'obtenir facilement le vecteur propre non-normalisé de la lame mince, soit

$$u(l_3) = -\text{sh } q_2 l_3 \quad , \quad (II.6.8)$$

correspondant aux valeurs propres de la lame mince données par

$$\text{sh } q_2 (L + 1) = 0 \quad (II.6.9)$$

Notons que cette expression est obtenue à partir de l'équation (II.3.7).

II.7 - INTERFACE ENTRE DEUX METAUX SEMI-INFINIS

Considérons deux métaux semi-infinis différents ($i = 1, l_3 \leq 0$ et $i = 2, l_3 \geq 1$), qu'on met en contact. Les plans atomiques en contact sont des plans (001). Les atomes de surface sont en interaction par l'intermédiaire des intégrales de recouvrement β_I (fig. II-5).

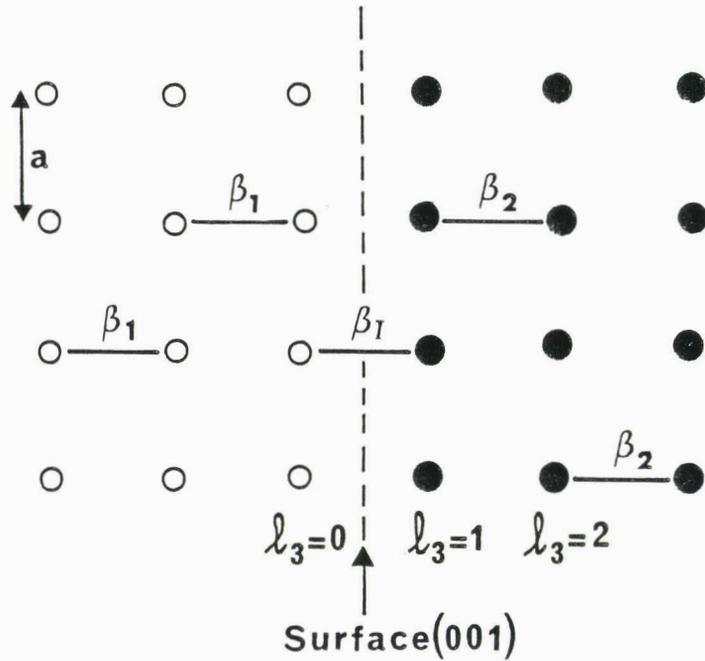


Figure II.5 : Modèle d'interface entre deux métaux semi-infinis différents

Nous définissons la fonction de réponse de référence $\overset{\leftrightarrow}{G}_s$ pour ce système composite par des blocs de matrice diagonaux dont les éléments non nuls sont donnés par

$$G_s(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \begin{cases} G_{01}(k_{//}; l_3, l'_3; E) ; l_3, l'_3 \leq 0 \\ G_{02}(k_{//}; l_3, l'_3; E) ; l_3, l'_3 \geq 1 \end{cases} \quad (II.7.1)$$

II.7.1 - Opérateur de couplage

D'après les résultats du paragraphe (II.5), on peut connaître la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}_{s1}$ du métal 1 (respectivement $\overset{\leftrightarrow}{g}_{s2}$ du métal 2). Son inverse $\overset{\leftrightarrow}{h}_{s1}$, extrait de $\overset{\leftrightarrow}{h}_{01}$, (respectivement $\overset{\leftrightarrow}{h}_{s2}$, extrait de $\overset{\leftrightarrow}{h}_{02}$) est défini tel que $\overset{\leftrightarrow}{h}_{s1} \overset{\leftrightarrow}{g}_{s1} = \overset{\leftrightarrow}{I}$ (respectivement $\overset{\leftrightarrow}{h}_{s2} \overset{\leftrightarrow}{g}_{s2} = \overset{\leftrightarrow}{I}$).

Soit $\overset{\leftrightarrow}{h}_s$ l'opérateur composé du bloc $\overset{\leftrightarrow}{h}_{s1}$ et du bloc $\overset{\leftrightarrow}{h}_{s2}$, on remarque alors que

$$\overset{\leftrightarrow}{h}_s = \begin{bmatrix} \overset{\leftrightarrow}{h}_{s1} & 0 \\ 0 & \overset{\leftrightarrow}{h}_{s2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.7.2})$$

En effet, la matrice $\overset{\leftrightarrow}{h}_s$ est formée de deux blocs disconnectés, son inverse $\overset{\leftrightarrow}{g}_s$ est aussi formée de deux blocs disconnectés, donc

$$\overset{\leftrightarrow}{g}_s = \begin{bmatrix} \overset{\leftrightarrow}{g}_{s1} & 0 \\ 0 & \overset{\leftrightarrow}{g}_{s2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.7.3})$$

L'opérateur de couplage (d'interaction) qui lie les deux métaux différents (i = 1 et 2) par l'intermédiaire de l'intégrale de résonance β_I est

$$V_I = \begin{bmatrix} 0 & \beta_I \\ \beta_I & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.7.4.a})$$

ou encore

$$V_I(l_3, l'_3) = \beta_I(\delta_{l_3 0} \delta_{l'_3 1} + \delta_{l'_3 0} \delta_{l_3 1}) \quad (\text{II.7.4.b})$$

II.7.2 - Opérateur de réponse d'interface

Le système composite est obtenu en assemblant les deux sous-systèmes indépendants (i = 1 et 2) par l'opérateur de couplage $\overset{\leftrightarrow}{V}_I$ qui quand on l'ajoute à l'opérateur $\overset{\leftrightarrow}{h}_s$ donne l'opérateur $\overset{\leftrightarrow}{h}$ du système composite, soit

$$\overset{\leftrightarrow}{h} = \overset{\leftrightarrow}{h}_s + \overset{\leftrightarrow}{V}_I \quad (\text{II.7.5})$$

La fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ associée à ce système composite est définie comme suit

$$\begin{matrix} \leftrightarrow & \leftrightarrow & \leftrightarrow \\ \hline \mathbf{g} & = & \mathbf{I} \end{matrix} \quad (\text{II.7.6})$$

L'opérateur de réponse d'interface se calcule par la relation (II.2.13), soit

$$\begin{matrix} \leftrightarrow \\ \mathbf{A} \end{matrix} = \begin{matrix} \leftrightarrow \\ \mathbf{A}_S \end{matrix} + \begin{matrix} \leftrightarrow \\ \mathbf{V}_I \end{matrix} \begin{matrix} \leftrightarrow \\ \mathbf{G}_S \end{matrix} \quad (\text{II.7.7})$$

où les éléments non nuls de l'opérateur de réponse de surface $\begin{matrix} \leftrightarrow \\ \mathbf{A}_S \end{matrix}$ sont, en s'aidant des équations (II.5.13) et (II.5.14),

$$\mathbf{A}_S(l_3, l'_3) = \begin{cases} \mathbf{A}_{S1}(l_3, l'_3) ; l_3, l'_3 \leq 0 \\ \mathbf{A}_{S2}(l_3, l'_3) ; l_3, l'_3 \geq 1 \end{cases} \quad (\text{II.7.8})$$

Soit encore

$$\mathbf{A}(l_3, l'_3) = \mathbf{A}_S(l_3, l'_3) + \sum_{m \in M} \mathbf{V}_I(l_3, m) \mathbf{G}_S(k//; m, l'_3; E) \quad (\text{II.7.9})$$

où M est le domaine d'interface, $m = 0$ et 1 .

II.7.3 - Fonction de réponse

La fonction de réponse $\begin{matrix} \leftrightarrow \\ \mathbf{g} \end{matrix}$ de ce système composite (interface entre deux métaux semi-infinis) peut donc être calculée en utilisant l'équation (II.2.20) évaluée sous forme d'éléments matriciels (1)

$$\mathbf{g}(l_3, l'_3) = \mathbf{G}_S(l_3, l'_3) - \sum_{m, m' \in M} \mathbf{G}_S(l_3, m) \Delta^{-1}(m, m') \mathbf{A}(m', l'_3) \quad (\text{II.7.10})$$

où $m_3, m'_3 = 0$ et 1 (domaine d'interface)

et $\begin{matrix} \leftrightarrow \\ \Delta \end{matrix}$ est définie par

$$\Delta(m, m') = \mathbf{I}(m, m') + \mathbf{A}(m, m') \quad m, m' \in M \quad (\text{II.7.11})$$

Ainsi, pour calculer les éléments matriciels de la fonction de réponse $\begin{matrix} \leftrightarrow \\ \mathbf{g} \end{matrix}$, il suffit d'inverser la matrice carrée 2×2 de $\begin{matrix} \leftrightarrow \\ \Delta \end{matrix}$.

Nous avons

$$\Delta(m, m') = \begin{bmatrix} 1 + A(0,0) & A(0,1) \\ A(1, 0) & 1 + A(1, 1) \end{bmatrix} \quad (II.7.12a)$$

Soit

$$\Delta(m, m') = \begin{bmatrix} \frac{-1}{t_1^2-1} & \frac{\beta_1}{\beta_2} \frac{t_2}{t_2^2-1} \\ \frac{\beta_1}{\beta_1} \frac{t_1}{t_1^2-1} & \frac{-1}{t_2^2-1} \end{bmatrix} \quad (II.7.12b)$$

Par conséquent

$$\Delta^{-1}(m,m') = - \frac{1}{W_1(k//, E)} \begin{bmatrix} t_1^2-1 & \frac{\beta_1}{\beta_2} t_2(t_1^2-1) \\ \frac{\beta_1}{\beta_1} t_1(t_2^2-1) & t_2^2-1 \end{bmatrix} \quad (II.7.13)$$

où

$$W_1(k//, E) = 1 - t_1 t_2 \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} \quad (II.7.14)$$

L'équation universelle de la théorie de réponse d'interface (II.7.10) appliquée à ce problème donne alors

$$g(l_3, l'_3) = G_S(l_3, l'_3) - G_S(l_3, 0) \{ \Delta^{-1}(0,0) A(0,l'_3) + \Delta^{-1}(0,1) A(1, l'_3) \} \\ - G_S(l_3, 1) \{ \Delta^{-1}(1, 0) A(0, l'_3) + \Delta^{-1}(1,1) A(1, l'_3) \} \quad (II.7.15)$$

Finalement, les éléments matriciels de la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ sont donnés par l'équation (II.7.15)

i) A l'intérieur du métal semi-infini 1

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_1} \frac{1}{t_1^{2-1}} \left\{ t_1^{|l_3 - l'_3| + 1} - \frac{t_1^{3-l_3-l'_3}}{W_1(k_{//}, E)} \left(1 - \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} \frac{t_2}{t_1} \right) \right\} \quad (\text{II.7.16a})$$

pour $l_3, l'_3 \leq 0$.

ii) Entre les deux métaux semi-infinis 1 et 2

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = - \frac{\beta_I}{\beta_1 \beta_2} \frac{t_1^{1-l_3} t_2^{l'_3}}{W_1(k_{//}, E)} \quad (\text{II.7.16b})$$

pour $l_3 \leq 0$ et $l'_3 \geq 1$.

Pour $l_3 \geq 1$ et $l'_3 \leq 0$, $g(k_{//}; l_3, l'_3; E)$ peut être obtenu en échangeant le rôle des indices l_3 et l'_3 dans le terme de droite de l'équation (II.7.16b).

iii) A l'intérieur du métal semi-infini 2

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_2} \frac{1}{t_2^{2-1}} \left\{ t_2^{|l_3 - l'_3| + 1} - \frac{t_2^{l_3 + l'_3 + 1}}{W_1(k_{//}, E)} \left(1 - \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} \frac{t_1}{t_2} \right) \right\} \quad (\text{II.7.16c})$$

pour $l_3, l'_3 \geq 1$.

II.7.4 - Vecteurs propres

Considérons le système composite défini par la figure 5 (deux métaux différents semi-infinis dont les atomes d'interface interagissent par l'intermédiaire de l'intégrale de résonance β_I). Pour ce problème l'espace d'interface M est formé par les sites $l_3 = 0$ et 1. En utilisant les équations (II.4.14), (II.5.13 - II.5.14) et (II.7.4.b), il est facile d'obtenir ici l'opérateur de réponse d'interface $\overset{\leftrightarrow}{A}$ défini par l'équation (II.2.13), noté $\overset{\leftrightarrow}{A}$ (MD). Cette notation est la même que la notation $A(l_3, l'_3)$ où $l_3 \in M$ et $l'_3 \in D$.

Pour $l_3 \leq 0$.

$$\vec{A}(\text{MD}) = \begin{bmatrix} -\frac{t_1^{2-l'_3}}{t_1^2 - 1} \\ \frac{\beta_I}{\beta_1} \frac{t_1^{1-l'_3}}{t_1^2 - 1} \end{bmatrix} \quad (\text{II.7.17a})$$

et pour $l_3 \geq 1$

$$\vec{A}(\text{MD}) = \begin{bmatrix} \frac{\beta_I}{\beta_2} \frac{t_2^{l'_3}}{t_2^2 - 1} \\ \frac{t_2^{l'_3} + 1}{t_2^2 - 1} \end{bmatrix} \quad (\text{II.7.17b})$$

Utilisons comme vecteur propre de référence

$$\langle U(\text{M}) | = [1, 0] \quad (\text{II.7.18a})$$

ou

$$\langle U(\text{M}) | = [0, t_2^{-1}] \quad (\text{II.7.18b})$$

et à l'aide de l'équation (II.3.5), on obtient le vecteur propre non-normalisé de ce système composite

$$u(l_3) = \begin{cases} e^{-q_1 l_3}, & l_3 \leq 0 \\ -\frac{\beta_I}{\beta_2} e^{q_2 l_3}, & l_3 \geq 1 \end{cases} \quad (\text{II.7.19})$$

Nous calculons aussi les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres qui se trouvent à l'intérieur de la bande de volume des métaux semi-infinis. Dans ce cas, on a pour la valeur propre E plusieurs vecteurs propres possibles correspondant respectivement à

1) L'onde plane $U(l_3) = t_1^{l_3}$ venant de $l_3 = -\infty$, et donnant lieu à une onde réfléchie et une onde transmise dans le métal semi-infini $i = 2$.

2) L'onde plane $U(l_3) = t_2^{-l_3}$ venant de $l_3 = +\infty$, et donnant lieu à une onde réfléchie et une onde transmise dans le métal semi-infini $i = 1$.

3) La superposition linéaire des vecteurs propres obtenus dans les deux cas précédents.

On ne donne pas ici les expressions analytiques pour ces vecteurs propres.

II.8 - ADSORPTION D'UNE LAME MINCE METALLIQUE SUR UN METAL SEMI-INFINI

Considérons un système composite formé d'un métal de L plans atomiques ($i = 2$), situé en $1 \leq l_3 \leq L$, adsorbé sur un métal semi-infini ($i = 1$) situé en $l_3 \leq 0$. Les plans atomiques en contact sont des plans (001) et les atomes de surface sont en interaction par l'intermédiaire des intégrales de recouvrement β_I (figure II.6).

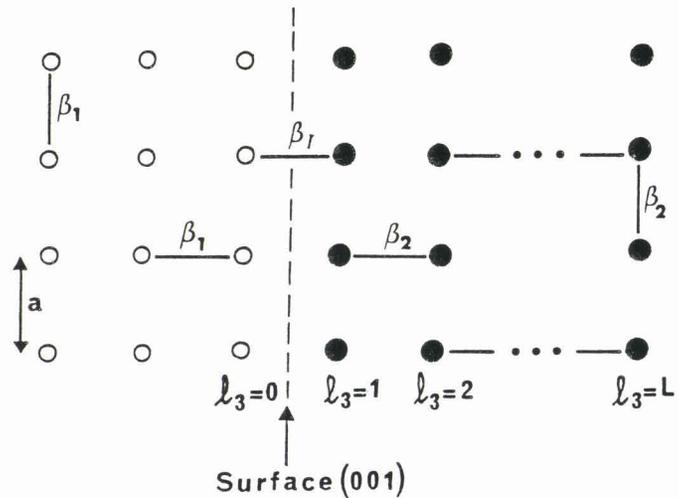


Figure II.6 : Modèle d'interface entre une lame mince métallique constituée de L plans atomiques (001) et un métal semi-infini.

Nous définissons la fonction de réponse de référence $\overset{\leftrightarrow}{G}_s$ pour ce système composite par des blocs de matrice diagonaux dont les éléments non nuls sont donnés par

$$G_s(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \begin{cases} G_{01}(k_{//}; l_3, l'_3; E); & l_3, l'_3 \leq 0 \\ G_{02}(k_{//}; l_3, l'_3; E); & 1 \leq l_3, l'_3 \leq L. \end{cases} \quad (\text{II.8.1})$$

II.8.1 - Opérateur de réponse d'interface

Le système composite est obtenu en assemblant les deux sous-systèmes indépendants ($i = 1$ et 2) par l'intermédiaire de l'opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I qui quand on l'ajoute à l'opérateur \overleftrightarrow{h}_s donne l'opérateur \overleftrightarrow{h} du système composite

$$\overleftrightarrow{h} = \overleftrightarrow{h}_s + \overleftrightarrow{V}_I \quad (\text{II.8.2})$$

où

\overleftrightarrow{h}_s est la matrice composée du bloc $\overleftrightarrow{h}_{s1}$, extrait de $\overleftrightarrow{h}_{01}$, et du bloc $\overleftrightarrow{h}_{s2}$, extrait de $\overleftrightarrow{h}_{02}$,

et

$$\overleftrightarrow{V}_I = \beta_I (\delta_{130} \delta_{l'_3 1} + \delta_{131} \delta_{l'_3 0}) \quad (\text{II.8.3})$$

L'opérateur de réponse d'interface est défini par

$$\overleftrightarrow{A} = \overleftrightarrow{A}_s + \overleftrightarrow{V}_I \overleftrightarrow{G}_s$$

où les éléments non nuls de l'opérateur de réponse de surface \overleftrightarrow{A}_s sont, en s'aidant des équations (II.5.13) et (II.6.7),

$$A_s(l_3, l'_3) = \begin{cases} A_{s1}(l_3, l'_3) ; l_3, l'_3 \leq 0 \\ A_{s2}(l_3, l'_3) ; 1 \leq l_3, l'_3 \leq L \end{cases} \quad (\text{II.8.4})$$

Soit

$$A(l_3, l'_3) = A_s(l_3, l'_3) + \sum_{m \in M} V_I(l_3, m) G_s(k_{//}; m, l'_3; E) \quad (\text{II.8.5})$$

où $m = 0$ et 1

et M est le domaine d'interface.

En effectuant la sommation, la relation ci-dessus donne

$$A(l_3, l'_3) = A_s(l_3, l'_3) + \beta_I \{ \delta_{131} G(k_{//}; 0, l'_3; E) + \delta_{130} G(k_{//}; 1, l'_3; E) \} \quad (\text{II.8.6})$$

II.8.2 - Fonction de réponse

La fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ du système composite (Interface entre une lame mince métallique et un métal semi-infini) peut donc être calculée en utilisant l'équation (II.2.20) évaluée sous forme d'éléments matriciels (1)

$$g(l_3, l'_3) = G_s(l_3, l'_3) - \sum_{m, m' \in M} G_s(l_3, m) \Delta^{-1}(m, m') A(m', l'_3) \quad (\text{II.8.7})$$

où maintenant $m, m' = 0, 1$ et L (domaine d'interface)

et $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$ est une matrice carrée 3×3 , qu'on écrit comme suit

$$\Delta(m, m') = I(m, m') + A(m, m') = \begin{bmatrix} 1+A(00) & A(01) & A(0L) \\ A(10) & 1+A(11) & A(1L) \\ A(L0) & A(L1) & 1+A(LL) \end{bmatrix} \quad (\text{II.8.8})$$

Le seul problème qui se pose dans le calcul des éléments matriciels de la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ est d'inverser la matrice $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$ (matrice carrée 3×3). Après un simple calcul, on trouve que le déterminant de la matrice $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$ est

$$\text{Det } \Delta(m, m') = \frac{W_2(k_{//}, E)}{(t_1^2 - 1)(t_2^2 - 1)^2} \quad (\text{II.8.9})$$

où

$$W_2(k_{//}, E) = t_2^{2L+2} - 1 + (1 - t_2^{2L}) t_1 t_2 \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} \quad (\text{II.8.10})$$

Effectuons la sommation sur les indices m et m' de l'équation (II.8.7). Il vient alors

$$\begin{aligned} g(l_3, l'_3) = & G_s(l_3, l'_3) - G_s(l_3, 0) \{ \Delta^{-1}(0,0) A(0, l'_3) + \Delta^{-1}(0,1) A(1, l'_3) \\ & + \Delta^{-1}(0L) A(L, l'_3) \} \\ & - G_s(l_3, 1) \{ \Delta^{-1}(1, 0) A(0, l'_3) + \Delta^{-1}(11) A(1, l'_3) \\ & + \Delta^{-1}(1L) A(L, l'_3) \} \\ & - G_s(l_3, L) \{ \Delta^{-1}(L, 0) A(0, l'_3) + \Delta^{-1}(L1) A(1, l'_3) \\ & + \Delta^{-1}(LL) A(L, l'_3) \} \end{aligned}$$

Finalement tous les éléments matriciels de la fonction de réponse \bar{g} peuvent être calculés. Nous les donnons ci-après.

i) A l'intérieur du métal semi-infini 1

$$g(k_{//}, l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_1} \frac{1}{t_1^2 - 1} \left\{ t_1^{|l_3 - l'_3| + 1} - \frac{t_1^{3 - l_3 - l'_3}}{W_2(k_{//}, E)} (t_2^{2L+2} - 1 + \frac{t_2 - t_2^{2L+1}}{t_1} \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2}) \right\} \quad (\text{II.8.11a})$$

pour $l_3, l'_3 \leq 0$.

ii) Entre le métal semi-infini 1 et le film métallique 2

$$g(k_{//}, l_3, l'_3; E) = - \frac{\beta_1}{\beta_1 \beta_2} \frac{t_1^{1 - l_3} (t_2^{2L+2 - l'_3} - t_2^{l'_3})}{W_2(k_{//}, E)} \quad (\text{II.8.11b})$$

pour $l_3 \leq 0$ et $1 \leq l'_3 < L$.

(Pour $1 \leq l_3 \leq L$ et $l'_3 \leq 0$, $g(k_{//}, l_3, l'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant le rôle des indices l_3 et l'_3 , dans le terme de droite de l'équation (II.8.11b)).

iii) A l'intérieur du film métallique

$$g(k_{//}, l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_2} \frac{1}{t_2^2 - 1} \left\{ t_2^{|l_3 - l'_3| + 1} + \frac{1}{W_2(k_{//}, E)} \left\{ (1 - \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} t_1 t_2) t_2^{2L+3 - l_3 - l'_3} + (t_2 - \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} t_1) (t_2^{l_3 + l'_3} - t_2^{2L+2 + l_3 - l'_3} - t_2^{2L+2 - l_3 + l'_3}) \right\} \right\} \quad (\text{II.8.11c})$$

pour $1 \leq l_3, l'_3 \leq L$.

