

Université de Bourgogne

# Habilitation à diriger des recherches

Discipline : Physique-Chimie

Spécialité : Science des matériaux

**Peter Krüger**

Surfaces et nanostructures de métaux de transition et de leurs oxydes : modélisation quantique et spectroscopies électroniques

soutenue le 12 novembre 2010 devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Dr. Christian Brouder (IMPMC, CNRS, Université de Paris 6)

Prof. Christian Minot (LCT, Université de Paris 6)

Dr. Philippe Sautet (CNRS, Ecole Normale Supérieure, Lyon)

Examineurs :

Prof. Gilles Bertrand (ICB, Université de Bourgogne, Dijon)

Prof. Philippe Schieffer (LPR, Université de Rennes I)

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
1.1	Thématiques de recherche et organisation de ce document . . . . .	3
1.2	Prologue sur les méthodes de calcul . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Structure magnétique de films ultraminces de métaux de transition</b>	<b>6</b>
2.1	Monocouches triangulaires sur Cu(111) et Ag(111) . . . . .	6
2.2	Magnétisme des couches minces de fer fcc sur Cu(111) . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Effets de corrélation dans la photoémission 2p de films de manganèse</b>	<b>10</b>
3.1	Films minces de Mn sur Ag(100) . . . . .	11
3.2	Mn massif : origine du satellite de 1 eV . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Adsorption et croissance de métaux sur oxyde</b>	<b>16</b>
4.1	Introduction . . . . .	16
4.2	Méthode de calcul . . . . .	17
4.3	Molybdène sur TiO <sub>2</sub> (110) . . . . .	17
4.3.1	Adsorption et diffusion d'un atome de Mo . . . . .	18
4.3.2	Croissance de films de Mo . . . . .	20
4.4	Métaux 3d sur TiO <sub>2</sub> (110) . . . . .	24
4.5	Conclusions et perspectives . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Diffraction de photoélectrons résonante</b>	<b>26</b>
5.1	Etats de défaut à la surface du TiO <sub>2</sub> . . . . .	27
5.1.1	TiO <sub>2</sub> (110) . . . . .	27
5.1.2	TiO <sub>2</sub> (100) . . . . .	33
5.1.3	Na/TiO <sub>2</sub> (110) . . . . .	33
5.2	Etats au niveau de Fermi dans la magnétite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	34
5.3	Développement d'une méthode de calcul . . . . .	35
5.4	Conclusions et perspectives . . . . .	36
<b>6</b>	<b>Diffusion multiple multicanales pour l'absorption de rayons X</b>	<b>37</b>
6.1	Introduction . . . . .	37
6.2	La méthode de la diffusion multiple multi-canal . . . . .	40
6.2.1	Historique . . . . .	40

6.2.2	La méthode de la diffusion multiple standard . . . . .	40
6.2.3	Pourquoi multi-canal? . . . . .	41
6.2.4	Diffusion multi-canal pour un atome isolé . . . . .	42
6.2.5	Calcul de la matrice $T$ de diffusion multi-canal . . . . .	43
6.3	Application aux seuils $L_{2,3}$ des éléments de transition . . . . .	46
6.3.1	Approche mono-électronique contre multiplets atomiques . . . . .	46
6.3.2	Composés du calcium . . . . .	48
6.3.3	Composés du titane . . . . .	51
6.4	Conclusions et perspectives . . . . .	56
<b>7</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>58</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>58</b>
	<b>Annexes</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Publications sélectionnées</b>	<b>64</b>
A.1	Publication I . . . . .	64
A.2	Publication II . . . . .	72
A.3	Publication III . . . . .	80
A.4	Publication IV . . . . .	87
A.5	Publication V . . . . .	93
A.6	Publication VI . . . . .	98
A.7	Publication VII . . . . .	109
<b>B</b>	<b>Liste des publications</b>	<b>116</b>
<b>C</b>	<b>Liste des communications orales</b>	<b>121</b>
<b>D</b>	<b>Activités d'encadrement</b>	<b>123</b>
<b>E</b>	<b>Curriculum vitae</b>	<b>125</b>

# Chapitre 1

## Introduction générale

Dans ce mémoire est présenté un résumé des travaux de recherche que j'ai effectués après ma thèse de doctorat, soutenue en janvier 1998. Pour la plupart, mes travaux se situent dans le domaine des sciences de surfaces, interfaces et films adsorbés. Le contrôle et la compréhension des propriétés des surfaces et adsorbats à l'échelle atomique, sont cruciaux pour le progrès dans le domaine des nanosciences, et ce progrès est actuellement tout à fait spectaculaire, au point d'être qualifié de "révolutionnaire" par certains. Pour les surfaces, ce progrès est fortement lié à la mise en point, pendant les dernières décennies, de nombreuses techniques d'analyses à l'échelle atomique (AFM, STM, TEM etc.) et des techniques spectroscopiques de plus en plus précises, grâce, notamment, au rayonnement synchrotron. Ce progrès dans les techniques expérimentales appelle à un progrès parallèle dans les méthodes théoriques, afin de pouvoir modéliser et mieux comprendre les phénomènes physiques qui sont devenus observables, ainsi que pour exploiter les données expérimentales de plus en plus précises.