II.8.3 - Alignement des niveaux de Fermi

Pour que l'on puisse aligner les niveaux de Fermi E_F dans les deux métaux différents du système composite, il est nécessaire de translater les origines de E_i dans chaque métal. Nous mettons donc les énergies E_i de tous les atomes du même cristal à une valeur unique, indépendamment de la position de ces atomes par rapport à la surface ou l'interface. La translation des énergies E_i est fonction de

l'occupation Z_i des bandes et de leurs formes. Pour des électrons dans un métal de transition, Z_i est le nombre d'électrons divisé par 10. Le calcul de $E_F - E_i$ nécessite la connaissance de la densité d'état de volume de chaque métal. Ces énergies peuvent cependant être obtenues sous forme explicite en approximant la densité locale des états de l'atome i par une bande rectangulaire de largeur V_i (13). Le second moment de cette densité d'état est dans cette approximation

$$\mu_{2i} = \frac{V_i^2}{12} = 6 \beta_i^2 \quad (\text{II.8.12})$$

Ensuite, on obtient facilement, à l'intérieur de cette approximation

$$E_i - E_F = \left(\frac{1}{2} - Z_i\right) \beta_i (72)^{1/2}, \quad 0, 1 \leq Z_i \leq 0,9 \quad (\text{II.8.13a})$$

Pour une bande d vide ou pleine, une meilleure approximation est de mettre le niveau de Fermi respectivement au bas et en haut de la bande de volume

$$E_i - E_F = 12 \left(\frac{1}{2} - Z_i\right) \beta_i, \quad Z_i = 0 \text{ ou } 1 \quad (\text{II.8.13b})$$

Dans la pratique, il sera commode de prendre l'origine des énergies en E_F . Ainsi, dès que le nombre d'occupation Z_i est donné, les équations (II.8.13a) et (II.8.13b) permettent de calculer E_i .

Lors de l'application pratique de cette théorie, on doit aussi en principe analyser les effets dits de "self consistence" ou d'"auto cohérence" sur les atomes d'interface. En effet, une fois que les métaux seront mis en contact, il y aura apparition de couches dipolaires aux interfaces, créant à leur tour une modification de la barrière de potentiel à l'interface. D'où la nécessité de refaire le calcul jusqu'à l'obtention d'une solution autocohérente. Ces effets ont été analysés précédemment en particulier pour la surface (5), l'interface (7) entre deux métaux de transition et les interfaces dans un super-réseau métallique (8). Les effets de la self consistence ont été trouvés faibles, sur la position des états électroniques de surface des super-réseaux à deux couches.

Par extension, nous supposons que ces effets sont aussi faibles sur la position des états électroniques localisés à l'intérieur d'une couche mince métallique adsorbée sur un autre métal ou prise en sandwich entre deux autres métaux.

II.8.4 - Etats électroniques localisés

La connaissance de la fonction de réponse pour le système composite décrit nous permet d'analyser toutes les propriétés électroniques qui peuvent être étudiées à l'intérieur du modèle simple de bande s.

Dans cette partie, on va étudier l'apparition des états électroniques localisés dans un film métallique adsorbé sur un métal semi-infini. Ces nouveaux états électroniques localisés sont donnés par les nouveaux pôles de la fonction de réponse, qui sont les valeurs de $E(k_{//})$ pour lesquelles $W_2(k_{//}, E)$ est nul en dehors de la bande de volume du métal 1 et à l'exception des extrémités de la bande de volume du métal 2 (données par $t_2 = \pm 1$).

On voit facilement en effet que ces extrémités, données par $t_2 = \pm 1$, ne sont pas des nouveaux pôles, car les numérateurs des fonctions de réponse s'annulent aussi. En résumé, les états électroniques localisés à l'intérieur du film métallique sont donnés par

$$W_2(k_{//}, E) = 0 \quad , \quad \text{avec } t_2 \neq \pm 1 \quad (\text{II.8.14})$$

où $W_2(k_{//}, E)$ est donné par l'équation (II.8.10).

Une autre expression utile de ce résultat peut être obtenue en définissant une nouvelle variable q_2 par

$$t_2 = e^{q_2 L} \quad (\text{II.8.15})$$

Ensuite le résultat de (II.8.10) devient

$$\text{ch}q_2 + \cothq_2 L \text{sh}q_2 = \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} t_1 \quad (\text{II.8.16})$$

avec $q_2 \neq 0$ et $q_2 \neq i\pi$

Notons que les expressions (II.8.14 - II.8.16) sont soit purement réelles, soit purement imaginaires en dehors de la bande de volume du métal semi-infini 1.

L'équation (II.8.16) nous permet d'obtenir facilement à l'aide d'un calcul numérique simple une appréciation qualitative pour l'existence des états électroniques localisés dans le film métallique adsorbé sur le métal semi-infini.

Nous allons illustrer ces résultats analytiques par des courbes à l'intérieur de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle (figure II.7)

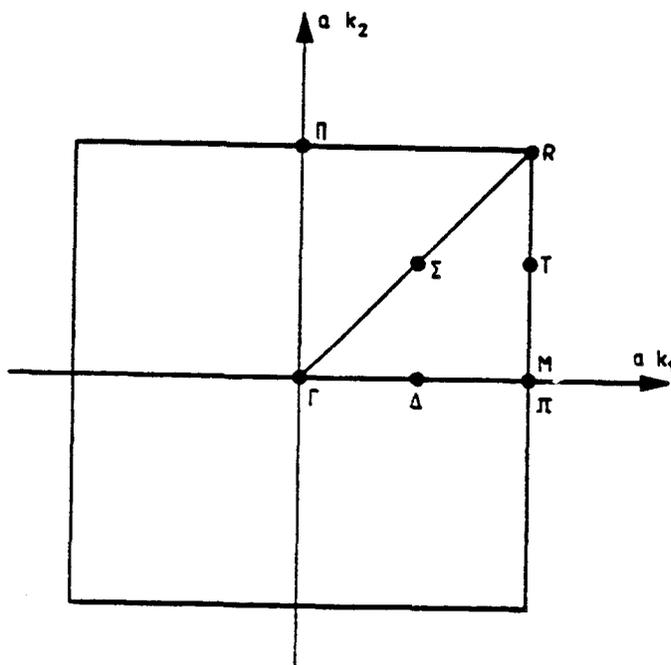


Figure II.7 : Zone de Brillouin bi-dimensionnelle associée à l'interface schématisée sur la figure 6

La figure II.8 montre le modèle de trois états électroniques localisés, dus à trois couches d'Argent "Ag" ($Z_2 = 1$) adsorbées sur le Tungstène "W" ($Z_1 = 0,5$). L'aire hachurée représente la bande de volume de W.

La figure II.9 montre des résultats similaires mais maintenant pour trois couches de Molybdène "Mo" ($Z_2 = 0,5$) adsorbées sur l'Or "Au" ($Z_1 = 1$). L'aire hachurée représente la bande de volume de Au.

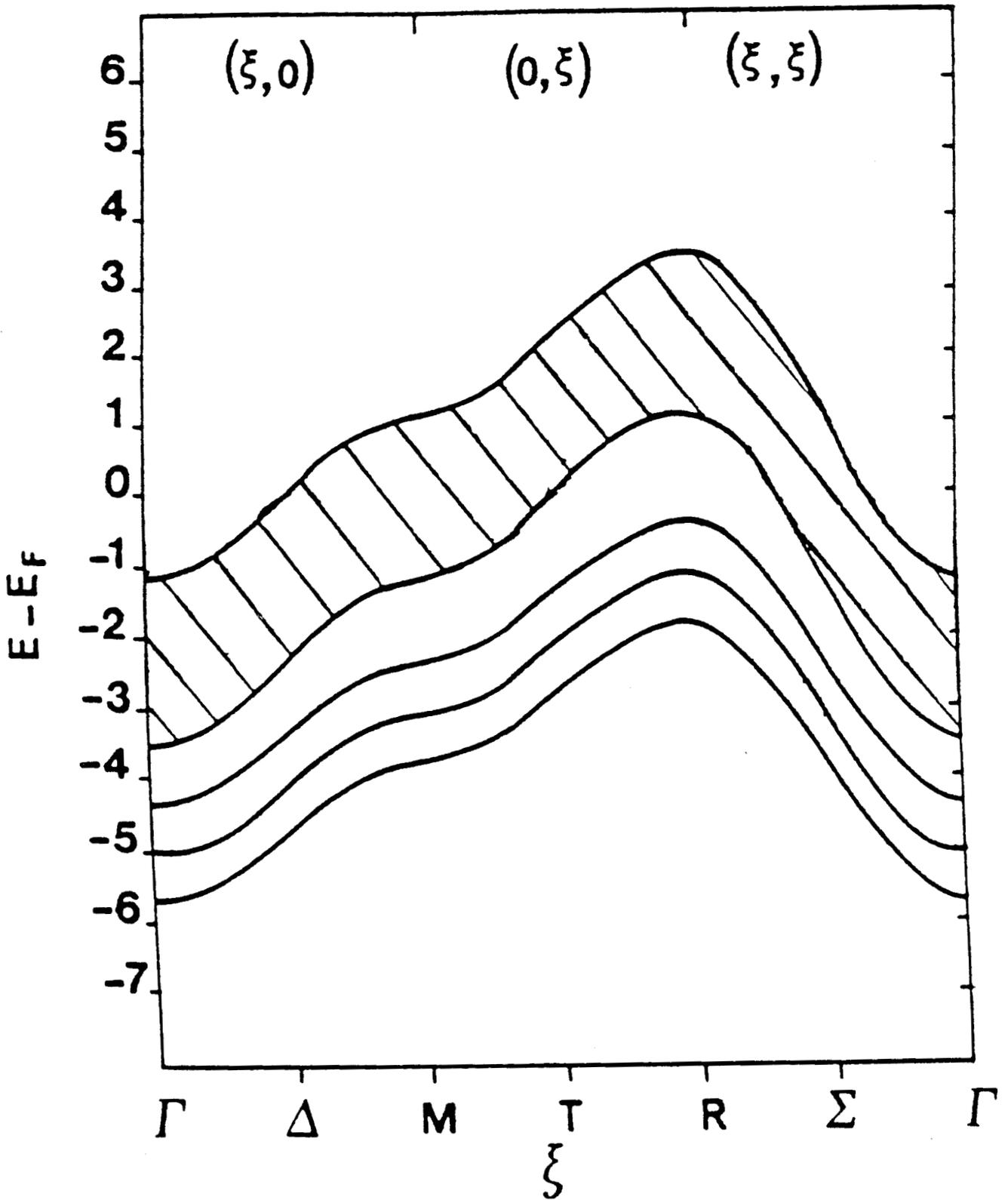


Figure II.8 : Dispersion à l'intérieur de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle de trois états électroniques localisés dus à trois couches d'Ag ($Z_2 = 1$) adsorbées sur le W ($Z_1 = 0,5$). \square représentation de la bande de volume de W.

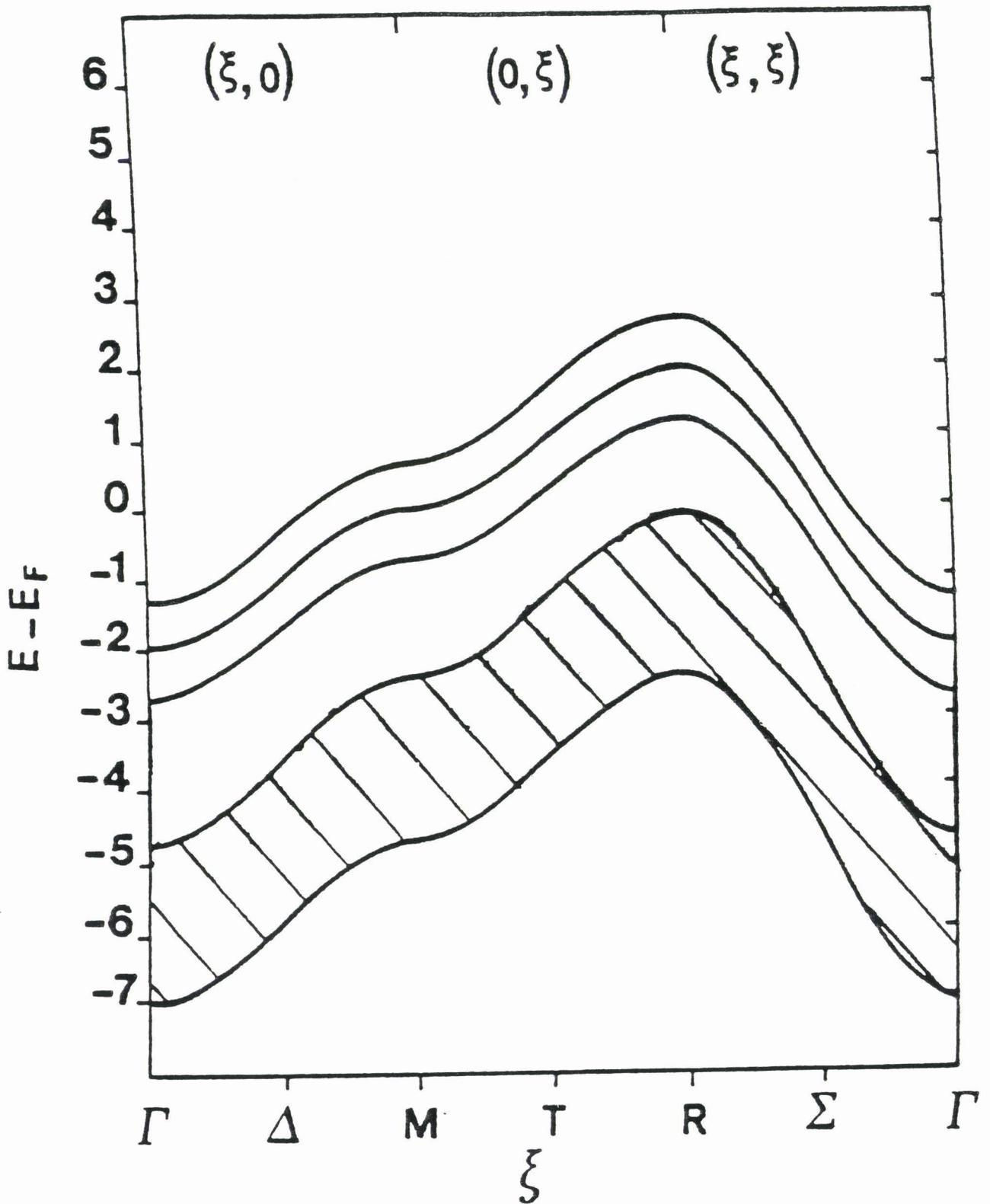


Figure II.9 : Dispersion à l'intérieur de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle de trois états électroniques localisés dus à trois couches de Mo ($Z_2 = 0,5$) adsorbées sur l' Au ($Z_1 = 1$) . \square représentation de la bande de volume d' Au.

II.8.5 - Vecteurs propres

La détermination de vecteur propre correspondant à cet exemple (Lame mince métallique $i=2$, $1 \leq l_3 \leq L$, adsorbé sur un métal semi-infini $i=1$, $l_3 \leq 0$) se fait en appliquant de nouveau l'équation (II.3.5). Pour avoir la matrice $\overleftrightarrow{A}(MD)$, on utilise les éléments matriciels de l'opérateur de réponse d'interface donné dans le paragraphe II.8.1. Le domaine d'interface M est formé ici de trois sites $l_3 = 0, 1$ et L . Ainsi, on obtient facilement l'opérateur de réponse d'interface $\overleftrightarrow{A}(MD)$.

Pour $l_3 \leq 0$

$$\overleftrightarrow{A}(MD) = \begin{bmatrix} -\frac{t_1^{2-l_3}}{t_1^2 - 1} \\ \frac{\beta_1 t_1^{1-l_3}}{\beta_1 t_1^2 - 1} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.8.17a})$$

et pour $1 \leq l_3 \leq L$

$$\overleftrightarrow{A}(MD) = \begin{bmatrix} \frac{\beta_1 t_2^{l_3}}{\beta_2 t_2^2 - 1} \\ \frac{t_2^{l_3} + 1}{t_2^2 - 1} \\ \frac{t_2^{L+2-l_3}}{t_2^2 - 1} \end{bmatrix} \quad (\text{II.8.17b})$$

A partir du zéro de déterminant de la matrice $\overleftrightarrow{\Delta}(MM) = \overleftrightarrow{I}(MM) + A(MM)$ (matrice carrée 3×3), on obtient l'équation donnant les états électroniques localisés à l'intérieur de la lame mince métallique soit (voir paragraphe II.8.4)

$$\text{ch } q_2 + \coth q_2 L \cdot \text{sh } q_2 = \frac{\beta_1^2}{\beta_1 \beta_2} t_1 \quad (\text{II.8.18})$$

avec $q_2 \neq 0$

Les vecteurs propres correspondant à ces états électroniques localisés sont alors obtenus à partir de l'équation (II.3.8). Utilisons comme vecteur propre de référence

$$\langle U(M) | = [1, 0, 0] , \quad (II.8.19a)$$

ou

$$\langle U(M) | = [0, t_2, t_2^L] , \quad (II.8.19b)$$

ou

$$\langle U(M) | = [0, t_2^{-1}, t_2^{-L}] . \quad (II.8.19c)$$

Comme il est appliqué dans la référence (9), tous ces vecteurs propres du système de référence formés de matrices de volume tronquées et de blocs indépendants fournissent la même solution pour les vecteurs propres non-normalisés correspondant aux modes localisés donnés par l'équation (II.8.18), c'est-à-dire

$$u(l_3) = \begin{cases} e^{-q_1 l_3} , & l_3 \leq 0 \\ \frac{\beta_1}{\beta_2} \frac{1}{\text{sh} q_2(L+1)} \text{sh} q_2(L+1 - l_3) , & 1 \leq l_3 \leq L \end{cases} . \quad (II.8.20)$$

Nous calculons aussi les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres qui se trouvent à l'intérieur de la bande de volume du métal semi-infini. Dans ce cas, on a pour une valeur propre E plusieurs vecteurs propres de référence possibles correspondant respectivement à

1) L'onde plane $U(l_3) = t_1^{l_3}$ venant de $l_3 = -\infty$, et donnant lieu à une onde réfléchie et à une onde transmise dans la lame mince métallique.

2) L'onde plane $U(l_3) = t_2^{l_3}$ induite dans la lame mince métallique, diffusée en premier lieu par la surface libre de la lame mince et ensuite par l'interface avec le métal semi-infini.

3) L'onde plane $U(l_3) = t_2^{-l_3}$ induite dans la lame mince métallique, diffusée en premier lieu par l'interface avec le métal semi-infini et ensuite par la surface libre de la lame mince métallique.

4) Toute superposition linéaire des vecteurs propres obtenus dans les trois cas précédents.

Les vecteurs propres de cette lame mince ont été obtenues précédemment par diagonalisation directe de la matrice correspondant à ce problème et à une méthode de récurrence (H. Puzskarski, private communication).

II.9 - Puits QUANTIQUE METALLIQUE

Considérons un système composite formé d'un métal semi-infini ($i = 1$), situé en $l_3 \leq 0$, en interaction avec une lame mince métallique ($i = 2$) de L couches atomiques, située en $1 \leq l_3 \leq L$, par l'intermédiaire de l'intégrale de recouvrement β_I et un autre métal semi-infini ($i = 3$), situé en $l_3 \geq L+1$, en interaction avec la L ième couche atomique de la lame mince métallique par l'intermédiaire de l'intégrale de recouvrement β_{II} (figure II.10).

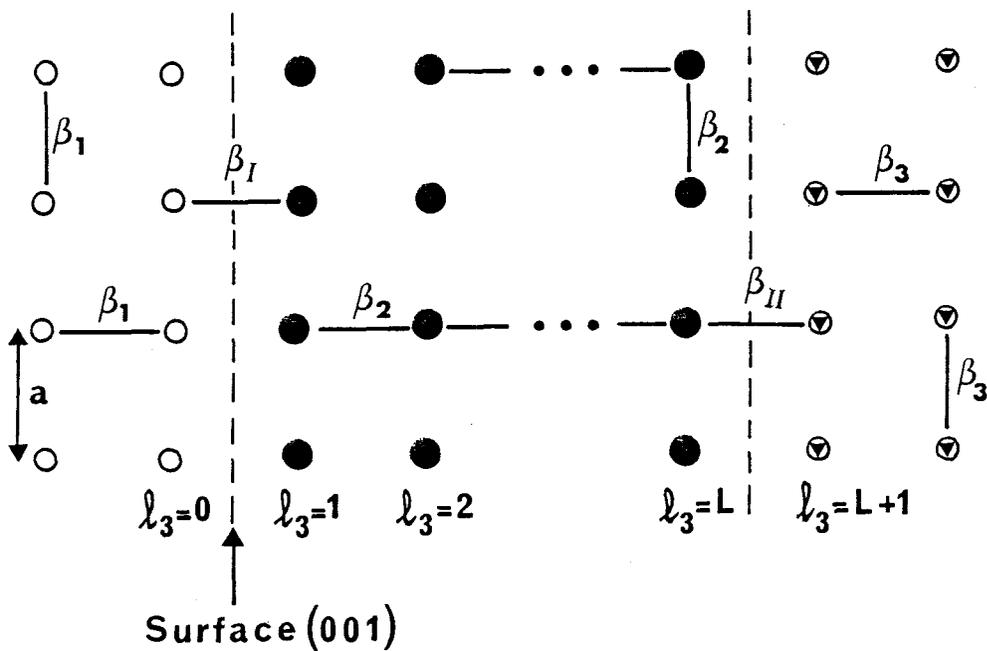


Figure II.10 :

Géométrie d'une lame mince ($1 \leq l_3 \leq L$) insérée entre deux autres métaux semi-infinis : \circ, \circ, ∇ représentent les atomes des plans atomiques (001) des métaux cubiques simples.

Nous définissons la fonction de réponse de référence \vec{G}_s pour ce système composite par des blocs de matrice diagonaux dont les éléments non nuls sont donnés par

$$G_s(k//; l_3, l'_3; E) = \begin{cases} G_{01}(k//; l_3, l'_3; E) & ; l_3, l'_3 \leq 0 \\ G_{02}(k//; l_3, l'_3; E) & ; 1 \leq l_3, l'_3 \leq 1 \\ G_{03}(k//; l_3, l'_3; E) & ; l_3, l'_3 \geq L+1 \end{cases} \quad (\text{II.9.1})$$

II.9.1 - Opérateur de couplage

Soit \overleftrightarrow{h}_s l'opérateur matriciel composé du bloc $\overleftrightarrow{h}_{s1}$, extrait de $\overleftrightarrow{h}_{01}$, du bloc $\overleftrightarrow{h}_{s2}$, extrait de $\overleftrightarrow{h}_{02}$, et du bloc $\overleftrightarrow{h}_{s3}$, extrait de $\overleftrightarrow{h}_{03}$, on remarque alors que

$$\overleftrightarrow{h}_s = \begin{bmatrix} \overleftrightarrow{h}_{s1} & 0 & 0 \\ 0 & \overleftrightarrow{h}_{s2} & 0 \\ 0 & 0 & \overleftrightarrow{h}_{s3} \end{bmatrix} \quad (\text{II.9.2})$$

En effet, \overleftrightarrow{h}_s est une matrice formée de trois blocs disconnectés, son inverse \overleftrightarrow{g}_s (fonction de réponse déjà calculée au paragraphe II.5 et II.6) est aussi formée de deux blocs disconnectés, donc

$$\overleftrightarrow{g}_s = \begin{bmatrix} \overleftrightarrow{g}_{s1} & 0 & 0 \\ 0 & \overleftrightarrow{g}_{s2} & 0 \\ 0 & 0 & \overleftrightarrow{g}_{s3} \end{bmatrix} \quad (\text{II.9.3})$$

Le système composite est obtenu en assemblant les trois sous-systèmes indépendants ($i = 1, 2$ et 3) par l'opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I qui quand on l'ajoute à l'opérateur \overleftrightarrow{h}_s donne l'opérateur \overleftrightarrow{h} du système composite

$$\overleftrightarrow{h} = \overleftrightarrow{h}_s + \overleftrightarrow{V}_I \quad , \quad (\text{II.9.4})$$

où l'opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I qui lie les trois métaux différents ($i = 1, 2$ et 3) par l'intermédiaire des intégrales de recouvrement β_I et β_{II} entre les plans atomiques d'interface s'écrit comme suit

$$\begin{aligned} V_I(l_3, l'_3) = & \beta_I(\delta_{l_3 0} \delta_{l'_3 1} + \delta_{l_3 1} \delta_{l'_3 0} \\ & + \beta_{II}(\delta_{l_3 L} \delta_{l'_3, L+1} + \delta_{l_3, L+1} \delta_{l'_3 L}) \end{aligned} \quad (\text{II.9.5})$$

II.9.2 - Opérateur de réponse d'interface

Créons un film métallique en enlevant du métal infini toutes les intégrales de recouvrement comprises entre les atomes situés dans les plans atomiques $l_3=0$ et $l_3=1$ et entre les plans atomiques $l_3=L$ et $l_3=L+1$. L'opérateur de clivage correspondant $\overleftrightarrow{V}_{oi}$ qui quand on l'ajoute à l'Hamiltonien $\overleftrightarrow{H}_{oi}$ donne l'Hamiltonien $\overleftrightarrow{h}_{oi}$ du film métallique et des deux métaux semi-infinis est

$$V_{oi}(l_3, l'_3) = -\beta_i(\delta_{l_3 0} \delta_{l'_3 1} + \delta_{l_3 1} \delta_{l'_3 0} + \delta_{l_3 L} \delta_{l'_3, L+1} + \delta_{l_3, L+1} \delta_{l'_3 L}) \quad (\text{II.9.6})$$

L'opérateur de réponse de surface $\overleftrightarrow{A}_{s2}$ est formé des éléments $A_{oi}(l_3, l'_3)$ de

$$\overleftrightarrow{A}_{oi} = \overleftrightarrow{V}_{oi} \overleftrightarrow{G}_{oi}$$

appartenant au film métallique (1) et est facilement trouvé

$$A_{s2}(l_3, l'_3) = \frac{\delta_{l_3 1} t_i^{l'_3+1} + \delta_{l_3 L} t_i^{L+2-l'_3}}{t_i^2 - 1} ; \quad 1 \leq l_3, l'_3 \leq L \quad (\text{II.9.7})$$

De la même manière, on obtient les opérateurs de réponse de surface, $\overleftrightarrow{A}_{s1}$ et $\overleftrightarrow{A}_{s3}$, pour les métaux semi-infinis

$$A_{s1}(l_3, l'_3) = -\delta_{l_3 0} \frac{t_i^{2-l'_3}}{t_i^2 - 1} , \quad l_3, l'_3 \leq 0 \quad (\text{II.9.8})$$

$$A_{s3}(l_3, l'_3) = -\delta_{l_3, L+1} \frac{t_i^{l'_3 - L + 1}}{t_i^2 - 1} , \quad l_3, l'_3 \geq L+1 \quad (\text{II.9.9})$$

L'opérateur de réponse d'interface \overleftrightarrow{A} est défini par

$$A(l_3, l'_3) = A_s(l_3, l'_3) + \sum_{m \in M} V_I(l_3, m) G_s(k_{//}; m, l'_3; E) \quad (\text{II.9.10})$$

où

M est le domaine d'interface, $m = 0, 1, L$ et $L+1$

et

les éléments non nuls de l'opérateur de réponse de surface \overleftrightarrow{A}_s sont, en s'aidant des équations (II.9.7 - II.9.9),

$$A_s(l_3, l'_3) = \begin{cases} A_{s1}(l_3, l'_3) & ; & l_3, l'_3 \leq 0 & , \\ A_{s2}(l_3, l'_3) & ; & 1 \leq l_3, l'_3 \leq 1 & , \\ A_{s3}(l_3, l'_3) & ; & l_3, l'_3 \geq L+1 & . \end{cases} \quad (\text{II.9.11})$$

II.9.3 - Fonction de réponse

La fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ du système composite (puits quantique métallique) peut donc être calculée en utilisant l'équation (II.2.20) évaluée sous forme d'éléments de matrice (1)

$$g(l_3, l'_3) = G_s(l_3, l'_3) - \sum_{m, m' \in M} G_s(l_3, m) \Delta^{-1}(m, m') A(m', l'_3) \quad (\text{II.9.12})$$

où maintenant $m, m' = 0, 1, L$ et $L+1$ (domaine d'interface) et $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$ est une matrice 4×4 définie comme suit

$$\Delta(m, m') = \begin{bmatrix} 1+A(00) & A(01) & A(0L) & A(0, L+1) \\ A(10) & 1+A(11) & A(1L) & A(1, L+1) \\ A(L0) & A(L1) & 1+A(LL) & A(L, L+1) \\ A(L+1, 0) & A(L+1, 1) & A(L+1, L) & 1+A(L+1, L+1) \end{bmatrix} . \quad (\text{II.9.13})$$

La seule difficulté qui se pose pour le calcul des éléments matriciels de la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ est d'inverser la matrice 4×4 de $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$.

Le déterminant de la matrice $\overset{\leftrightarrow}{\Delta}$, est

$$\text{Det } \Delta (m, m') = \frac{W_3(k_{//}; E)}{(t_1^2 - 1)(t_2^2 - 1)^2(t_3^2 - 1)} , \quad (\text{II.9.14})$$

où

$$W_3(k_{//}, E) = (1 - \beta_I^2 t_1 t_2 / \beta_1 \beta_2) (1 - \beta_{II}^2 t_2 t_3 / \beta_2 \beta_3) - t_2^{2L+2} [1 - (\beta_I^2 t_1 / t_2) / \beta_1 \beta_2] [1 - (\beta_{II}^2 t_3 / t_2) / \beta_2 \beta_3] \quad (\text{II.9.15})$$

Finalement tous les éléments matriciels de la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ peuvent être calculés. Nous les donnons ci-après

1) A l'intérieur du métal semi-infini 1

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_1} \frac{t_1^{|l_3 - l'_3| + 1}}{t_1^{2L-1}} + \frac{1}{\beta_1} \frac{t_1^{3 - l_3 - l'_3}}{t_1^{2L-1}} \cdot \frac{1}{W_3(k_{//}, E)} \times$$

$$\times \left\{ t_2^{2L+2} - 1 + \frac{\beta_{II}^2}{\beta_3 \beta_2} (1 - t_2^{2L}) t_2 t_3 - \frac{\beta_I^2}{\beta_1 \beta_2} [t_2^{2L-1} + \frac{\beta_{II}^2}{\beta_2 \beta_3} (1 - t_2^{2L-2}) t_2 t_3] \frac{t_2}{t_1} \right\},$$

(II.9.16a)

pour $l_3, l'_3 \leq 0$.

2) Entre le métal semi-infini 1 et le film métallique 2

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{-\beta_I}{\beta_1 \beta_2} \frac{t_1^{1-l_3}}{W_3(k_{//}, E)} \times \left\{ \left(1 - \frac{\beta_{II}^2}{\beta_2 \beta_3} t_2 t_3\right) t_2^{l'_3} - \left(1 - \frac{\beta_{II}^2}{\beta_2 \beta_3} \frac{t_3}{t_2}\right) t_2^{2L+2-l'_3} \right\},$$

(II.9.16b)

pour $l_3 \leq 0$ et $1 \leq l'_3 \leq L$.

(Pour $l'_3 \leq 0$ et $1 \leq l_3 \leq L$, $g(k_{//}; l_3, l'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant les indices l_3 et l'_3 dans le terme de droite de l'équation (II.9.16b)).

3) Entre les deux métaux semi-infinis 1 et 3

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{\beta_I \beta_{II}}{\beta_1 \beta_2 \beta_3} \frac{t_2^{2L-1}}{W_3(k_{//}, E)} t_1^{1-l_3} t_2^L t_3^{l'_3-L}$$

(II.9.16c)

pour $l_3 \leq 0$ et $l'_3 \geq L+1$.

(Pour $l_3 \geq L+1$ et $l'_3 \leq 0$, $g(k_{//}; l_3, l'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant les indices l_3 et l'_3 dans le terme de droite de l'équation (II.9.16c)).

4) A l'intérieur du film métallique 2

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_2} \frac{t_2^{|l_3 - l'_3| + 1}}{t_2^{2L-1}} - \frac{1}{\beta_2} \frac{1}{t_2^{2L-1}} \frac{1}{W_3(k_{//}, E)} \times$$

$$\left\{ \left(1 - \frac{\beta_I^2}{\beta_1 \beta_2} \frac{t_1}{t_2}\right) \left[\left(1 - \frac{\beta_{II}^2}{\beta_2 \beta_3} t_2 t_3\right) t_2^{l_3 + l'_3 + 1} - \left(1 - \frac{\beta_{II}^2}{\beta_2 \beta_3} \frac{t_3}{t_2}\right) t_2^{2L+3+l_3-l'_3} \right] \right.$$

$$\left. + \left(1 - \frac{\beta_{II}^2}{\beta_2 \beta_3} \frac{t_3}{t_2}\right) \left[\left(1 - \frac{\beta_I^2}{\beta_1 \beta_2} t_1 t_2\right) t_2^{2L+3-l_3-l'_3} - \left(1 - \frac{\beta_I^2}{\beta_1 \beta_2} \frac{t_1}{t_2}\right) t_2^{2L+3+l'_3-l_3} \right] \right\}$$

(II.9.16d)

pour $1 \leq l_3, l'_3 \leq L$.

5) Entre le film métallique 2 et le métal semi-infini 3

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{-\beta_{II}}{\beta_2\beta_3} \frac{t_3^{l'_3-L} t_2^{L+1}}{W_3(k_{//}, E)} \left\{ \left(1 - \frac{\beta_1^2}{\beta_1\beta_2} t_1 t_2\right) t_2^{-l_3} - \left(1 - \frac{\beta_1^2}{\beta_1\beta_2} \frac{t_1}{t_2}\right) t_2^{l_3} \right\}, \quad (II.9.16e)$$

pour $1 \leq l_3 \leq L$ et $l'_3 \geq L+1$.

(Pour $l_3 \geq L+1$ et $1 \leq l'_3 \leq L$, $g(k_{//}; l_3; l'_3; E)$ peut être obtenue en interchangeant les indices l_3 et l'_3 dans le terme droite de l'équation (II.9.16e)).

6) A l'intérieur du métal semi-infini 3

$$g(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{\beta_3} \frac{t_3^{|l_3-l'_3|+1}}{t_3^2-1} + \frac{1}{\beta_3} \frac{t_3^{l_3+l'_3+1-2L}}{t_3^2-1} \frac{1}{W_3(k_{//}, E)} \times$$

$$\times \left\{ t_2^{2L+2-l_3} + \frac{\beta_1^2}{\beta_1\beta_2} (1-t_2^{2L}) t_1 t_2 - \frac{\beta_1^2}{\beta_2\beta_3} \left[t_2^{2L-l_3} + \frac{\beta_1^2}{\beta_1\beta_2} (1-t_2^{2L-2}) t_1 t_2 \right] \frac{t_2}{t_3} \right\}, \quad (II.9.16f)$$

pour $l_3, l'_3 \geq L+1$.

Remarque.

Tous les éléments de matrice de la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ trouvés aux paragraphes II.5, II.6, II.7 et II.8 peuvent se déduire des éléments matriciels de la fonction de réponse du puits quantique métallique.

* Les éléments matriciels de la fonction de réponse de système composite formé par L couches atomiques de métal 2 adsorbées sur le métal semi-infini 1 sont facilement obtenus en mettant $\beta_{II} = 0$ dans les équations (II.9.16a), (II.9.16b) et (II.9.16d).

* Les éléments matriciels de la fonction de réponse pour le système formé par le métal semi-infini 1, situé en $l_3 \leq 0$, et l'autre métal semi-infini 2, situé en $l_3 \geq 1$ sont donnés par les équations (II.9.16a) et (II.9.16b) dans lesquelles on met $\beta_{II} = 0, t_2^{2L} = 0$ et $L \rightarrow \infty$.

* La fonction de réponse obtenue précédemment (8 et 13) pour une lame mince métallique 2, située en $1 \leq l_3 \leq L$, avec surface libre est donnée par l'équation (II.9.16d) dans laquelle on met $\beta_I = \beta_{II} = 0$.

* La fonction de réponse obtenue précédemment (5) pour le métal semi-infini 1, située en $l_3 \leq 0$, est donnée par l'équation (II.9.16a), dans laquelle on met $\beta_I = \beta_{II} = t_2^{2L} = 0$.

II.9.4 - Alignement des niveaux de Fermi

Toutes les expressions données précédemment pour le puits quantique métallique (paragraphe II.9.3) sont fonction des paramètres E_i (Equation II.4.8). Quand les trois métaux différents sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi E_F doivent être alignés. Ceci implique de translater les origines de E_i prises précédemment dans chaque métal et donc de calculer $E_F - E_i$. Ce calcul nécessite la connaissance des densités d'états de chaque métal.

Z_i est défini comme étant le nombre d'électrons divisé par 10, on obtient la position de l'énergie de Fermi E_F avec l'approximation suivante (paragraphe II.8.3)

$$E_i - E_F = \sqrt{72} \left(\frac{1}{2} - Z_i \right) \beta_i \quad 0,1 \leq Z_i \leq 0,9 \quad (\text{II.9.17a})$$

$$E_i - E_F = 12 \left(\frac{1}{2} - Z_i \right) \beta_i \quad Z_i = 0 \text{ ou } 1 \quad (\text{II.9.17b})$$

On prendra l'origine des énergies en E_F . Aussi les équations ci-dessus permettent de calculer E_i pour Z_i donnés.

II.9.5 - Etats électroniques localisés

Le calcul des fonctions de réponse pour le système composite (puits quantique métallique) décrit ici nous permet d'étudier l'apparition des états électroniques localisés dans la lame mince métallique déposée entre deux métaux semi-infinis. Ces nouveaux états électroniques localisés sont donnés par les nouveaux pôles de la fonction de réponse [(1) et (14)], qui sont les valeurs de $E(k_{//})$ pour lesquelles $W_3(k_{//}, E)$ est nul en dehors des bandes de volume des métaux 1 et 3 et à l'exception des extrémités de la bande de volume du métal 2 (donné par $t_2 = \pm 1$) qui ne sont pas des nouveaux pôles car pour ces deux valeurs les numérateurs des fonctions de réponse s'annulent aussi.

En résumé, les états électroniques localisés à l'intérieur du puits quantique métallique sont donnés par

$$W_3(k_{//}, E) = 0 \quad , \text{ avec } t_2 \neq \pm 1 \quad (\text{II.9.18})$$

où $W_3(k_{//}, E)$ est donné par l'équation (II.9.15)

Une autre expression pour l'étude de ces états électroniques localisés peut être obtenue en définissant une nouvelle variable q_2 par

$$t_2 = e^{q_2} \quad . \quad (II.9.19)$$

Ensuite le résultat de l'équation (II.9.15) devient

$$\frac{1}{\beta_2} \left(\frac{\beta_1^2}{\beta_1} t_1 + \frac{\beta_2^2}{\beta_3} t_3 \right) \text{sh } q_2 L - \text{sh } q_2 (L+1) - \frac{\beta_1^2 \beta_2^2}{\beta_1 \beta_2^2 \beta_3} t_1 t_3 \text{sh } q_2 (L-1) = 0 \quad , \quad (II.9.20)$$

avec $q_2 \neq 0$ et $q_2 \neq i\pi$.

Quand les deux métaux 1 et 3 sont identiques, les états électroniques localisés sont donnés par

$$\text{th} \left(\frac{q_2}{2} L \right) \cdot \text{th} \left(\frac{q_2}{2} \right) = \frac{\beta_1^2 t_1 - \beta_1 \beta_2}{\beta_1^2 t_1 + \beta_1 \beta_2} \quad (II.9.21a)$$

et

$$\text{coth} \left(\frac{q_2}{2} L \right) \cdot \text{th} \left(\frac{q_2}{2} \right) = \frac{\beta_1^2 t_1 - \beta_1 \beta_2}{\beta_1^2 t_1 + \beta_1 \beta_2} \quad (II.9.21b)$$

avec $q_2 \neq 0$ et $q_2 \neq i\pi$.

Notons que les expressions (II.9.18 - II.9.21) sont soit purement réelle, soit purement imaginaire en dehors des bandes de volume des métaux 1 et 3.

La simplicité de ces résultats nous permet d'obtenir facilement à l'aide d'un calcul numérique simple une appréciation qualitative pour l'existence des états électroniques localisés pour n'importe quelle combinaison des métaux de transition. Aussi on va seulement illustrer ici ces résultats analytiques généraux par des courbes. A l'intérieur de la zone de Brillouin à deux dimensions (figure II.11).

La figure II.12 montre le modèle de trois états électroniques localisés dus à trois couches d'Argent "Ag" ($Z_2 = 1$) insérées entre le Chrome "Cr" ($Z_1 = 0,5$) et le Tungstène "W" ($Z_3 = 0,5$). Les aires avec respectivement des lignes complètes et des lignes partielles représentant les bandes de volume de Cr et de W.

La figure II.13 montre des résultats similaires mais maintenant pour trois couches de Molybdène "Mo" ($Z_2 = 0,5$) insérées entre le Cuivre "Cu" ($Z_1 = 1$) et l'Or "Au" ($Z_3 = 1$). Les aires avec respectivement des lignes complètes et des lignes partielles représentent les bandes de volume de Cu et de Au.

Le choix des métaux à bandes pleines et à bandes à moitié pleines est effectué parce qu'on sait (5) que les résultats sont parfaitement self-consistants dans ces cas.

Les points dans la figure 11 montrent en fonction de Z_2 , pour $k_1 = k_2 = 0$, les positions des états électroniques localisés dus à trois couches atomiques du métal 4d insérées entre d'autres métaux 4d pour $Z_1 = Z_3 = 1$ (figure II.14a), $Z_1 = Z_3 = 0,5$ (figure II.14b), et $Z_1 = Z_3 = 0, 1$ (figure II.14c).

Les aires hachurées dans les figures II.14a, II.14b et II.14c donnent aussi les bandes de volume pour les différents métaux semi-infinis qu'on a étudié dans ces trois cas.

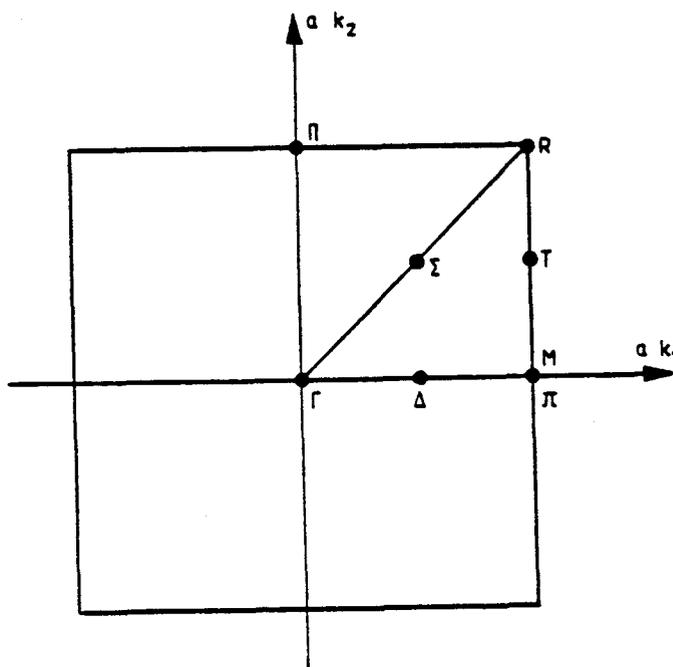


Figure II.11 :

Zone de Brillouin bi-dimensionnelle associée aux interfaces

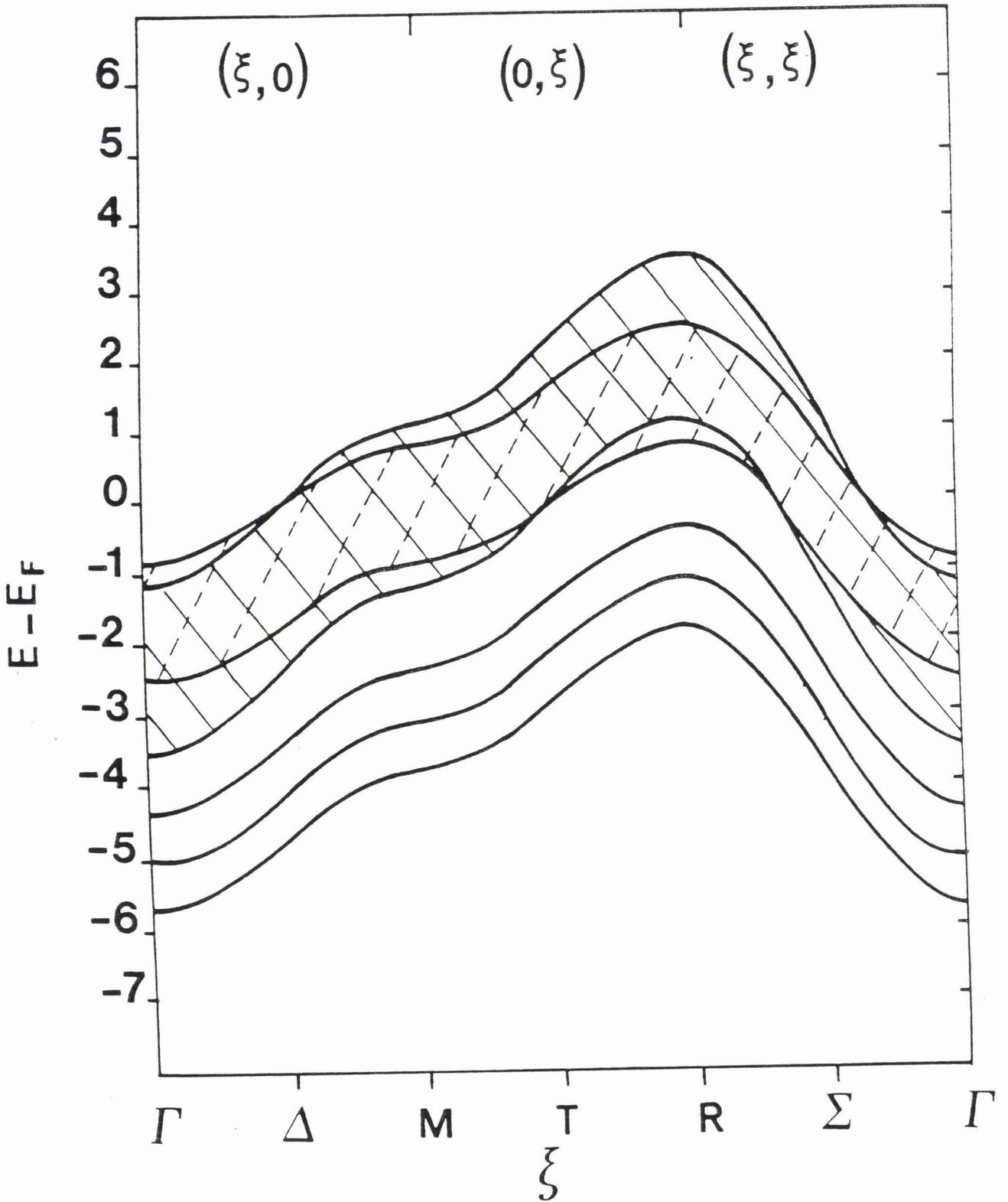


Figure II.12 :

Dispersion à l'intérieur de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle de trois états électroniques localisé dus à trois couches d'Ag ($Z_2 = 1$)

déposées entre Cr ($Z_1 = 0,5$) et W ($Z_3 = 0,5$)

▨ : représentation de la bande de volume de Cr

▩ : représentation de la bande de volume de W.

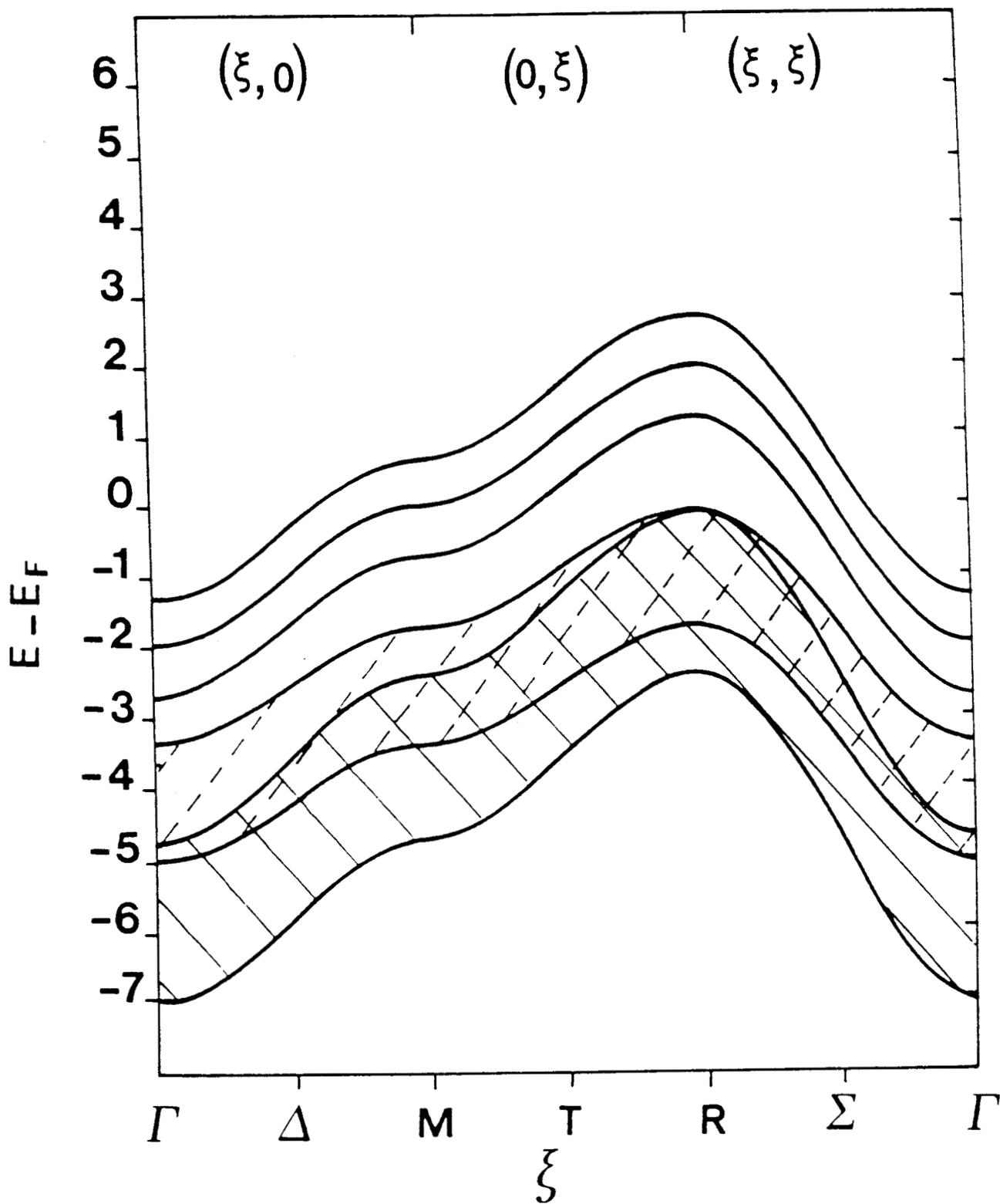


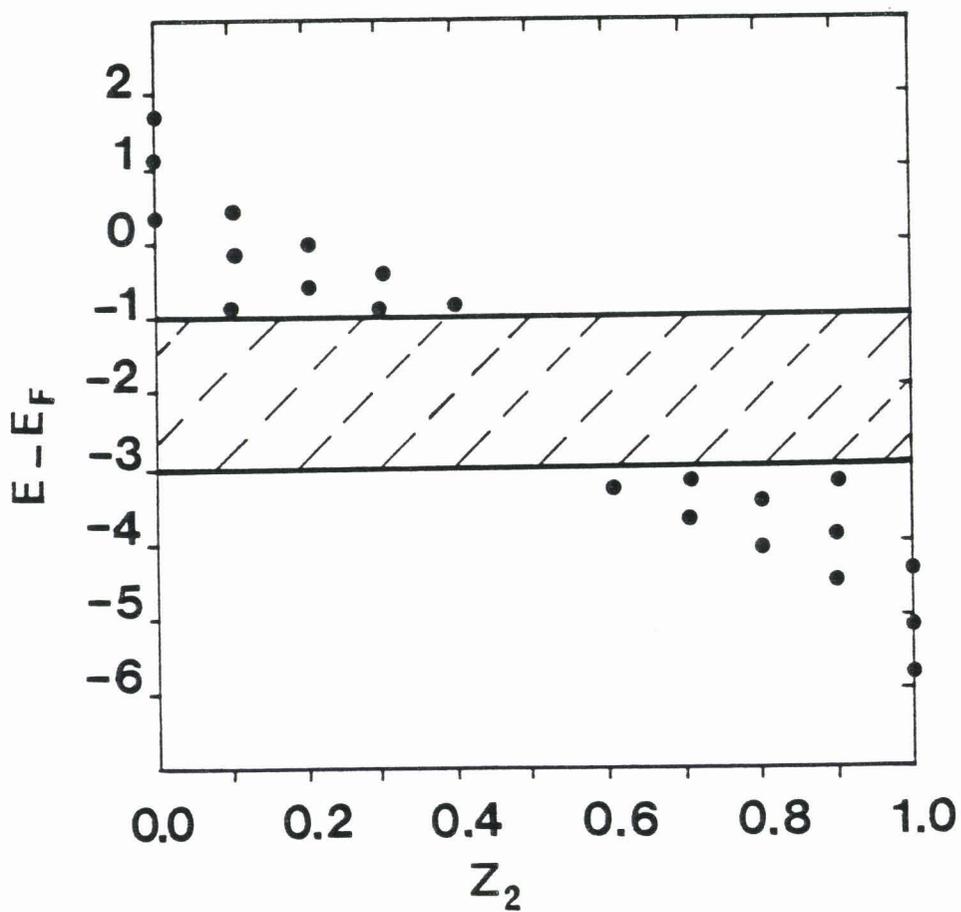
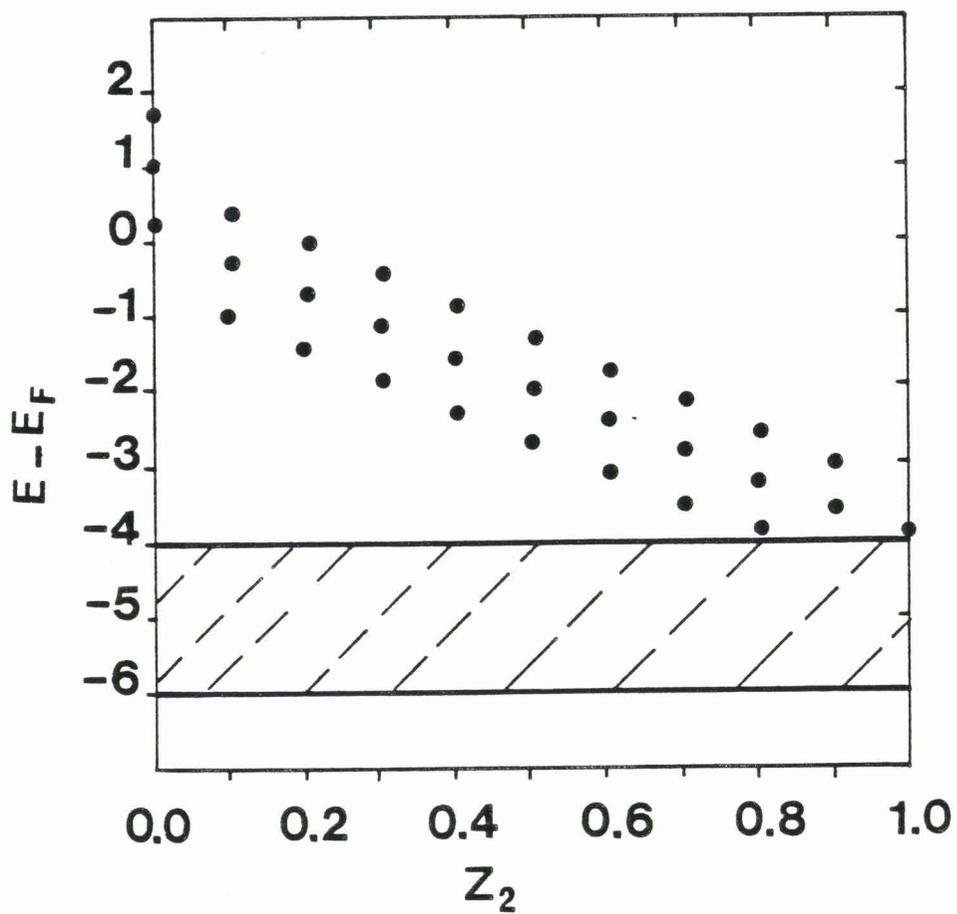
Figure II.13 :

Dispersion à l'intérieur de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle de trois états électroniques localisés dus à trois couches de Mo ($Z_2 = 0,5$)

déposées entre Cu ($Z_1 = 1$) et Au ($Z_3 = 1$)

▨ : représentation de la bande de volume de Cu

▩ : représentation de la bande de volume de Au.



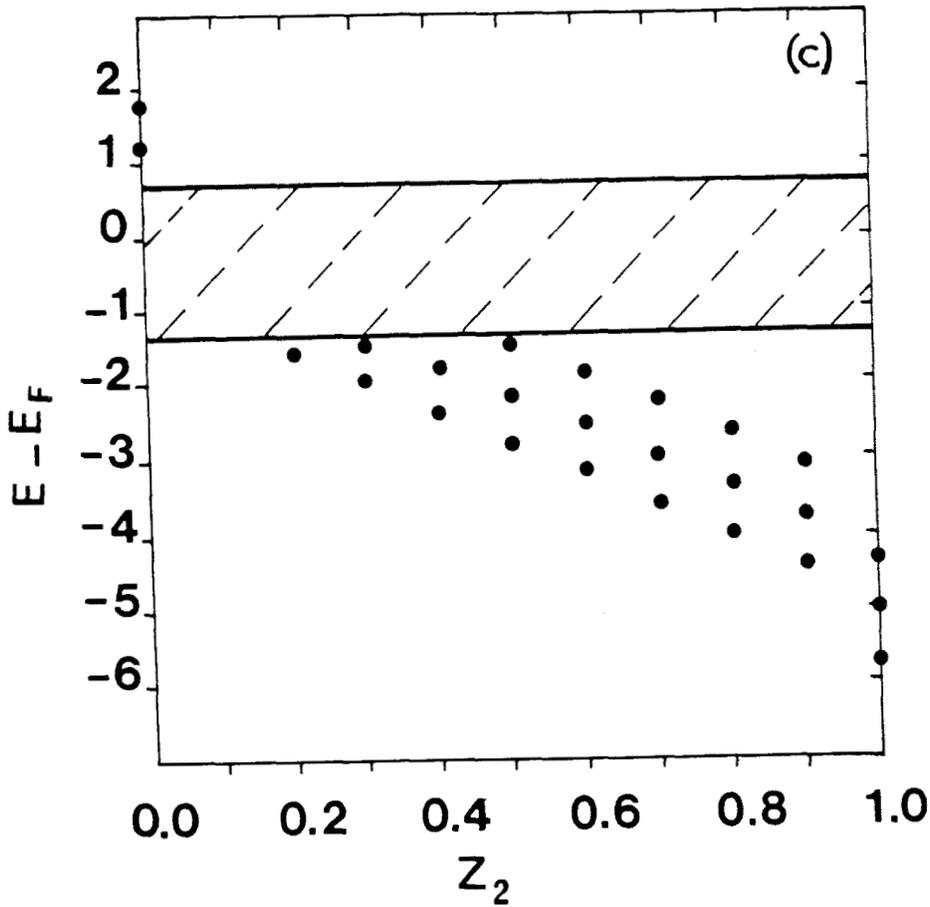


Figure II.14 :

Les positions (•) des états localisés dus à une lame mince de trois couches atomiques d'un métal déposé à l'intérieur d'un autre métal 4d. Ces états localisés représentés sur cette figure correspondent au centre de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle et sont donnés en fonction du taux d'occupation Z_2 de la lame mince métallique 4d pour (a) $Z_1 = Z_3 = 1$, (b) $Z_1 = Z_3 = 0,5$ et (c) $Z_1 = Z_3 = 0$. La bande de volume du substrat est représentée par la zone hachurée.

Des résultats semblables ont été aussi calculés pour des films métalliques adsorbés (paragraphe II.8). La position des états électroniques localisés fut trouvée la même que pour le puits quantique métallique avec précision de quelques pour cent. Ce résultat est raisonnable dans l'approximation des liaisons fortes. La condition aux limites sur l'extrémité de la lame mince métallique n'influe pas beaucoup sur la position des états électroniques localisés à l'intérieur de cette lame. Bien sûr, les cinq bandes d des métaux de transitions réels sont plus compliquées et des calculs plus réalistes restent à faire pour chaque cas spécifique.

Cependant notre modèle très simple donne facilement les principales propriétés qualitatives qu'on peut espérer et peut se révéler utile au moins pour le choix des métaux en dehors desquels on voudra former (contruire) un puits quantique métallique avec les états électroniques localisés à l'intérieur de la lame mince métallique.

Notons finalement une ressemblance mathématique de cette étude avec celles qui ont été faites pour les phonons (15) et les magnons (16).

II.9.6 - Vecteurs propres

Pour qu'on puisse déterminer le vecteur propre correspondant au puits quantique métallique, on doit à nouveau utiliser l'équation (II.3.5). L'espace d'interface M est formé ici par quatre sites $l_3 = 0, 1, L$ et $L+1$. Ainsi, on obtient facilement l'opérateur de réponse d'interface $\overset{\leftrightarrow}{A}$ (MD).

Pour $l_3 \leq 0$

$$\overset{\leftrightarrow}{A}(\text{MD}) = \begin{bmatrix} -\frac{t_1^{2-l_3}}{t_1^2 - 1} \\ \frac{\beta_I}{\beta_1} \frac{t_1^{1-l_3}}{t_1^2 - 1} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{II.9.22a})$$

pour $1 \leq l_3 \leq L$

$$\overleftrightarrow{A}(\text{MD}) = \begin{bmatrix} \frac{\beta_{\text{I}}}{\beta_2} \frac{t_2^{l_3}}{t_2^2 - 1} \\ - \frac{t_2^{l_3+1}}{t_2^2 - 1} \\ - \frac{t_2^{L+2-l_3}}{t_2^2 - 1} \\ \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_2} \frac{t_2^{L+1-l_3}}{t_2^2 - 1} \end{bmatrix} \quad (\text{II.9.22b})$$

et pour $l_3 \geq L+1$

$$\overleftrightarrow{A}(\text{MD}) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\beta_{\text{II}}}{\beta_3} \frac{t_3^{l_3-L}}{t_3^2 - 1} \\ - \frac{t_3^{l_3+1-L}}{t_3^2 - 1} \end{bmatrix} \quad (\text{II.9.22c})$$

A partir du zéro du déterminant de la matrice $\overleftrightarrow{\Delta}(\text{MM}) = \overleftrightarrow{I}(\text{MM}) + \overleftrightarrow{A}(\text{MM})$ (matrice carrée 4x4) on obtient l'équation donnant les états électroniques localisés à l'intérieur de la lame mince métallique (puits quantique métallique). Soit (voir paragraphe II.9.5)

$$\frac{1}{\beta_2} \left(\frac{\beta_{\text{I}}^2}{\beta_1} t_1 + \frac{\beta_{\text{II}}^2}{\beta_3} t_3 \right) \text{sh } q_2 L - \text{sh } q_2 (L+1) - \frac{\beta_{\text{I}}^2 \beta_{\text{II}}^2}{\beta_1 \beta_2^2 \beta_3} t_1 t_3 \text{sh } q_2 (L-1) = 0 \quad (\text{II.9.23})$$

avec $q_2 \neq 0$ et $q_2 \neq i\pi$.

Les vecteurs propres correspondant à ces états électroniques localisés sont alors obtenus à partir de l'équation (II.3.8). Utilisons comme vecteur propre de référence

$$\langle U(M) | = [1, 0, 0, 0] \quad , \quad (II.9.24a)$$

ou

$$\langle U(M) | = [0, t_2, t_2^L, 0] \quad , \quad (II.9.24b)$$

ou

$$\langle U(M) | = [0, t_2^{-1}, t_2^{-L}, 0] \quad , \quad (II.9.24c)$$

ou

$$\langle U(M) | = [0, 0, 0, t_3^{-L-1}] \quad , \quad (II.9.24d)$$

Comme il est expliqué dans la référence (9), tous ces vecteurs propres de référence fournissent la même solution pour les vecteurs propres non-normalisés correspondant aux modes localisés donnés par l'équation (II.9.23), c'est-à-dire :

$$u(l_3) = \begin{cases} \frac{\beta_I}{\beta_1} \text{sh } q_2 e^{q_1(1-l_3)} & , l_3 \leq 0 \\ \frac{\beta_I^2}{\beta_1 \beta_2} t_1 \text{sh } q_2 (l_3-1) - \text{sh } q_2 l_3 & , 1 \leq l_3 \leq L \\ \frac{\beta_{II}}{\beta_3} \left[\frac{\beta_I}{\beta_1} t_1 \text{sh } q_2(L-1) - \text{sh } q_2 L \right] \cdot e^{q_3(l_3-L)} & , l_3 \geq L+1 \end{cases} \quad (II.9.25)$$

Nous avons aussi calculé les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres qui se trouvent à l'intérieur des bandes de volume des deux métaux semi-infinis (i=1 et 3). Dans ce cas, on a pour la valeur propre E plusieurs vecteurs propres possibles correspondant respectivement à :

1) L'onde plane $U(l_3) = t_1^{l_3}$ venant de $l_3 = -\infty$, et donnant lieu à une onde réfléchie et à une onde transmise dans la lame mince métallique.

2) L'onde plane $U(l_3) = t_2^{l_3}$ induite dans la lame mince métallique, diffusée en premier lieu par l'interface avec le métal semi-infini 3 et ensuite par l'interface avec le métal semi-infini 1.

3) L'onde plane $U(l_3) = t_2^{-l_3}$ induite dans la lame mince métallique, diffusée en premier lieu par l'interface avec le métal semi-infini 1 et ensuite par l'interface avec le métal semi-infini 3.

4) L'onde plane $U(l_3) = t_3^{-l_3}$ venant de $l_3 = +\infty$, et donnant lieu à une onde réfléchie et à une onde transmise dans la lame mince métallique.

5) Toute superposition linéaire des vecteurs propres obtenus par les quatre cas précédents.

Remarque : Les expressions analytiques de ces vecteurs propres ne sont pas données ici.

II.10 - CAS PARTICULIER DE Puits QUANTIQUE METALLIQUE

Le système composite considéré ici est un puits quantique métallique symétrique, c'est-à-dire formé de deux métaux semi-infinis identiques $i=1$, situés en $l_3 \leq 0$ et en $l_3 \geq L+1$, séparés par une lame mince métallique $i=2$, $1 \leq l_3 \leq L$.

La fonction de réponse de ce système composite est facilement obtenue juste en posant $t_1 = t_3$, $\beta_1 = \beta_3$ et $\beta_I = \beta_{II}$ dans les équations (II.9.15) et (II.9.16).

Les états électroniques localisés à l'intérieur du puits quantique métallique sont donnés par les nouveaux pôles de la fonction de réponse, c'est-à-dire par

$$\text{th} \frac{q_2 L}{2} \cdot \text{th} \frac{q_2}{2} = \frac{\beta_I^2 t_1 - \beta_1 \beta_2}{\beta_I^2 t_1 + \beta_1 \beta_2} \quad (\text{II.10.1a})$$

et

$$\text{coth} \frac{q_2 L}{2} \cdot \text{th} \frac{q_2}{2} = \frac{\beta_I^2 t_1 - \beta_1 \beta_2}{\beta_I^2 t_1 + \beta_1 \beta_2} \quad (\text{II.10.1b})$$

avec $q_2 \neq 0, i\pi$.

Les valeurs $q_2 = 0$ et $i\pi$ ne donnent pas de nouveaux pôles car le numérateur de la fonction de réponse s'annule aussi dans ce cas.

Pour un nombre de plans atomiques bien défini de la lame mince métallique, la séparation en énergie entre les états localisés à l'intérieur du puits

quantique métallique symétrique et les états localisés dans la lame métallique adsorbée sur un métal semi-infini (paragraphe II.8) a été trouvée très faible (figures II.8 et II.9).

La détermination des vecteurs propres correspondant à cet exemple se fait en appliquant à nouveau l'équation (II.3.5). Pour avoir la matrice $\overset{\leftrightarrow}{A}$ (MD), il suffit de mettre $t_1 = t_3$, $\beta_I = \beta_{II}$ et $\beta_1 = \beta_3$ dans l'équation (II.9.22).

Et les vecteurs propres correspondant aux états électroniques localisés sont obtenus à partir de l'équation (II.3.8).

Utilisons comme vecteur propre de référence

$$\text{ou} \quad \langle U(M) | = [1, 0, 0, 0] \quad (II.10.2a)$$

$$\text{ou} \quad \langle U(M) | = [0, t_2, t_2^L, 0] \quad (II.10.2b)$$

$$\text{ou} \quad \langle U(M) | = [0, t_2^{-1}, t_2^{-L}, 0] \quad (II.10.2c)$$

$$\text{ou} \quad \langle U(M) | = [0, 0, 0, t_1^{-(L+1)}] \quad (II.10.2d)$$

Tous ces vecteurs propres du système de référence formés fournissent la même solution pour les vecteurs propres non-normalisés. Il y a ceux qui correspondent aux modes localisés symétriques donnés par l'équation (II.10.1a), c'est-à-dire

$$u(l_3) = \begin{cases} \frac{\beta_I}{\beta_1} \text{ch } q_2 \left(\frac{L-1}{2}\right) e^{q_1(1-l_3)} & , l_3 \leq 0 \\ \text{ch } q_2 \left(l_3 - \frac{L+1}{2}\right) & , 1 \leq l_3 \leq L \\ \frac{\beta_I}{\beta_1} \text{ch } q_2 \left(\frac{L-1}{2}\right) e^{q_1(l_3-L)} & , l_3 \geq L+1 \end{cases} \quad (II.10.3a)$$

et ceux correspondant aux modes localisés anti-symétriques donnés par l'équation (II.10.1b), c'est-à-dire

$$u(l_3) = \begin{cases} -\frac{\beta_I}{\beta_1} \text{sh } q_2 \left(\frac{L-1}{2}\right) e^{q_1(1-l_3)} & , l_3 \leq 0 \\ \text{sh } q_2 \left(l_3 - \frac{L+1}{2}\right) & , 1 \leq l_3 \leq L \\ \frac{\beta_I}{\beta_1} \text{sh } q_2 \left(\frac{L-1}{2}\right) e^{q_1(l_3-L)} & , l_3 \geq L+1 \end{cases} \quad (II.10.3b)$$

CHAPITRE III

SYSTEMES COMPOSITES CONTINUS

III.1 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés électroniques des métaux nobles en utilisant la théorie de réponse d'interfaces des systèmes composites continus (2).

En général, dans la littérature scientifique, on appelle métaux nobles les métaux décrits aussi bien dans l'approximation de la masse effective que dans l'approximation des liaisons fortes ; par exemple l'Argent.

Ce qui va suivre s'applique aussi aux métaux généralement appelés simples par exemple l'Aluminium.

Un des intérêts de ce travail est de comparer la description discrète en approximation des liaisons fortes à la description continue en approximation de la masse effective pour quelques exemples de métaux nobles.

L'originalité dans ce chapitre réside essentiellement dans la détermination analytique de la fonction de réponse associée à un puits quantique métallique (lame mince d'un métal noble insérée entre deux autres métaux nobles) en utilisant le modèle simple de la masse effective de l'électron. Toutes les propriétés électroniques d'un tel système peuvent alors être calculées grâce à cette fonction de réponse (2).

Pour aboutir aux résultats escomptés, nous donnons, dans un premier lieu, un bref rappel de la théorie générale de réponse d'interface des systèmes composites continus puis nous décrivons le modèle de la masse effective de l'électron. Enfin nous nous intéresserons aux états électroniques localisés à l'intérieur du puits quantique métallique dont nous calculerons la fonction de réponse.

III.2 - FONCTION DE REPOSE D'UN SYSTEME COMPOSITE CONTINU

Cette théorie générale des systèmes composites continus peut bien entendu être appliquée aux problèmes liés à une seule ou à deux interfaces planes ainsi qu'aux super-réseaux. Ces résultats sont dans ces cas équivalents à ceux d'une autre théorie (17) qui étudie ces systèmes lamellaires à l'aide d'opérateurs de réflexion et

de transmission par ces interfaces planes. L'équivalence des résultats de ces deux approches pour ces systèmes composites lamellaires a été montrée récemment (18).

a) Quelques équations utiles pour le passage aux systèmes composites continus

La théorie de réponse d'interface pour des systèmes continus (2) a été établie à partir de la théorie pour les systèmes discrets. Nous rappelons brièvement ici les équations nécessaires pour cette démarche.

Dans le cas des systèmes composites continus l'opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I est nul (2). L'équation (II.2.15) donne quelque soit i,

$$\overleftrightarrow{g}_s(D_i D_i) + \overleftrightarrow{g}_s(D_i M_i) \overleftrightarrow{A}_s(M_i D_i) = \overleftrightarrow{G}(D_i D_i) \quad , \quad \text{dans } D_i. \quad (\text{III.2.1})$$

Cette équation permet de calculer la fonction de réponse $\overleftrightarrow{g}_s(D_i D_i)$ de tous les sous systèmes indépendants avec surfaces libres. L'équation (III.2.1) permet ainsi de calculer les éléments de $\overleftrightarrow{g}_{si}$ dans le domaine M_i de surface

$$\overleftrightarrow{g}_s(M_i M_i) + \overleftrightarrow{g}_s(M_i M_i) \overleftrightarrow{A}_s(M_i M_i) = \overleftrightarrow{G}(M_i M_i) \quad , \quad \text{dans } M_i. \quad (\text{III.2.2})$$

Rappelons que $\overleftrightarrow{g}_s(D_i D_i)$ est définie comme une matrice dont les éléments sont pris entre deux points \vec{x} et \vec{x}' appartenant à l'espace discret D_i . Alors l'équation (III.2.1) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\overleftrightarrow{g}_{si}(\vec{x}, \vec{x}') + \sum_{\vec{x}''} \overleftrightarrow{g}_{si}(\vec{x}, \vec{x}'') \overleftrightarrow{A}_{si}(\vec{x}'', \vec{x}') = \overleftrightarrow{G}_i(\vec{x}, \vec{x}') \\ \{\vec{x}, \vec{x}'\} \in D_i \quad \text{et} \quad \vec{x}'' \in M_i \quad . \quad (\text{III.2.3})$$

En multipliant l'équation (III.2.2) à gauche par $\overleftrightarrow{G}^{-1}(M_i M_i)$ et à droite par $\overleftrightarrow{G}^{-1}(M_i M_i)$, on obtient :

$$[\overleftrightarrow{I} + \overleftrightarrow{A}_s(M_i M_i)] \overleftrightarrow{G}^{-1}(M_i M_i) = \overleftrightarrow{g}_s^{-1}(M_i M_i) \quad , \quad \text{dans } M_i. \quad (\text{III.2.4})$$

A l'aide des équations (II.2.13), (II.2.15), (III.2.1) et (III.2.4), on obtient pour n'importe quel système composite

$$\overset{\leftrightarrow}{g}^{-1}(MM) = \overset{\leftrightarrow}{g}_s^{-1}(MM) + \overset{\leftrightarrow}{V}_I, \text{ dans } M \quad (\text{III.2.5})$$

où $\overset{\leftrightarrow}{g}_s^{-1}(MM)$ est la matrice formée des blocs diagonaux des $\overset{\leftrightarrow}{g}_s^{-1}(M_i M_i)$, $1 \leq i \leq N$ définis par les équations (III.2.3) et (III.2.4).

b) Systemes composites continus

Dans les résultats du paragraphe II.2, tous les opérateurs sont des matrices dont les éléments sont pris entre deux points $\{\vec{x}, \vec{x}'\}$ de l'espace discret. Maintenant dans la théorie de réponse d'interface d'un système composite continu \vec{x} et \vec{x}' sont des variables continues.

L'opérateur $\overset{\leftrightarrow}{H}_{oi}(\vec{x}, \vec{x}')$ correspondant à un système discret infini i est remplacé dans la théorie continue par $\delta(\vec{x} - \vec{x}') \overset{\leftrightarrow}{H}_{oi}(\vec{x})$ où $\delta(\vec{x} - \vec{x}')$ est la fonction de Dirac et $\overset{\leftrightarrow}{H}_{oi}(\vec{x})$ est en général un opérateur différentiel. Ainsi, la version continue de l'équation (II.2.1) est

$$\overset{\leftrightarrow}{H}_{oi}(\vec{x}) \cdot \overset{\leftrightarrow}{G}_{oi}(\vec{x}, \vec{x}') = \overset{\leftrightarrow}{I} \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad (\text{III.2.6})$$

où

$$\{\vec{x}, \vec{x}'\} \in D_\infty$$

et

la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{G}_{oi}(\vec{x}, \vec{x}')$ est fonction des deux variables continues \vec{x} et \vec{x}' .

De la même manière, on obtient la fonction de réponse d'un système composite avec surfaces libres dans la théorie continue à partir de l'équation (II.2.7), soit

$$\overset{\leftrightarrow}{h}_{si}(\vec{x}) \overset{\leftrightarrow}{g}_{si}(\vec{x}, \vec{x}') = \overset{\leftrightarrow}{I} \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad (\text{III.2.7})$$

où

$$\{\vec{x}, \vec{x}'\} \in D_i, \quad 1 \leq i \leq N.$$

L'opérateur de clivage $\overset{\leftrightarrow}{V}_{oi}(\vec{x}, \vec{x}')$ défini par l'équation (II.2.2) dans la théorie discrète sous forme d'une matrice de blocs diagonaux est remplacé dans la théorie continue par $\delta(\vec{x}' - \vec{x}) \overset{\leftrightarrow}{V}_{oi}(\vec{x})$ où $\overset{\leftrightarrow}{V}_{oi}(\vec{x})$ est en général un opérateur différentiel et $\vec{x}' \in M_i, \vec{x} \in D_i$.

Les considérations ci-dessus permettent d'écrire directement l'opérateur \overleftrightarrow{h}_s dans la théorie continue

$$\overleftrightarrow{\delta}(\vec{x} - \vec{x}') \overleftrightarrow{h}_{si}(\vec{x}) = \overleftrightarrow{\delta}(\vec{x} - \vec{x}') \overleftrightarrow{H}_{oi}(\vec{x}) + \overleftrightarrow{\delta}(\vec{x} - \vec{x}'') \overleftrightarrow{V}_{oi}(\vec{x}) \quad (\text{III.2.8})$$

où

$$\{\vec{x}', \vec{x}\} \in D_i \text{ et } \vec{x}'' \in M_i .$$

L'opérateur réponse de surface $\overleftrightarrow{A}_{si}$ définie pour le système discret (élément de matrice dans D_i de l'opérateur $\overleftrightarrow{A}_{oi}$ défini par l'équation (II.2.5)) devient dans la théorie continue

$$\overleftrightarrow{A}_{si}(\vec{x}, \vec{x}') = \overleftrightarrow{V}_{oi}(\vec{x}'') \cdot \overleftrightarrow{G}_{oi}(\vec{x}'', \vec{x}') \Bigg|_{\vec{x}'' = \vec{x}} \quad (\text{III.2.10})$$

où $\{\vec{x}', \vec{x}''\} \in D_i$ et $\vec{x} \in M_i$

Il est maintenant clair que l'équation (III.2.3) de la théorie discrète de réponse d'interface devient dans la théorie continue de réponse d'interface une équation intégrale dans la surface M_i , soit

$$\overleftrightarrow{g}_{si}(\vec{x}, \vec{x}') + \int d\vec{x}'' \overleftrightarrow{g}_{si}(\vec{x}, \vec{x}'') \overleftrightarrow{A}_{si}(\vec{x}'', \vec{x}') = \overleftrightarrow{G}_{oi}(\vec{x}, \vec{x}') ,$$

$$\{\vec{x}, \vec{x}'\} \in D_i \text{ et } \vec{x}'' \in M_i . \quad (\text{III.2.10})$$

Donc la fonction de réponse de volume $\overleftrightarrow{G}_{oi}(\vec{x}, \vec{x}')$ est déterminée par l'équation (III.2.6), et l'équation intégrale (III.2.10) permet de calculer la fonction de réponse de surface $\overleftrightarrow{g}_{si}$. Naturellement la solution de cette équation intégrale (III.2.10) est obtenue en général par des méthodes numériques. Alors on montre facilement (1) et (2) que

$$\overleftrightarrow{g}_{si}^{-1}(M_i M_i) = \overleftrightarrow{\Delta}(M_i M_i) \overleftrightarrow{G}_{oi}^{-1}(M_i M_i) , \quad (\text{III.2.11})$$

où

$$\overleftrightarrow{\Delta}(M_i M_i) = \overleftrightarrow{I}(M_i M_i) + \overleftrightarrow{A}_{si}(M_i M_i) . \quad (\text{III.2.12})$$

Dans la théorie des systèmes continus, l'opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I est nul
 (2). Pour passer des équations des systèmes discrets à celles des systèmes continus, on peut donc écrire, à l'aide de l'équation (III.2.5)

$$\overleftrightarrow{g}^{-1}(MM) = \overleftrightarrow{g}_s^{-1}(MM) \quad , \quad \text{dans } M . \quad (\text{III.2.13})$$

Alors $\overleftrightarrow{g}^{-1}(MM)$ peut être construit seulement par une superposition des différents $\overleftrightarrow{g}_{si}(M_{ij}M_{ij'})$.

$$\overleftrightarrow{g}^{-1}(M_{ij}, M_{i'j'}) = \overleftrightarrow{0} \quad , \quad M_{i'j'} \notin M_i \quad , \quad (\text{III.2.14a})$$

$$\overleftrightarrow{g}^{-1}(M_{ij}, M_{ij'}) = \overleftrightarrow{g}_{si}^{-1}(M_{ij}M_{ij'}) \quad , \quad j \neq j' \quad , \quad (\text{III.2.14b})$$

$$\overleftrightarrow{g}^{-1}(M_{ij}M_{ij}) = \sum_{i'} \overleftrightarrow{g}_{si'}^{-1}(M_{i'j'}M_{i'j'}) \quad , \quad M_{i'j'} \equiv M_{ij} \quad . \quad (\text{III.2.14c})$$

c) Matrice de diffusion pour un système composite

Que le système composite considéré soit discret ou continu, la matrice de diffusion $\overleftrightarrow{T}(MM)$ peut être définie par la relation suivante

$$\overleftrightarrow{g}(DD) = \overleftrightarrow{G}(DD) + \overleftrightarrow{G}(DM) \overleftrightarrow{T}(MM) \overleftrightarrow{G}(MD) \quad . \quad (\text{III.2.15})$$

En effet il est toujours possible de discrétiser un système continu en prenant un nombre fini de points dans l'espace continu. La fonction de réponse $\overleftrightarrow{g}(x, x')$ peut alors être écrite sous la forme matricielle $\overleftrightarrow{g}(DD)$.

Une forme particulière de l'équation (III.2.15) est

$$\overleftrightarrow{g}(MM) = \overleftrightarrow{G}(MM) + \overleftrightarrow{G}(MM) \overleftrightarrow{T}(MM) \overleftrightarrow{G}(MM) \quad . \quad (\text{III.2.16})$$

En multipliant cette équation à droite et à gauche par $\overleftrightarrow{G}^{-1}(MM)$, on obtient

$$\overleftrightarrow{T}(MM) = \overleftrightarrow{G}^{-1}(MM) \left[\overleftrightarrow{g}(MM) - \overleftrightarrow{G}(MM) \right] \overleftrightarrow{G}^{-1}(MM) \quad , \quad (\text{III.2.17})$$

qui lorsqu'on la substitue dans l'équation (III.2.15) donne

$$\overset{\leftrightarrow}{g}(DD) = \overset{\leftrightarrow}{G}(DD) + \overset{\leftrightarrow}{G}(DM) \overset{\leftrightarrow}{G}^{-1}(MM) [\overset{\leftrightarrow}{g}(MM) - \overset{\leftrightarrow}{G}(MM)] \times \overset{\leftrightarrow}{G}^{-1}(MM) \overset{\leftrightarrow}{G}(MD) . \quad (\text{III.2.18})$$

En plus de toutes les applications de la matrice de diffusion, ce résultat (III.2.18) fournit le calcul de tous les éléments de $\overset{\leftrightarrow}{g}(DD)$ une fois qu'on connaît $\overset{\leftrightarrow}{g}(MM)$, qu'on calcule à partir de l'équation (III.2.14) pour les systèmes continus. Pour les systèmes discrets, le calcul des éléments de $\overset{\leftrightarrow}{g}(DD)$ se fait plus simplement à partir de l'équation (II.2.20).

Rappelons que le résultat (III.2.18) a été obtenu pour la première fois pour une seule surface et une seule interface dans le cadre d'une autre théorie des matériaux continus (19), à partir des notions des réflexion et de transmission et qu'il a été généralisé dans le cadre de cette autre théorie aux systèmes composites lamellaires à deux interfaces : puits quantiques et super-réseaux (17). Comme rappelé ci-dessus la généralisation à un système composite quelconque a été obtenues à l'aide de la théorie de réponse d'interface (14). L'équation (III.2.18) est donc bien une équation universelle valable aussi bien pour les systèmes composites discrets que continus.

Les nouveaux états d'interface peuvent être calculés pour n'importe quel système composite à partir de l'équation suivante

$$\det | \overset{\leftrightarrow}{g}^{-1}(MM) | = 0 . \quad (\text{III.2.19})$$

III.3 - VECTEURS PROPRES D'UN SYSTEME COMPOSITE CONTINU

En utilisant l'équation (III.2.18), on voit facilement comme pour les systèmes composites discrets que la déformation $| u(D) \rangle$ du système composite continu est obtenue à partir de la déformation $| U(D) \rangle$ du système de référence

$$\begin{aligned} | u(D) \rangle = & | U(D) \rangle - \overset{\leftrightarrow}{G}(DM) \overset{\leftrightarrow}{G}^{-1}(MM) | U(M) \rangle \\ & + \overset{\leftrightarrow}{G}(DM) \overset{\leftrightarrow}{G}^{-1}(MM) \overset{\leftrightarrow}{g}(MM) \overset{\leftrightarrow}{G}^{-1}(MM) | U(M) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{III.3.1})$$

Dans ce cas aussi, l'expression donnée ci-dessus peut être utilisée pour le calcul des vecteurs propres correspondant aux valeurs propres données. En fait, c'est juste le troisième terme de l'expression ci-dessus qui est nécessaire pour

obtenir les vecteurs propres non-normalisés correspondant aux valeurs propres données par

$$\det \overleftrightarrow{g}(MM) = 0 \quad , \quad (III.3.2)$$

c'est-à-dire

$$|u(D)\rangle \propto \overleftrightarrow{G}(DM) \overleftrightarrow{G}^{-1}(MM) [\det \overleftrightarrow{g}(MM)] \overleftrightarrow{g}(MM) \overleftrightarrow{G}^{-1}(MM) \overleftrightarrow{G}(MD) |U(M)\rangle . \quad (III.3.3)$$

Rappelons que toutes les valeurs propres d'un système fini ainsi que les valeurs propres des modes localisés à l'interface d'une partie semi-infinie d'un système composite sont données par l'équation (III.3.2).

III.4 - FONCTION DE REponse D'UN METAL NOBLE INFINI

Dans l'approximation de la masse effective, l'Hamiltonien d'un métal noble infini i est donné par

$$H_i(\vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{p}_i \cdot \vec{v}_i + E_i \quad , \quad \text{dans } D_\infty \quad , \quad (III.4.1)$$

où $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$ est l'impulsion d'un électron de masse effective m_i , \vec{v}_i sa vitesse, E_i son énergie potentielle, \vec{x} sa position dans l'espace et D_∞ l'espace infini continu.

En mécanique quantique l'Hamiltonien correspondant à l'équation de Schrodinger est

$$H_i(\vec{x}) = \frac{-\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} + E_i \quad , \quad \text{dans } D_\infty \quad , \quad (III.4.2)$$

où \hbar est la constante de Planck.

Les valeurs propres correspondant à cet Hamiltonien sont

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_i} k^2 + E_i \quad , \quad (III.4.3)$$

où $k^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2$.

Cette approximation de la masse effective décrit juste la courbure d'une bande métallique au centre de la zone de Brillouin.

La fonction de réponse $G_i(\vec{x}, \vec{x}')$ associée au métal noble infini i est définie par

$$[E - H_i(\vec{x})] \cdot G_i(\vec{x}, \vec{x}') = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad , \quad \text{dans } D_\infty \quad , \quad (\text{III.4.4})$$

où E est l'énergie possible du système et $\delta(\vec{x} - \vec{x}')$ la fonction de Dirac.

La transformée de Fourier réciproque de $G_i(\vec{x}, \vec{x}')$ est définie par

$$G_i(\vec{x}, \vec{x}') = \int \frac{d^2 \vec{k}_{//}}{(2\pi)^2} G_i(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3) e^{i\vec{k}_{//}(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//})} \quad (\text{III.4.5})$$

où $\vec{k}_{//} \vec{x}_{//} = k_1 x_1 + k_2 x_2$.

Nous avons aussi en utilisant l'équation (III.4.2)

$$E - H_i(\vec{x}) = \frac{\hbar^2}{2m_i} \left\{ \Delta + \frac{2m_i}{\hbar^2} (E - E_i) \right\} \quad , \quad (\text{III.4.6})$$

où Δ est le Laplacien.

La transformée de Fourier de l'équation (III.4.4) s'écrit :

$$B_i \left[\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} - \alpha_i^2 \right] G_i(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3) = \delta(x_3 - x'_3) \quad (\text{III.4.7})$$

où $B_i = \frac{\hbar^2}{2m_i}$ (III.4.8)

et $\alpha_i^2 = k_{//}^2 - \frac{2m_i}{\hbar^2} (E - E_i)$ (III.4.9)

L'équation (III.4.7) admet pour solution

$$G_i(k_{//}; x_3, x'_3) = - \frac{e^{-\alpha_i |x_3 - x'_3|}}{2 \alpha_i B_i} \quad (\text{III.4.10})$$

quand l'énergie potentielle E_i est indépendante de la variable x_3 .

III.5 - SURFACE D'UN METAL NOBLE

Considérons un métal noble limité par une surface M_i parfaite telle que

$$x_3 = 0 \quad (\text{III.5.1})$$

Le métal est situé dans l'espace D_i tel que $x_3 \geq 0$ (Figure III-1).

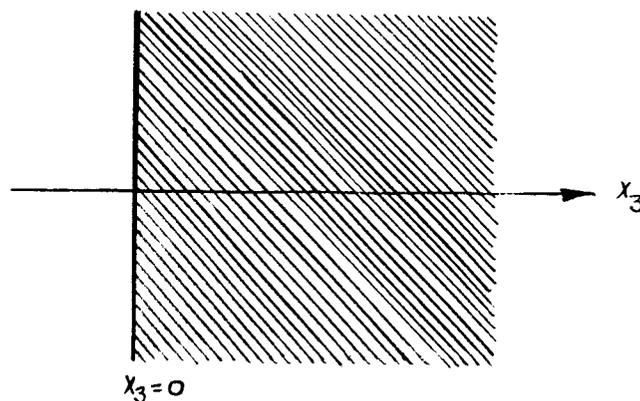


Figure III.1 : Métal noble avec surface libre

Dans ces conditions on peut définir (10) l'Hamiltonien de métal noble avec surface libre M_i par

$$h_{si}(\vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{p}_i \theta(x_3) \vec{v}_i + \theta(x_3) E_i \quad , \quad \text{dans } D_i \quad , \quad (\text{III.5.2})$$

où

$$\theta(x_3) = \begin{cases} 1 & \text{pour } x_3 \geq 0 \\ 0 & \text{pour } x_3 < 0 \end{cases} \quad (\text{III.5.3})$$

Cette écriture impose à la vitesse de l'électron d'être nulle dans le vide (pour $x_3 < 0$). Elle est équivalente à mettre une barrière de potentiel infinie en $x_3 = 0$.

En mécanique quantique, l'équation (III.5.2) devient

$$h_{si}(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla} \theta(x_3) \vec{\nabla} + \theta(x_3) E_i \quad , \quad \text{dans } D_i \quad . \quad (\text{III.5.4})$$

Soit

$$h_{si}(\vec{x}) = \theta(x_3) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla} \vec{\nabla} + E_i \right] - \delta(x_3) V_i(\vec{x}) \quad , \quad \text{dans } D_i \quad , \quad (\text{III.5.5})$$

où

$$V_i(\vec{x}_3) = +\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (\text{III.5.6})$$

est l'opérateur de clivage dans D_i .

On définit la fonction de réponse $g_{si}(\vec{x}, \vec{x}')$ par

$$\left[E - h_{si}(\vec{x}) \right] g_{si}(\vec{x}, \vec{x}') = \delta(\vec{x}, \vec{x}') \quad (\text{III.5.7})$$

Le métal avec surface plane possède une invariance par translation dans la direction parallèle à cette surface.

La transformée de Fourier permet de réduire le problème à une dimension, l'analyse de Fourier de $g_{si}(\vec{x}, \vec{x}')$ donne

$$g_{si}(\vec{x}, \vec{x}') = \int \frac{d^2 \vec{k}_{//}}{(2\pi)^2} g_{si}(k_{//}; x_3, x'_3) e^{i\vec{k}_{//}(\vec{x}_{//} - \vec{x}'_{//})} \quad (\text{III.5.8})$$

où

$$\begin{aligned} \vec{k}_{//} &= k_1 \vec{i}_1 + k_2 \vec{i}_2 \\ \vec{x}_{//} &= x_1 \vec{i}_1 + x_2 \vec{i}_2 \end{aligned}$$

\vec{i}_1 et \vec{i}_2 sont les vecteurs unitaires dans les directions 1 et 2.

La transformée de Fourier réciproque de l'équation (III.5.7) est

$$B_i \left[\theta(x_3) \left(\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} - \alpha_i^2 \right) - \delta(x_3) \frac{\partial}{\partial x_3} \right] g_{si}(k_{//}; x_3, x'_3) = \delta(x_3 - x'_3) \quad (\text{III.5.9})$$

L'opérateur de réponse de surface \vec{A}_{si} calculée à l'aide de l'équation (III.2.9) est

$$A_{si}(0, x'_3) = B_i \left. \frac{\partial}{\partial x_3''} G_i(x_3'', x'_3) \right|_{x_3''=0},$$

soit

$$A_{si}(0, x'_3) = -\frac{1}{2} e^{-\alpha_i x'_3} \quad , \quad (III.5.10)$$

d'où

$$\Delta_i(0,0) = 1 + A_{si}(0,0) = 1/2 \quad . \quad (III.5.11)$$

Finalement, en substituant les équations (III.5.10), (III.5.11) et (III.4.10) dans l'équation (II.2.20), on retrouve la fonction de réponse bien connue d'un métal avec surface libre, dans l'approximation des électrons presque libres.

$$g_{si}(k_{//}; x_3, x'_3) = -\frac{1}{2\alpha_i B_i} (e^{-\alpha_i |x_3 - x'_3|} + e^{-\alpha_i(x_3 + x'_3)}) \quad , \quad (III.5.12a)$$

pour $x_3, x'_3 \geq 0$.

et

$$g_{si}(k_{//}; x_3, x'_3) = -\frac{1}{2\alpha_i B_i} (e^{-\alpha_i |x_3 - x'_3|} + e^{\alpha_i(x_3 + x'_3)}) \quad , \quad (III.5.12b)$$

pour $x_3, x'_3 \leq 0$.

III.6 - METAL NOBLE FINI

Considérons un métal noble limité par deux surfaces parfaitement réfléchissantes telles que $x_3 = 0$ et $x_3 = L$ ($M = \{0, L\}$ domaine d'interface). Le métal considéré est ainsi situé dans l'espace D_i de façon que $0 \leq x_3 \leq L$ (Figure III-2).

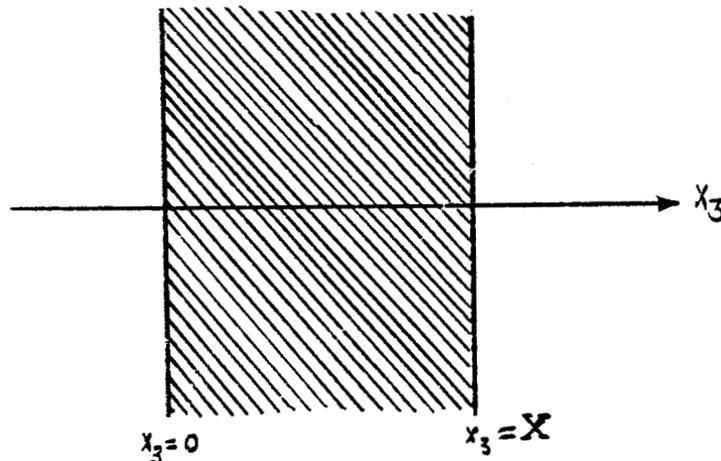


Figure III-2 : lame mince métallique

Dans l'approximation de la masse effective, l'Hamiltonien correspondant au métal noble infini i est donné comme suit

$$H_i(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla} \vec{\nabla} + E_i \quad (\text{III.6.1})$$

Et la fonction de réponse qui lui est associée est fournie par l'équation (III.4.10), soit

$$G_i(k_{//}; x_3, x'_3) = -\frac{e^{-\alpha_i |x_3 - x'_3|}}{2\alpha_i B_i} \quad (\text{III.6.2})$$

Le métal noble utilisé est formé de $L+1$ couches atomiques, $0 \leq l_3 \leq L$, on définit son Hamiltonien par

$$h_{si}(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla} \left[\theta(x_3) \theta(X-x_3) \vec{\nabla} \right] + \theta(x_3) \theta(X-x_3) E_i \quad (\text{III.6.3})$$

où

$$\theta(x_3) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_3 \geq 0 \\ 0 & \text{si } x_3 < 0 \end{cases} ,$$

$$\theta(X-x_3) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_3 \leq X \\ 0 & \text{si } x_3 > X \end{cases} ,$$

et

$$X = La \quad .$$

Ce qui impose à la vitesse de l'électron d'être nulle en dehors du métal noble (surface parfaitement réfléchissante).

Soit

$$h_{si}(\vec{x}) = \theta(x_3) \theta(X-x_3) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla} \vec{\nabla} + E_i \right] - \left[\delta(x_3) - \delta(X-x_3) \right] V_i(x_3) \quad (\text{III.6.4})$$

où

$$V_i(x_3) = \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (\text{III.6.5})$$

En substituant les équations (III.6.4) et (III.6.5) dans l'équation (III.5.7), on obtient après la transformée de Fourier l'équation suivante

$$B_i \left\{ \theta(x_3) \theta(X-x_3) \left[\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} - \alpha_i^2 \right] + \left[\delta(x_3) - \delta(X-x_3) \right] \frac{\partial}{\partial x_3} \right\} g_{si}(x_3, x'_3) = \delta(x_3 - x'_3) , \quad (III.6.6)$$

où

$$B_i = \frac{\hbar^2}{2m_i} ,$$

et

$$\alpha_i^2 = k_{//}^2 - \frac{2m_i}{\hbar^2} (E - E_i) .$$

On calcule l'opération de réponse de surface $\overset{\leftrightarrow}{A}_{si}$ à l'aide de l'équation (III.2.9), soit

$$A_{si}(MM) = -1/2 \begin{bmatrix} 1 & e^{-\alpha_i X} \\ e^{-\alpha_i X} & 1 \end{bmatrix} , \quad (III.6.7)$$

où $M = \{0, X\}$ est le domaine d'interface du métal.

La fonction de réponse à la surface du métal est obtenue à partir de l'équation (III.2.11), soit

$$g_{si}^{-1}(MM) = \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh}(\alpha_2 X)} \begin{bmatrix} -\text{ch}(\alpha_2 X) & 1 \\ 1 & -\text{ch}(\alpha_2 X) \end{bmatrix} \quad (III.6.8)$$

Finalement, en substituant les équations (III.6.8) et (III.6.2) dans l'équation (III.2.18), on obtient

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3) = -\frac{e^{-\alpha_i |x_3 - x'_3|}}{2\alpha_i B_i} - \frac{1}{2\alpha_i B_i \text{sh} \alpha_i X} \left\{ \text{ch} \alpha_i (x_3 - x'_3) + e^{-\alpha_i X} \text{ch} \alpha_i (X - x_3 - x'_3) \right\} . \quad (III.6.9)$$

III.7 - INTERFACE ENTRE DEUX METAUX NOBLES SEMI-INFINIS

Considérons deux métaux nobles semi-infinis différents ($i=1, x_3 \leq 0$ et $i=2, x_3 \geq 0$), extraits de deux métaux infinis, qu'on met en contact.

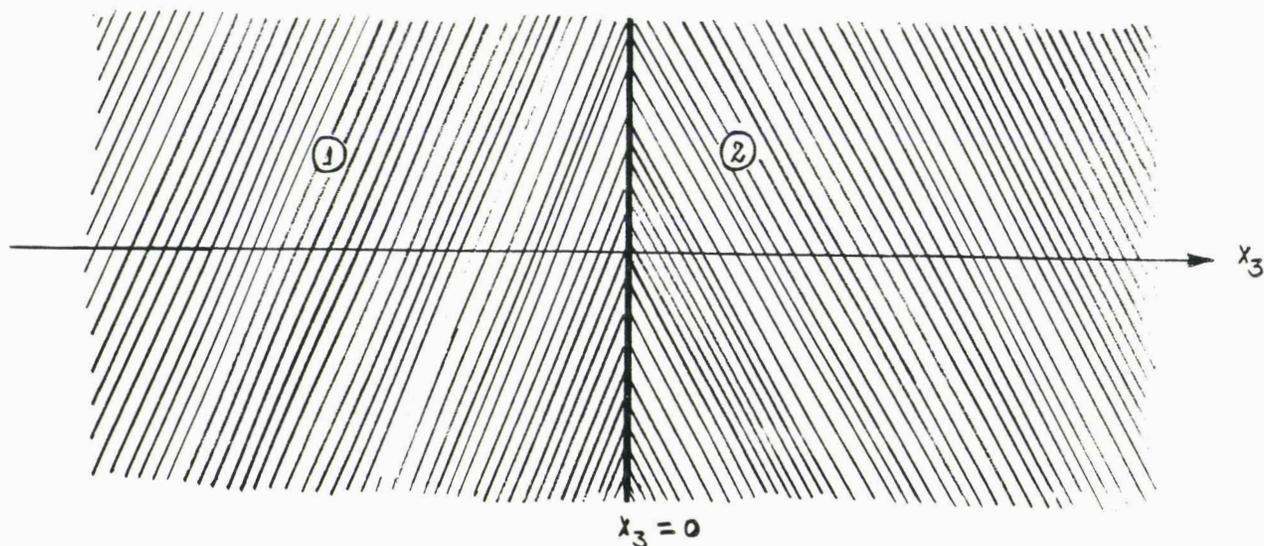


Figure III.3 : Modèle d'interface entre deux métaux nobles semi-infinis

Les éléments de la fonction de réponse de surface ($x_3=0$) sont aisément obtenus à partir des équations (III.2.9) et (III.2.11)

$$g_{si}^{-1}(0,0) = -\alpha_i B_i \quad . \quad (III.7.1)$$

Et l'élément d'interface de la fonction de réponse de base est obtenu à partir de l'équation (III.2.14)

$$g^{-1}(0,0) = -(\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2) \quad . \quad (III.7.2)$$

Ainsi, l'élément de la fonction de base est facilement construit à partir des équations (III.2.18), (III.4.10) et (III.7.2) pour l'interface entre les deux métaux mobiles.

III.7.1 - A l'intérieur du métal 1

$$g(k_{//}; x_3, x'_3) = -\frac{1}{2\alpha_1 B_1} \left\{ e^{-\alpha_1 |x_3 - x'_3|} + \frac{\alpha_1 B_1 - \alpha_2 B_2}{\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2} e^{\alpha_1 (x_3 + x'_3)} \right\} \quad (III.7.3a)$$

pour $x_3, x'_3 \leq 0$;

III.7.2 - entre les deux métaux

$$g(k_{//}; x_3, x'_3) = -\frac{1}{\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2} e^{\alpha_1 x_3 - \alpha_2 x'_3} \quad (III.7.3b)$$

pour $x_3 \leq 0$ et $x'_3 \geq 0$;

(pour $x_3 \geq 0$ et x'_3 ; $g(k//; x_3, x'_3)$ est obtenu juste en interchangeant le rôle des indices x_3 et x'_3 dans l'équation (III.7.3b)) ;

III.7.3 - à l'intérieur du métal 2

$$g(k//; x_3, x'_3) = -\frac{1}{2\alpha_2 B_2} \left\{ e^{-\alpha_2 |x_3 - x'_3|} - \frac{\alpha_1 B_1 - \alpha_2 B_2}{\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2} e^{-\alpha_2 (x_3 + x'_3)} \right\} \quad (\text{III.7.3c})$$

pour $x_3, x'_3 \geq 0$.

III.8 - PUIQS QUANTIQUE METALLIQUE

Le système composite considéré ici est constitué de trois sous-systèmes dont l'un est une lame mince et les deux autres des milieux semi-infinis, la lame mince étant placée entre les deux autres sous-systèmes

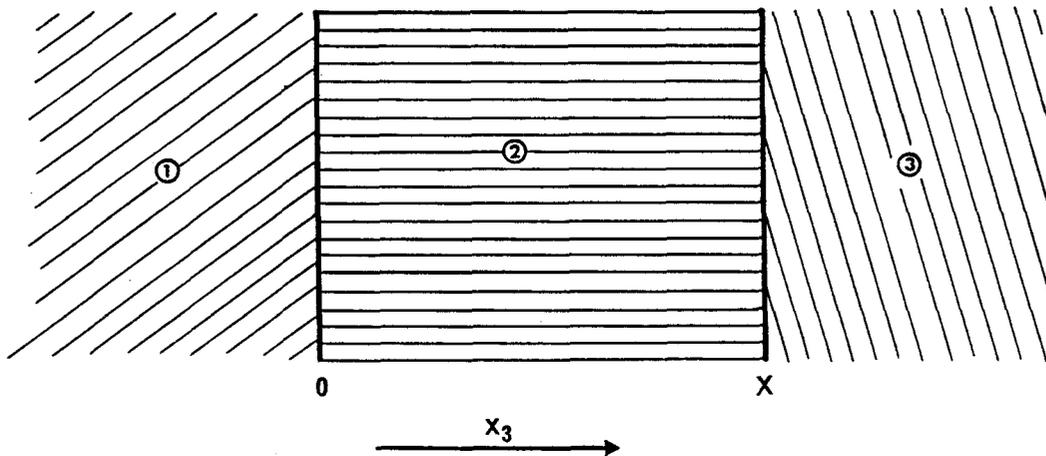


Figure III.4 : Modèle de puits quantique métallique

Nous appellerons milieux 1, 2 et 3 les domaines tels que respectivement $x_3 \leq 0$; $0 \leq x_3 \leq X$ et $x_3 \geq X$.

Comme indiqué au paragraphe III.2, le calcul des éléments de la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}$ nécessite la connaissance de la fonction de réponse d'interface $\overset{\leftrightarrow}{g}(MM)$.

En effet, l'équation (III.2.14) nous permet d'écrire

$$\overset{\leftrightarrow}{g}^{-1}(MM) = \begin{vmatrix} g_{s1}^{-1}(0,0) + g_{s2}^{-1}(0,0) & g_{s2}^{-1}(0,X) \\ g_{s2}^{-1}(X,0) & g_{s3}^{-1}(X,X) + g_{s2}^{-1}(X,X) \end{vmatrix} \quad (\text{III.8.1})$$

avec
$$\overleftrightarrow{g}_{si}^{-1}(M,M) = \overleftrightarrow{\Delta}_i(MM) \overleftrightarrow{G}_{si}^{-1}(M,M) \tag{III.8.2}$$

où
$$\overleftrightarrow{\Delta}_i(MM) = \overleftrightarrow{I}(MM) + \overleftrightarrow{A}_{si}(MM) \tag{III.8.3}$$

et
$$A_{si}(x_3, x'_3) = B_i \frac{\partial}{\partial x''_3} G_i(x''_3, x'_3) /_{x''_3=x_3} \tag{III.8.4}$$

Alors la matrice $\overleftrightarrow{g}_{s2}^{-1}(MM)$ inverse de $\overleftrightarrow{g}_{s2}(MM)$ s'écrit

$$\overleftrightarrow{g}_{s2}^{-1}(MM) = \Delta_2(MM) \overleftrightarrow{G}_{s2}^{-1}(MM) \tag{III.8.5}$$

La matrice représentant l'opérateur de réponse de surface $\overleftrightarrow{A}_{s2}(MM)$ est de la forme

$$\overleftrightarrow{A}_{s2}(MM) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & e^{-\alpha_2 X} \\ e^{-\alpha_2 X} & 1 \end{bmatrix} \tag{III.8.6}$$

Ce qui conduit à

$$\overleftrightarrow{\Delta}_2(MM) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & e^{-\alpha_2 X} \\ e^{-\alpha_2 X} & 1 \end{bmatrix} \tag{III.8.7}$$

Quand à la matrice $\overleftrightarrow{G}_2(MM)$, elle est de la forme

$$\overleftrightarrow{G}_2(MM) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} G_2(0,0) & G_2(0,X) \\ G_2(X,0) & G_2(X,X) \end{bmatrix} \tag{III.8.8}$$

et se réduit au moyen de (III.4.10) à

$$\overleftrightarrow{G}_2(MM) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2\alpha_2 B_2} & -\frac{e^{-\alpha_2 X}}{2\alpha_2 B_2} \\ -\frac{e^{-\alpha_2 X}}{2\alpha_2 B_2} & -\frac{1}{2\alpha_2 B_2} \end{bmatrix} \tag{III.8.9}$$

La matrice inverse correspondante $\overleftrightarrow{G}_{s2}^{-1}(MM)$ s'écrit

$$\overleftrightarrow{G}_{s2}^{-1}(MM) = -\frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh } \alpha_2 X} \begin{bmatrix} e^{\alpha_2 X} & -1 \\ -1 & e^{\alpha_2 X} \end{bmatrix} \quad (\text{III.8.10})$$

Par conséquent,

$$\overleftrightarrow{g}_{s2}^{-1}(MM) = \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh } \alpha_2 X} \begin{bmatrix} -\text{ch } \alpha_2 X & 1 \\ 1 & -\text{ch } \alpha_2 X \end{bmatrix} \quad (\text{III.8.11})$$

Par ailleurs, on peut montrer aisément que

$$\overleftrightarrow{g}_{s2}^{-1}(0,0) = -\alpha_1 B_1 \quad (\text{III.8.12a})$$

et
$$\overleftrightarrow{g}_{s3}^{-1}(X,X) = -\alpha_3 B_3 \quad (\text{III.8.12b})$$

En substituant les relations (III.8.11) et (III.8.12) dans (III.8.1) et prenant l'inverse de la matrice ainsi obtenue, on trouve facilement la fonction de réponse $\overleftrightarrow{g}(MM)$ dans l'espace des interfaces

$$\overleftrightarrow{g}(MM) = -\frac{1}{W(\vec{k}_{//}, E)} \begin{bmatrix} \alpha_3 B_3 + \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X & \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh } \alpha_2 X} \\ \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh } \alpha_2 X} & \alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X \end{bmatrix} \quad (\text{III.8.13})$$

où

$$W(\vec{k}_{//}, E) = \alpha_1 \alpha_3 B_1 B_3 + \alpha_2 B_2 (\alpha_1 B_1 + \alpha_3 B_3) \coth \alpha_2 X + \alpha_2^2 B_2^2 \quad (\text{III.8.14})$$

Les éléments de la fonction de réponse du système composite sont calculés à l'aide de l'équation (III.2.18), soit

1) à l'intérieur du métal 1

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) = - \frac{e^{-\alpha_1 |x_3 - x'_3|} - e^{\alpha_1 (x_3 + x'_3)}}{2\alpha_1 B_1} - \frac{e^{\alpha_1 (x_3 + x'_3)}}{W(\vec{k}_{//}, E)} \{ \alpha_3 B_3 + \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X \} \quad (\text{III.8.15a})$$

pour $x_3, x'_3 \leq 0$;

2) entre le métal 1 et le film métallique 2

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) = - \frac{e^{\alpha_1 x_3}}{W(\vec{k}_{//}, E)} \frac{1}{\text{sh} \alpha_2 X} \{ (\alpha_3 B_3 + \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X) \cdot \text{sh} \alpha_2 (X - x'_3) + \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh} \alpha_2 X} \text{sh} \alpha_2 x'_3 \} \quad (\text{III.8.15b})$$

pour $x_3 \leq 0$ et $0 \leq x'_3 \leq X$,

(pour $x_3 \geq X$ et $x'_3 \leq 0$, $g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant les variables x_3 et x'_3 dans le terme de droite de l'équation (III.8.15b)) ;

3) entre les métaux 1 et 3

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) = - \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh} \alpha_2 X} \frac{e^{\alpha_1 x_3} e^{-\alpha_3 (x'_3 - X)}}{W(\vec{k}_{//}, E)} \quad (\text{III.8.15c})$$

pour $x_3 \leq 0$ et $x'_3 \geq X$,

(pour $x_3 \geq X$ et $x'_3 \leq 0$; $g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant le rôle des variables x_3 et x'_3 dans le terme de droite de l'équation ci-dessus) ;

4) à l'intérieur du film métallique 2

$$\begin{aligned}
 g(\vec{k}_{//}, x_3, x'_3; E) &= -\frac{e^{-\alpha_2 |x_3 - x'_3|}}{2\alpha_2 B_2} \\
 &+ \frac{1}{2\alpha_2 B_2 \operatorname{sh} \alpha_2 X} \left[\operatorname{ch} \alpha_2 (X - x_3 - x'_3) - e^{-\alpha_2 X} \operatorname{ch} \alpha_2 (x_3 - x'_3) \right] \\
 &- \frac{1}{W(\vec{k}_{//}, E) \operatorname{sh}^2 \alpha_2 X} \left\{ (\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \operatorname{coth} \alpha_2 X) \operatorname{sh} \alpha_2 x_3 \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 x'_3 \right. \\
 &- \frac{\alpha_2 B_2}{\operatorname{sh} \alpha_2 X} \left[\operatorname{sh} \alpha_2 x_3 \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x'_3) + \operatorname{sh} \alpha_2 x'_3 \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x_3) \right] \\
 &\left. + (\alpha_3 B_3 + \alpha_2 B_2 \operatorname{coth} \alpha_2 X) \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x_3) \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x'_3) \right\} \quad (\text{III.8.15d})
 \end{aligned}$$

pour $0 \leq x_3, x'_3 \leq X$;

5) entre le film métallique 2 et le métal 3

$$\begin{aligned}
 g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) &= -\frac{e^{-\alpha_3 (x'_3 - X)}}{\operatorname{sh} \alpha_2 X W(\vec{k}_{//}, E)} \left\{ (\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \operatorname{coth} \alpha_2 X) \operatorname{sh} \alpha_2 x_3 \right. \\
 &\left. + \frac{\alpha_2 B_2}{\operatorname{sh} \alpha_2 X} \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x_3) \right\} \quad (\text{III.8.15e})
 \end{aligned}$$

pour $0 \leq x_3 \leq X$ et $x'_3 \geq X$,

(pour $x_3 \geq X$ et $0 \leq x'_3 \leq X$; $g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E)$ s'obtient en interchangeant le rôle de x_3 et x'_3 dans le terme de droite de l'équation ci-dessus) ;

6) à l'intérieur du métal 3

$$\begin{aligned}
 g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) &= -\frac{1}{2\alpha_3 B_3} \left(e^{-\alpha_3 |x_3 - x'_3|} - e^{-\alpha_3 (x_3 + x'_3 - 2X)} \right) \\
 &- \frac{e^{-\alpha_3 (x_3 + x'_3 - 2X)}}{W(\vec{k}_{//}, E)} (\alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 \operatorname{coth} \alpha_2 X) \quad (\text{III.8.15f})
 \end{aligned}$$

pour $x_3, x'_3 \geq X$.

III.9 - ALIGNEMENT DES NIVEAUX DE FERMI

Toutes les expressions données précédemment aussi bien pour l'interface (paragraphe III.7) que pour le puits quantique (paragraphe III.8) sont fonctions du paramètre E_i (équation III.4.1). Quand des métaux différents sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi E_F doivent être alignés. Ceci implique de translater les origines E_i prises précédemment et donc de calculer $E_F - E_i$. Ce calcul nécessite la connaissance des densités d'état de chaque métal.

Les métaux nobles sont décrits dans l'approximation des électrons presque libres. On trouve facilement la relation bien connue

$$E_F - E_i = \frac{\hbar^2}{2m_i} \cdot \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{2/3} \quad (\text{III.9.1})$$

où N est le nombre d'électrons par unité de volume.

Dans la pratique, il sera commode de prendre l'origine des énergies en E_F . Aussi, l'équation ci-dessus permet de calculer E_i en fonction de N .

CHAPITRE IV

SYSTEMES COMPOSITES MIXTES

IV.1 - INTRODUCTION

En physique, on utilise tantôt des opérateurs discrets, tantôt des opérateurs continus. Le premier est décrit par des matrices et l'autre assez souvent par des opérateurs différentiels. Par exemple, la structure électronique des métaux de transition est bien décrite dans l'approximation des liaisons fortes et la propagation de l'électron dans le vide est décrite dans l'approximation de la masse effective. Ainsi, pour l'étude de l'interface métal de transition - vide, on est amené à traiter le problème comme étant une interface entre un milieu discret et un milieu continu.

La théorie de réponse d'interface établie pour les systèmes composites discrets (chapitre II) et pour les systèmes composites continus (chapitre III) est étendue dans ce chapitre aux systèmes composites mixtes (systèmes composites en partie discrète et en partie continue).

Une application de cette théorie générale est présentée ici pour un modèle simple d'interface entre un métal de transition et le vide. On note que, en tenant compte du travail de sortie, les états électroniques localisés de surface peuvent apparaître au dessus de la bande de volume des métaux de transition. La fonction tunnel formée par une lame mince de vide séparant deux métaux de transition semi-infinis est étudiée ici comme un autre exemple de système composite mixte.

A l'aide de la théorie de réponse d'interface des systèmes composites mixte (3), on obtient facilement les fonctions de réponse pour les deux exemples décrits ci-dessus. Les pôles de ces fonctions de réponse fournissent des expressions analytiques des états électroniques localisés. La simplicité de ces expressions permet en particulier d'étudier l'apparition de ces états électroniques localisés en fonction de l'occupation des bandes électroniques. Toutes les autres propriétés électroniques de tels systèmes peuvent aussi être calculées à l'aide de ces fonctions de réponse (réflexion et transmission d'un courant électronique à travers les interfaces planes, densités d'état aux interfaces, probabilités de passage d'un électron par effet tunnel, ...).

IV.2 - SYSTEMES COMPOSITES MIXTES

Le rappel dans les paragraphes (II-2) et (III-2) des principaux résultats de la théorie pour les systèmes composites complètement discrets ou complètement continus, nous permet d'appréhender facilement un système composite mixte (en partie discret et en partie continu).

La fonction de réponse de référence \overleftrightarrow{G} est maintenant formée de blocs tantôt discrets, tantôt continus.

L'équation (III.2.18) valable aussi bien pour les systèmes complètement discrets que le systèmes complètement continus, reste évidemment valable pour un système composite en partie discret et en partie continu.

Il reste juste à préciser comment calculer pour un tel système les éléments de \overleftrightarrow{g} (MM), où M est l'ensemble des interfaces. Comme pour les systèmes complètement continus, nous calculerons \overleftrightarrow{g} (MM) comme l'inverse d'une matrice $\overleftrightarrow{g}^{-1}$ (MM) dont les éléments seront obtenus à partir de l'équation (III.2.5) de la façon suivante.

1) Pour les interfaces entre sous-systèmes continus et pour les interfaces entre sous-systèmes continus et discrets, nous utiliserons les équations (III.2.14). En effet, dans le cas d'une interface discret-continu, il n'existe pas d'équivalent de l'opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I (2) (Eq. II.2.9).

Les éléments de $\overleftrightarrow{g}_{si}^{-1}$ intervenant dans les équations (III.2.14) seront calculés pour chacun des sous-systèmes avec surfaces, dans le cadre du modèle discret ou continu utilisé pour le décrire.

2) Pour les interfaces entre sous-systèmes discrets, il faudra bien entendu rajouter les contributions de l'opérateur de couplage \overleftrightarrow{V}_I tel qu'il apparaît dans l'équation (III.2.5).

Ce résultat universel pour un système composite en partie discret et en partie continu apparait donc comme un simple prolongement de la théorie de réponse d'interface pour les systèmes complètement discret (1) et complètement continu (2).

Pour illustrer ce résultat universel, à notre connaissance premier résultat général pour l'étude de l'interface discret-continu, nous avons choisi l'exemple de la structure électronique des solides. En effet la structure électronique des solides est décrite : tantôt dans l'approximation des liaisons fortes qui en fait mathématiquement un système discret (chap. II), tantôt dans l'approximation des électrons presque libres, voire des pseudo-potentiels qui se traduisent alors par une description mathématique continue (chapitre III).

Le calcul de la déformation et des vecteurs propres du système composite mixte (en partie discret et en partie continu) peut être donné à partir des équations (III.3.1) et (III.3.3) comme pour les systèmes composites complètement continus. La seule différence est que la fonction de réponse de référence \overleftrightarrow{G} est formée de blocs tantôt discrets tantôt continus. La fonction de réponse à l'interface \overleftrightarrow{g} (MM) sera calculée comme l'inverse de $\overleftrightarrow{g}^{-1}$ (MM).

IV.3 - INFLUENCE DU TRAVAIL DE SORTIE SUR LES ETATS DE SURFACE D'UN METAL DE TRANSITION

Les états électroniques de surface des métaux de transition ont été étudiés en tenant compte de la coupure des liaisons interatomiques des métaux (5-6).

Cette approche ne tenait pas compte de l'influence du travail de sortie, comme c'est fait dans l'étude des états images de surface (21-23). Le potentiel créé par l'électron et son image de charge positive est relié à la réponse de la surface par la présence des électrons.

Les états image sont analysés à l'aide d'un modèle unidimensionnel (21-23).

Il est à noter (23) que le niveau d'énergie le plus bas de ces états existe aussi si le potentiel image est remplacé par une barrière de potentiel.

Nous étudions ici le niveau d'énergie le plus bas dans un modèle simple de liaisons fortes à trois dimensions en tenant compte en même temps de la coupure des liaisons interatomiques et de l'influence du travail de sortie.

L'approximation des liaisons fortes pour un cristal cubique simple adapté à l'étude de la bande d des métaux de transition a été décrit au chapitre II. Rappelons que l'énergie de la bande de volume est donnée par

$$E(\vec{k}) = E_i - 6 \gamma_i - 2 \beta_i (\cos k_1 a + \cos k_2 a + \cos k_3 a) \quad (\text{IV.3.1})$$

où $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$ est le vecteur de propagation, E_i l'énergie atomique, a le paramètre du réseau, β_i l'intégrale de résonance entre atomes premiers voisins et γ_i l'intégrale de dérive.

On définit ici la fonction de réponse $\overleftrightarrow{G}_{oi}$ du métal de transition infini par

$$[(E + i\varepsilon)\overleftrightarrow{I} - \overleftrightarrow{H}_i] \overleftrightarrow{G}_{oi} = \overleftrightarrow{I} \quad (\text{IV.3.2})$$

où \overleftrightarrow{I} est la matrice unité,

et \overleftrightarrow{H}_i est l'Hamiltonien monoélectronique, ε est un infiniment petit positif.

Cette équation admet pour solution (5)

$$G_{oi}(k_{//}; l_3, l'_3; E) = \frac{1}{a \beta_i} \frac{t_i^{|l_3 - l'_3| + 1}}{t_i^2 - 1} \quad (\text{IV.3.3})$$

$$t_i = \begin{cases} \xi_i - (\xi_i^2 - 1)^{1/2} & \xi_i > 1 \\ \xi_i + i(1 - \xi_i^2)^{1/2} & -1 < \xi_i < 1 \\ \xi_i + (\xi_i^2 - 1)^{1/2} & \xi_i < -1 \end{cases} \quad (\text{IV.3.4})$$

et

$$\xi_i = \frac{E_i - 6 \gamma_i - E}{2 \beta_i} - \cos k_1 a - \cos k_2 a \quad (\text{IV.3.5})$$

Remarque : Ce résultat diffère par le facteur $\frac{1}{a}$ de celui de la référence (5) du fait que nous avons adopté ici une définition de $G_{oi}(\vec{x}, \vec{x}')$ par unité de volume (cf équation (IV.3.2)).

Fonction de réponse de surface d'un métal de transition.

La coupure des liaisons entre les plans atomiques (001) d'indices $l_3 = 0$ et $l_3 = 1$ nous permet de calculer facilement (chapitre II) la fonction de réponse de surface $\overleftrightarrow{g}_{s1}$ ($i = 1$ pour $x_3 \leq 0$) dans le plan de surface $l_3 = 0$, en fonction de

l'énergie E , du vecteur de propagation $\vec{k}_{//} = (k_1, k_2)$ parallèle à la surface et de la valeur γ_1' de l'intégrale de dérive γ_i entre atome du plan de surface

$$g_{s1}(k_{//}; 0, 0; E) = \frac{t_1}{a(\gamma_1' t_1 - \beta_1)} \quad (\text{IV.3.6})$$

En utilisant la règle de somme de Friedel (20) et en traitant γ_1' comme un paramètre, la procédure des liaisons pendantes est self-consistante ou auto-cohérente, avec une bonne approximation par rapport au calcul exact (5), pour

$$\gamma_1' = 2\beta_1 \left(\frac{1}{2} - Z_1 \right) \quad (\text{IV.3.7})$$

où Z_1 est le nombre d'électrons de la bande d du métal 1 divisé par 10.

Considérons maintenant le vide situé en $x_3 \geq 0$ ($i = 2$) et limité par une surface parfaitement réfléchissante en $x_3 = 0$. L'élément de la fonction de réponse correspondant à cette surface plane est (Chapitre III),

$$g_{s2}(\vec{k}_{//}; 0, 0; E) = -\frac{1}{\alpha_2 \beta_2} \quad (\text{IV.3.8})$$

où

$$B_2 = \frac{\hbar^2}{2m_2} \quad , \quad (\text{IV.3.9})$$

m est la masse de l'électron, \hbar la constante de Planck

et

$$\alpha_2^2 = k_{//}^2 - \frac{E - E_2}{B_2} \quad (\text{IV.3.10})$$

où E_2 est l'énergie électronique dans le vide.

On détermine la fonction de réponse à l'interface plane du système composite considéré (interface métal de transition - vide) à l'aide de l'équation (III.2.13),

soit :

$$g^{-1}(\vec{k}_{//}; 0, 0; E) = g_{s1}^{-1}(\vec{k}_{//}; 0, 0; E) + g_{s2}^{-1}(\vec{k}_{//}; 0, 0; E) \quad (\text{IV.3.11})$$

et on pose

$$E_2 - E_F = \phi \quad (\text{IV.3.12})$$

où E_F est l'énergie de Fermi et ϕ est le travail de sortie (voir Fig. IV-1).

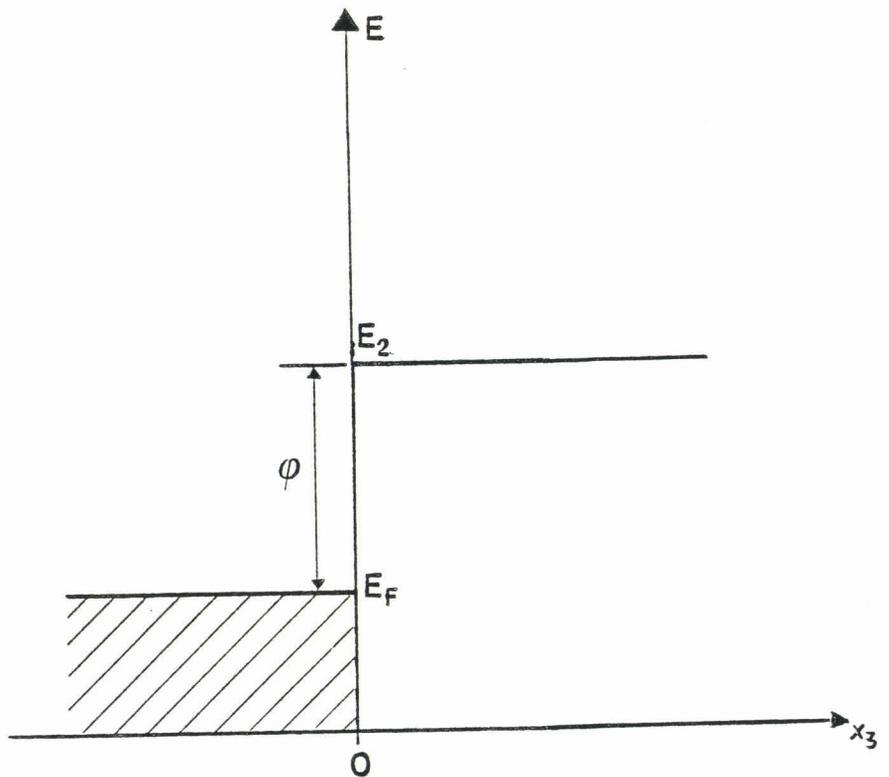


Figure IV-1 : Interface métal de transition-vide

Il est intéressant de noter que dans la limite des grandes longueurs d'onde ($k_{//}$ a $\ll 1$, avec $k_{//} \equiv (k_1, k_2)$) la fonction de réponse à la surface $g_{s1}(\vec{k}_{//}; 0, 0; E)$, avec la valeur de γ_1' correspondant à une bande vide ($Z_1 = 0$), a exactement la même valeur que $g_{s2}(\vec{k}_{//}; 0, 0; E)$ pour $E_2 = E_1 - 6(\gamma_1 + \beta_1)$. Cela assure que la limite des grandes longueurs d'onde de notre modèle d'interface fournira les mêmes résultats que le modèle de barrière de potentiel dans l'approximation des électrons presque libres.

La fonction de réponse complète pour ce système composite (interface discret - continu) peut maintenant être obtenue à partir de l'équation (III.2.18), soit :

1) A l'intérieur du métal de transition

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) = \frac{\frac{|x_3 - x'_3|}{a} + 1}{a\beta_1(t_1^2 - 1)} - \frac{t_1}{a} \frac{1 - \frac{x_3 + x'_3}{a}}{a(\gamma_1' - \frac{\beta_1}{t_1}) - \alpha_2 B_2} + \frac{t_1}{a} \frac{-\frac{x_3 + x'_3}{a}}{a(\gamma_1' - \frac{\beta_1}{t_1}) - \alpha_2 B_2} \quad (IV-3.13a)$$

pour $x_3, x'_3 \leq 0$

2) Entre le métal et le vide

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) = \frac{-\frac{x_3}{a} \cdot e^{-\alpha_2 x'_3}}{t_1 \cdot a(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1}) - \alpha_2 B_2} \quad , \quad (IV-3.13b)$$

pour $x_3 \leq 0$ et $x'_3 \geq 0$

(Pour $x'_3 \leq 0$ et $x_3 \geq 0$; $g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant le rôle des indices x_3 et x'_3 dans le terme de droite de l'équation (IV-3.13b))

3) A l'intérieur du vide

$$g(k_{//}; x_3, x'_3; E) = -\frac{e^{-\alpha_2 |x_3 - x'_3|}}{2\alpha_2 B_2} - \frac{e^{-\alpha_2 (x_3 + x'_3)}}{a(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1}) - \alpha_2 B_2} + \frac{e^{-\alpha_2 (x_3 + x'_3)}}{a(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1}) - \alpha_2 B_2} \quad , \quad (IV.3.13c)$$

pour $x_3, x'_3 \geq 0$.

Dans ce qui suit, on va juste étudier l'apparition des états électroniques localisés d'interface. Ces états localisés sont donnés par les pôles de la fonction de réponse à l'interface $g(\vec{k}_{//}; 0, 0; E)$, soit donc par

$$\frac{a(\gamma'_1 t_1 - \beta_1)}{t_1} - \alpha_2 B_2 = 0 \quad . \quad (IV-3.13d)$$

La simplicité de ce résultat nous permet d'obtenir facilement à l'aide d'un calcul numérique simple une appréciation qualitative pour l'existence d'états localisés à l'interface métal-vide. Aussi nous allons illustrer ce résultat analytique par deux courbes à l'intérieur de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle (Fig. II-8). La figure (VI-2) montre l'état localisé pour une surface (001) de W ($Z_1 = \frac{1}{2}$, bande demi-pleine) et la figure (VI-3) montre l'état localisé pour une surface (001) de l'Ag ($Z_1 = 1$, bande pleine). Pour un métal ayant une bande vide, nous n'avons pas trouvé d'état localisé sur une surface (001).

Rappelons que les états électroniques localisés de surface présentés ici correspondent à l'état image fondamental trouvé précédemment (21-23) à

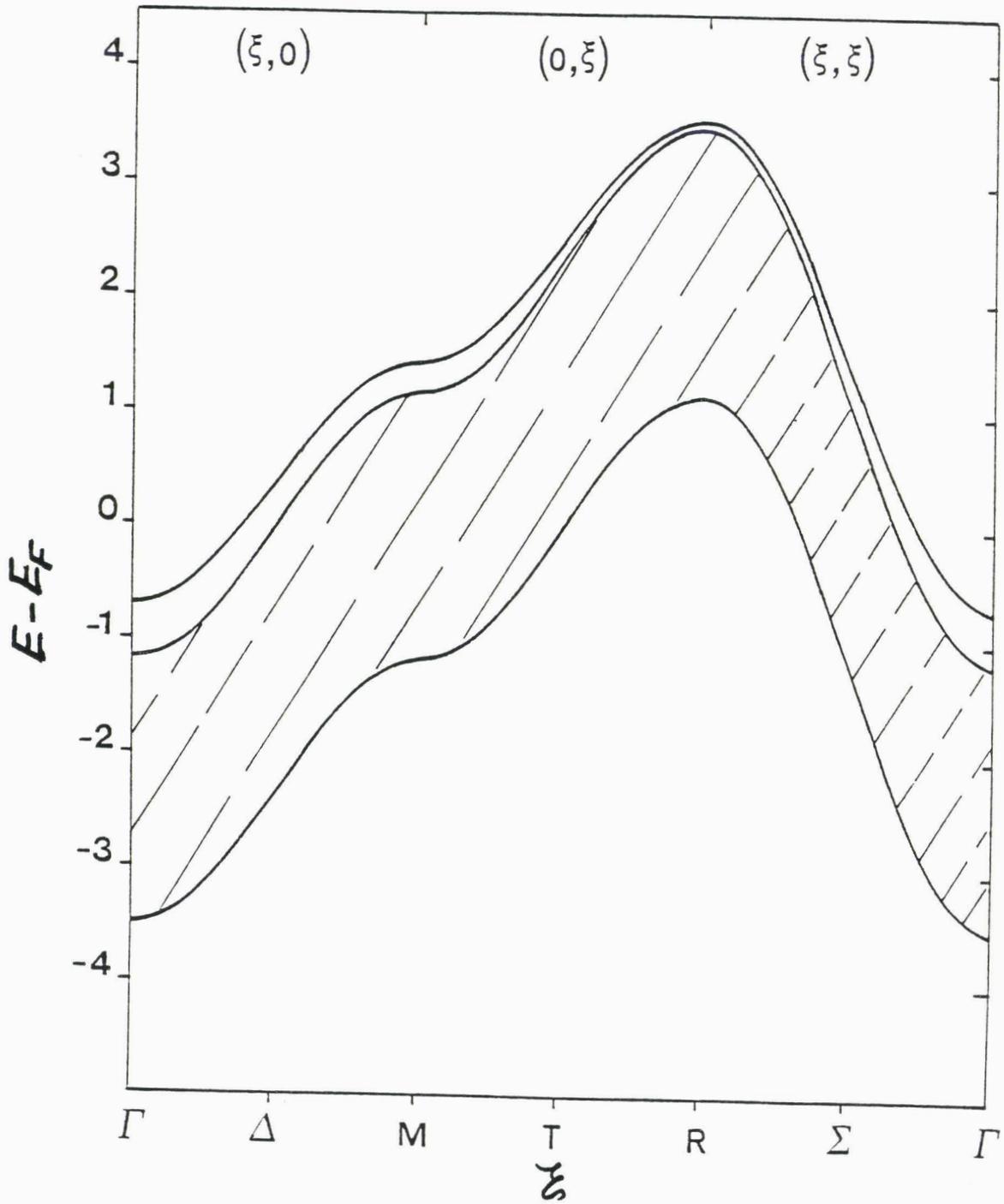


Figure VI-2 : Etat localisé de surface sur le plan de surface
(001) de W pour $a = 3,16 \text{ \AA}$,
 $\varphi = 4,5 \text{ eV}$ et $\beta_1 = 0,58 \text{ eV}$

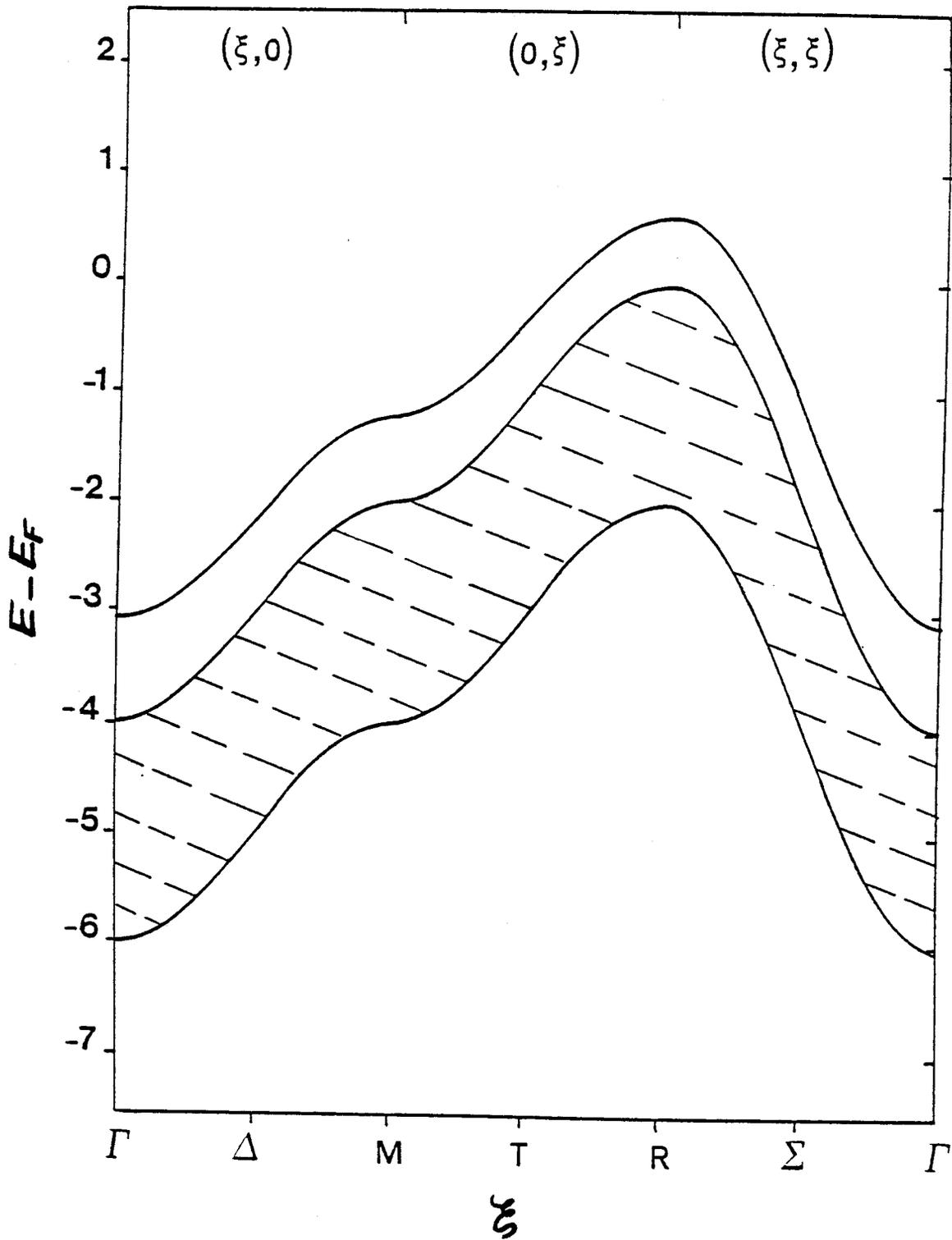


Figure VI-3 : Etat localisé de surface sur le plan de surface
(001) de l'Ag pour $a = 4,09 \text{ \AA}$,
 $\varphi = 4,3 \text{ eV}$ et $\beta_1 = 0,5 \text{ eV}$

(21-23) à l'aide de modèles unidimensionnels. Notre étude tridimensionnelle montre en particulier la dispersion de cet état à l'intérieur de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle.

IV.4 - INFLUENCE DE L'EFFET TUNNEL SUR LES ETATS DE SURFACE DES METAUX DE TRANSITION

Considérons maintenant un système composite formé d'un métal de transition semi-infini $i = 1$, situé en $l_3 \leq 0$, séparé d'un autre métal de transition semi-infini $i = 3$, situé en $l_3 \geq L + 1$, par une région vide d'épaisseur X (figure IV-4).

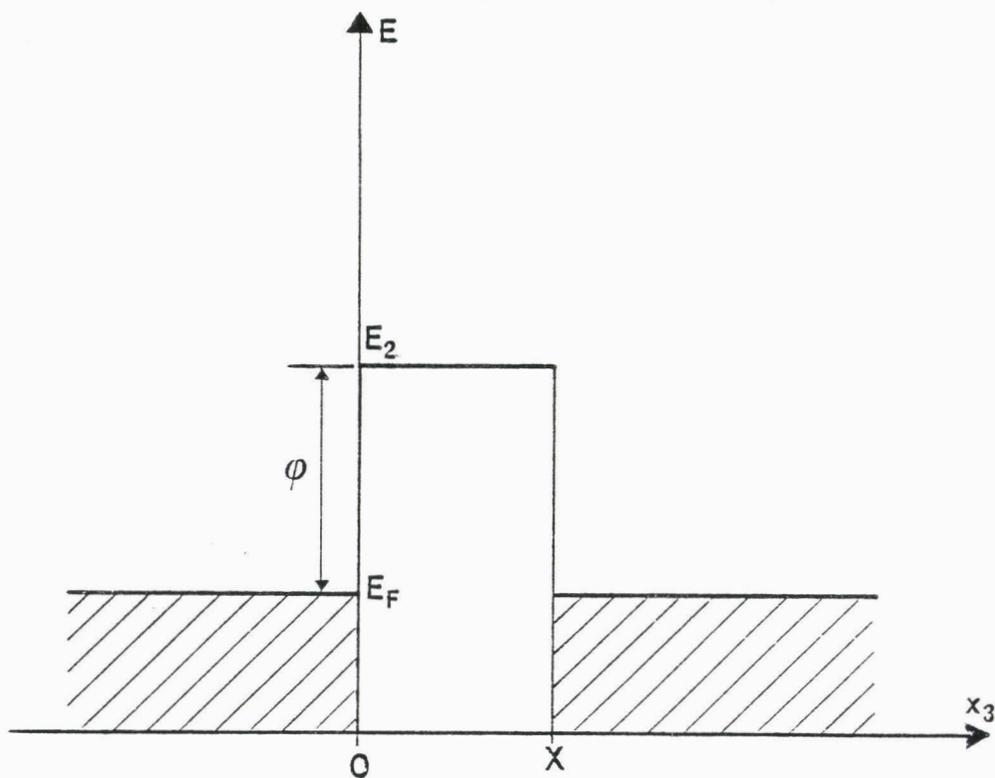


Figure IV-4 : Jonction tunnel entre deux surfaces (001) de deux métaux de transition.

Comme indiqué au chapitre III, le calcul des éléments de la fonction de réponse \leftrightarrow du système composite nécessite la connaissance de la fonction de réponse d'interface \leftrightarrow (MM) où M est le domaine d'interface. En effet, l'équation (III.2.14) nous permet d'écrire :



$$g^{-1}(MM) = \begin{bmatrix} g_{s1}^{-1}(0,0) + g_{s2}^{-1}(0,0) & g_{s2}^{-1}(0,X) \\ g_{s2}^{-1}(X,0) & g_{s2}^{-1}(X,X) + g_{s3}^{-1}(X,X) \end{bmatrix}, \quad (IV.4.1)$$

avec

$$\overset{\leftrightarrow}{g}_{si}^{-1}(MM) = \overset{\leftrightarrow}{\Delta}_i(MM) \overset{\leftrightarrow}{G}_s^{-1}(MM), \quad \text{où } i = 1, 2 \text{ et } 3.$$

Le calcul de la fonction de réponse de la lame mince de vide a été mené dans le chapitre III, soit :

$$\overset{\leftrightarrow}{g}_{s2}^{-1}(M_2, M_2) = \alpha_2 B_2 \begin{bmatrix} -\coth(\alpha_2 X) & \frac{1}{\text{sh}(\alpha_2 X)} \\ \frac{1}{\text{sh}(\alpha_2 X)} & -\coth(\alpha_2 X) \end{bmatrix} \quad (IV.4.2)$$

Par ailleurs, on peut montrer aisément que :

$$g_{s1}^{-1}(0,0) = a \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right) \quad (IV.4.2)$$

et

$$g_{s3}^{-1}(X,X) = a \left(\gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) \quad (IV.4.3)$$

En substituant les relations (IV-4.2), (IV-4.3a) et (IV-3.b) dans (IV-4.1) et en prenant l'inverse de la matrice ainsi obtenue, on trouve la fonction de réponse $\overset{\leftrightarrow}{g}(MM)$ dans l'espace des interfaces.

Soit :

$$\overset{\leftrightarrow}{g}(MM) = \frac{-1}{\vec{W}(k_{//}, E)} \begin{bmatrix} -a \left(\gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) + \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X & \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh} \alpha_2 X} \\ \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh} \alpha_2 X} & -a \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right) + \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X \end{bmatrix} \quad (IV.4.4)$$

où

$$W(\vec{k}_{//}, E) = a^2 \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right) \left(\gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) - a \alpha_2 B_2 \left[\gamma'_1 + \gamma'_3 - \frac{\beta_1}{t_1} - \frac{\beta_3}{t_3} \right] \coth \alpha_2 X + \alpha_2^2 B_2^2 \quad (\text{IV.4.5})$$

Les éléments de la fonction de réponse du système composite métal/vide/métal sont calculés à l'aide de l'équation (III-2.18), soit

1) A l'intérieur du métal 1

$$g(\vec{k}_{//}, x_3, x'_3; E) = \frac{1}{a\beta_1} \frac{t_1 \frac{|x_3 - x'_3|}{a} + 1 - t_1 \frac{1 - x_3 + x'_3}{a}}{t_1^2 - 1} + \frac{t_1 \frac{-x_3 + x'_3}{a}}{W(\vec{k}_{//}, E)} \left\{ a \left(\gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) - \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X \right\}, \quad (\text{IV.4.6a})$$

pour $x_3, x'_3 \leq 0$.

2) Entre le métal 1 et le vide

$$g(\vec{k}_{//}, x_3, x'_3; E) = \frac{t_1 \frac{-x_3}{a}}{\text{sh}(\alpha_2 X) W(\vec{k}_{//}, E)} \left\{ \left[a \left(\gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) - \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X \right] \text{sh} \alpha_2 (X - x'_3) - \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh} \alpha_2 X} \text{sh} \alpha_2 x'_3 \right\} \quad (\text{IV.4.6b})$$

(pour $x_3 \leq 0$ et $0 \leq x'_3 \leq X$, ; $g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant les variables x_3 et x'_3 dans le terme de droite de l'équation (IV.4.6b)).

3) Entre les deux métaux 1 et 3

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) = - \frac{\alpha_2 B_2}{\text{sh} \alpha_2 X} \frac{t_1^{-x_3/a} t_3^{(x'_3 - X)/a}}{W(\vec{k}_{//}, E)}, \quad (\text{IV.4.6c})$$

pour $x_3 \leq 0$ et $x'_3 \geq X$.

(Pour $x_3 \geq X$ et $x'_3 \leq X$; $\vec{g}(k_{//} ; x_3, x'_3, E)$ peut être obtenu juste en interchangeant le rôle des variables x_3 et x'_3 dans le terme de droite de l'équation ci-dessus).

4) A l'intérieur du vide

$$\begin{aligned} \vec{g}(k_{//} ; x_3, x'_3 ; E) = & - \frac{e^{-\alpha_2 |x_3 - x'_3|}}{2\alpha_2 B_2} \\ & + \frac{1}{2\alpha_2 B_2 \operatorname{sh} \alpha_2 X} \left[\operatorname{ch} \alpha_2 (X - x_3 - x'_3) - e^{-\alpha_2 X} \operatorname{ch} \alpha_2 (x_3 - x'_3) \right] \\ & + \frac{1}{W(\vec{k}_{//}, E) \operatorname{sh}^2 \alpha_2 X} \left\{ \left[a \left(\gamma_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right) - \alpha_2 B_2 \operatorname{coth} \alpha_2 X \right] \operatorname{sh} \alpha_2 x_3 \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 x'_3 X \right. \\ & \quad - \frac{\alpha_2 B_2}{\operatorname{sh} \alpha_2 X} \left[\operatorname{sh} \alpha_2 x_3 \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x'_3) + \operatorname{sh} \alpha_2 x'_3 \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x_3) \right] \\ & \quad \left. + \left[a \left(\gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) - \alpha_2 B_2 \operatorname{sh} \alpha_2 X \right] \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x_3) \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x'_3) \right\} , \end{aligned}$$

(IV.4.6d)

pour $0 \leq x_3, x'_3 \leq X$.

5) Entre le vide et le métal 3

$$\begin{aligned} \vec{g}(k_{//} ; x_3, x'_3 ; E) = & \frac{t_3^{(x'_3 - X)/a}}{W(\vec{k}_{//}, E) \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 X} \left\{ \left[a \left(\gamma_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right) - \alpha_2 B_2 \operatorname{coth} \alpha_2 X \right] \operatorname{sh} \alpha_2 x_3 \right. \\ & \quad \left. - \frac{\alpha_2 B_2}{\operatorname{sh} \alpha_2 X} \cdot \operatorname{sh} \alpha_2 (X - x_3) \right\} , \end{aligned}$$

(IV.4.6e)

pour $x'_3 \geq X$ et $0 \leq x_3 \leq X$.

(Pour $0 \leq x'_3 \leq X$ et $x_3 \geq X$, $\vec{g}(k_{//}; x_3, x'_3; E)$ peut être obtenu juste en interchangeant le rôle des variables x_3 et x'_3 dans le terme de droite de l'équation (IV.4.6e)).

6) A l'intérieur du métal 3

$$g(\vec{k}_{//}; x_3, x'_3; E) = \frac{1}{a \beta_3 (t_3^2 - 1)} \left\{ t_3^{\frac{|x_3 - x'_3|}{a} + 1} - t_3^{-\frac{x_3 + x'_3 - 2X}{a} + 1} \right\} + \frac{t_3^{\frac{x_3 + x'_3 - 2X}{a}}}{W(\vec{k}_{//}; E)} \left[a \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right) - \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X \right] , \quad (\text{IV.4.6f})$$

pour $x_3, x'_3 \geq X$.

Remarque

A la limite où $k_{//}$ a $\ll 1$ dans les deux métaux (métaux correspondant à une bande vide, c-à-d $Z_i = 0$), les expressions (IV.4.6a-IV.4.6f) sont en parfait accord avec celles qu'on obtient en traitant le système dans l'approximation de la masse effective.

Alignement des niveaux de Fermi

Toutes les expressions données précédemment sont fonction des paramètres E_i (équation IV.3.1) pour les métaux de transition. Quand les métaux sont au même potentiel, leurs niveaux de Fermi doivent être alignés. Ceci est réalisé dans ce modèle par translation des origines E_i prises précédemment et donc par calcul de $E_F - E_i$. Ce calcul nécessite la connaissance des densités d'état de chaque partie.

Pour les métaux de transition, on trouve (chapitre II)

$$E_F - E_i = (72)^{1/2} \beta_i (Z_i - 1/2) , \quad 0,1 \leq Z_i \leq 0,9 \quad (\text{IV.4.7})$$

$$E_F - E_i = 12 \beta_i (Z_i - 1/2) , \quad Z_i = 0 \text{ ou } 1 \quad (\text{IV.4.8})$$

Dans la pratique, on prendra l'origine des énergies en E_F et on négligera les effets dits de "self consistence" ou "d'auto-cohérence".

Etats électroniques localisés

Les états électroniques localisés dus à la jonction tunnel entre les surfaces des deux métaux de transition sont donnés par :

$$a^2 \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right)^2 \left(\gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) - a \alpha_2 B_2 \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} + \gamma'_3 - \frac{\beta_3}{t_3} \right) \coth \alpha_2 X + \alpha_2^2 B_2^2 = 0 \quad (\text{IV.4.9})$$

Quand les métaux 1 et 3 sont identiques, les états électroniques sont donnés par :

$$a^2 \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right)^2 - 2 a \left(\gamma'_1 - \frac{\beta_1}{t_1} \right) \alpha_2 B_2 \coth \alpha_2 X + \alpha_2^2 B_2^2 = 0 \quad (\text{IV.4.10})$$

Pour ce deuxième cas (métaux 1 et 3 identiques) on remarque que pour $\alpha_2 X \gg 1$, l'équation (IV-4.10) donne exactement le carré de l'expression donnée par l'équation (IV-3.13). Lorsque les surfaces des deux métaux sont amenées à être loin l'un de l'autre, la dégénérescence en énergie de ces deux états de surfaces est levée. Pour une distance X de l'ordre de 7 \AA , la séparation en énergie entre ces deux états de surface a été trouvée de l'ordre de $0,05 \text{ eV}$ tout au long de la zone de Brillouin bi-dimensionnelle (Fig. II-8).

CONCLUSION

Cette thèse présente, sous une forme explicite, les fonctions de réponse pour des modèles simples de lame mince métallique formée de L plans atomiques adsorbés sur un autre métal semi-infini ou insérée entre deux autres métaux semi-infinis (puits quantique métallique). La connaissance de ces fonctions de réponse permet d'étudier toutes les propriétés physiques de chaque système. Nous l'illustrons ici en particulier par les expressions analytiques des états électroniques localisés à l'intérieur de la lame mince métallique et celles des vecteurs propres correspondants.

Quelques exemples illustrent ces résultats qui sont fonction de l'occupation des bandes métalliques, du nombre de plans atomiques à l'intérieur de la lame mince métallique et de la valeur du vecteur de propagation parallèle aux plans d'interface (24).

L'extension de ce travail à un puits quantique de semi-conducteurs (25-26) ou à un puits quantique de semi-conducteurs pris en sandwich entre deux métaux différents (27) ou entre deux autres semi-conducteurs dopés ne présente pas de difficulté majeure. Il en va de même pour une hétérostructure métal/semi-conducteur/métal (28).

Le second travail présenté dans ce mémoire est le calcul des fonctions de réponse pour le cas d'une interface plane entre deux métaux nobles différents décrits dans le modèle continu de la masse effective de l'électron. Un puits quantique formé d'une lame mince et d'un métal noble insérée entre deux autres métaux nobles est considérée ensuite.

Ce mémoire présente aussi la théorie générale des systèmes composites mixtes (en partie discrets et en partie continus). Cette théorie est illustrée par deux applications : une interface entre un métal de transition et le vide puis la jonction tunnel entre deux surfaces de métaux de transition. Dans les deux cas, les états de surface localisés apparaissent au-dessus de la bande de volume des métaux considérés. Il est à noter que l'on retrouve les états localisés de l'interface métal/vide, quand la largeur du puits métal/vide/métal devient importante (typiquement 50 Å).

Ces études que nous avons ainsi faites seront poursuivies par le calcul des densités d'état aux interfaces et les probabilités de passage d'un électron par effet tunnel d'un métal de transition à un autre en fonction de l'épaisseur de vide

séparant les deux surfaces. Il est permis de penser aussi que la théorie mixte apportera une contribution à l'étude de la spectroscopie par contact (29) et par effet tunnel (30).

036 104 051

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. Dobrzynski, Surface Science Reports 6, 119 (1986).
- (2) L. Dobrzynski, Surface Science, 180, 489-504 (1987).
- (3) A. Akjouj, L. Dobrzynski et C. Oleksy, Surface Science, 213, 630 (1989).
- (4) Voir, par exemple : B. Frick et K. Jakobi, Surface Science 178, 907 (1986).
- (5) G. Allan et P. Lenglard, Surface Science 15, 101 (1969) et G. Allan, Ann. Phys. (Paris) 5, 169 (1970).
- (6) D. Kalstein et P. Soven, Surface Science 26, 85 (1971).
- (7) G. Allan, M. Lannoo et L. Dobrzynski, Phil Magazine 30, 33 (1974).
- (8) B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski et P. Masri, Phys. Review B 31, 7739 (1985).
- (9) L. Dobrzynski et H. Puzkarski, J. Of Phys., Condens. Matter 1, 1239 (1989).
- (10) Voir par exemple J. Friedel - The Physics of metals ed Ziman, Cambridge University Press, 340-408 (1969).
- (11) Voir par exemple N.F. Mott et H. Jones - The Theory of properties of metals and alloys p. 65-68.
- (12) L. Dobrzynski, Preceedings of the international conference on the Physics of Surfaces, Piechowice, Mai 1987, Surface Sciences, 200, 435 (1988).
- (13) A. Akjouj, D.E.A. Sciences des Matériaux, Matériaux Composites, U.S.T. Lille I, 1, (1987), 1.
- (14) L. Dobrzynski, Surface Science 175, 1 (1986).
- (15) A. Akjouj, B. Sylla, P. Zielinski et L. Dobrzynski, J. Phys. C : Solid State Phys. 20, 6137 (1987).
- (16) A. Akjouj, B. Sylla, P. Zielinski et L. Dobrzynski, Phys. Rev. B 37, 5670 (1988).
- (17) F. Garcia-Moliner et V.R. Velasco, Phys. Crc 34, 252 (1986) ihid 34, 257 (1986) et Prog in Surf. Sci 21, 93 (1986).
- (18) L. Dobrzynski, V.R. Velasco et F. Garcia-Moliner, Phys. Rev. B 35, 5872 (1987).
- (19) F. Garcia-Moliner et J. Rubio, J. Phys. C 2, 1789 (1969). Proc. R. Soc. London, Serv. A 234, 257 (1971).
- (20) J. Friedel - Nuevo Cimento Suppl, 7, 287 (1958).
- (21) M.W. Cole and M.H. Cohen, Phys. Rev. Lett. 23, 1238 (1969) et N. Garcia and J. Solana, Surf. Sci. 36, 262 (1973).
- (22) N. Garcia, B. Reihl, K.H. Franck and A.R. Williams, Phys. Rev. Lett. 54, 591 (1985).

- (24) A. Akjouj, P. Zielinski et L. Dobrzynski, J. Phys. C : Solid State Phys. 20, 6201 (1987).
- (25) A. Jbara, A. Akjouj, J. Idiodi et L. Dobrzynski, Communication orale aux Journées Maghrébines de Science des Matériaux, Oujda, Maroc, Avril 1989, soumis pour publication.
- (26) A. Jbara, A. Akjouj, J. Idiodi et L. Dobrzynski, Communication affichée au Séminaire International de Physique des Surfaces, Piechowice, Pologne, Mai 1989, Surface Science, soumis pour publication.
- (27) Gyungok Kim et Gerald A. Arnold, Phys. Rev., B 38, 3252 (1988).
- (28) Gyungok Kim et Gerald A. Arnold, Phys. Rev., B 38, 3241 (1988).
- (29) I.K. Yanson, Sov. J. Low. Temp. Phys. 9, 343 (1983) A.G.M. Jansen, A.P. Van Gelder, A.M. Duik, P. Wyder of N. D'Ambrumeil, Helv. Phys. Acta 56, 209 (1983).
- (30) G. Binning, K.H. Franck, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan et A.R. Williams, Phys. Rev. Lett. 55, 991 (1985).
R.J. Hammers, R.M. Tramp, J.E. Demuth, Phys. Rev. Lett. 56, 1972 (1986).