### 1.1 Thématiques de recherche et organisation de ce document

Mes travaux sont essentiellement de caractère théorique mais, pour la plupart, appliqués à des résultats expérimentaux concrets. J'ai souvent collaboré avec des expérimentateurs et une partie de mes travaux de recherches est donc une combinaison d'études expérimentales et théoriques. Dans ces cas, ma contribution se limite en général à la partie théorique, sauf pour les études de diffraction de photoélectrons où j'ai aussi participé à l'expérience et, surtout, analysé les données. Pendant toute ma carrière, j'ai soit travaillé très proche de l'expérience en effectuant des modélisations de matériaux réels, qui peuvent être confrontées directement aux données expérimentales, soit j'ai développé de nouveaux schémas théoriques et méthodes de calcul, notamment dans le domaine des spectroscopies par rayons X.

J'ai regroupé mes travaux en cinq thèmes qui constituent les chapitres 2–6 de ce mémoire. Pour chacune des cinq thématiques j'ai sélectionné un ou deux articles significatifs qui sont reproduits dans l'annexe A. Les chapitres 2–4 portent sur différentes propriétés de films de métaux de transition adsorbés sur des substrats métalliques (2,3) ou d'oxydes (4). J'ai étudié le magnétisme (2), les spectres de photoémission (3) et les propriétés structurales et chimiques (4)

de ces systèmes. Le chapitre 5 est consacré à l'étude de la structure électronique des surfaces d'oxyde par une méthode expérimentale originale, la diffraction de photoélectrons résonante. Dans le dernier chapitre (6) je présente le développement d'une méthode de calcul de l'absorption de rayons X et son application à différents composés de métaux de transition.

Les annexes contiennent les publications sélectionnées, la liste de mes publications et communications orales, un résumé de mes activités d'encadrement et un curriculum vitae.

## 1.2 Prologue sur les méthodes de calcul

Pour modéliser les différentes propriétés des matériaux, j'ai utilisé plusieurs méthodes de calcul. Toutes les méthodes sont de type quantique, c'est-à-dire basées sur le calcul de structure électronique du système. Pour l'étude des propriétés magnétiques et structurales des surfaces et adsorbats (chapitres 2 et 4), j'ai utilisé des méthodes qui reposent sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT étant une théorie de l'état fondamental du système électronique; les propriétés magnétiques et structurales (du fondamental) peuvent être bien décrites dans ce schéma. La situation est différente pour les spectroscopies électroniques, notamment avec excitation d'un niveau de cœur. La DFT n'est pas conçue pour ces états (hautement) excités. Si on l'applique quand même, on peut facilement manquer des aspects essentiels des spectres. Pour les spectroscopies de photoémission de cœur et d'absorption X, j'ai donc utilisé et développé d'autres schémas théoriques qui seront présentés dans les chapitres correspondants (3 et 6).

### Théorie de la fonctionnelle de densité

Comme j'ai utilisé la DFT dans plusieurs chapitres (surtout en 2 et 4, et ailleurs comme étape intermédiaire) je donne ici une brève introduction dans cette approche théorique. La DFT est une théorie destinée à résoudre le problème d'un ensemble d'électrons en interaction qui sont soumis à un potentiel externe quelconque. En prenant comme potentiel externe le potentiel des noyaux atomiques, la théorie s'applique à la matière (atomes, molécules, solides). La DFT repose sur deux théorèmes, établis par P. Hohenberg et W. Kohn en 1964. Le premier théorème affirme que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$ . Comme l'inverse est évident, il existe une relation bi-univoque entre  $V_{\text{ext}}$  et  $\rho$ . Il en découle que l'énergie du fondamental  $E_g$  est aussi une fonctionnelle de la densité  $E_g = \mathcal{F}[\rho(r)]$ . L'énergie totale  $E_g$  est la somme d'une partie purement électronique (énergie cinétique et interaction électron-électron) et de l'énergie potentielle externe (interaction électrons-noyaux). Comme la partie purement électronique de  $E_g$  ne dépend pas explicitement de  $V_{\text{ext}}$ , la fonctionnelle de cette partie,  $\mathcal{F}_{el}$  est *universelle*, c'est-à-dire elle est identique pour tous les systèmes (avec le même nombre d'électrons). La fonctionnelle de l'énergie potentielle externe est triviale ( $\int \rho(r)V_{\text{ext}}(r)dr$ ); il en suit que la connaissance de  $\mathcal{F}_{el}[\rho]$  permet de calculer l'énergie totale de n'importe quel système. Toutefois, l'expression exacte de  $\mathcal{F}_{el}[\rho]$  n'est pas connue.

Le deuxième théorème affirme que la vraie densité est un minimum de cette fonctionnelle ce qui implique que l'on peut chercher des approximations de  $E_g$  par une méthode variationnelle. Kohn et Sham ont montré comment on peut calculer la densité à partir d'une équation

mono-électronique qui porte leurs noms. Ils ont également proposé une approximation (dite de densité locale, LDA) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation, qui est la partie inconnue de la fonctionnelle universelle. Aujourd'hui il existe un grand nombre de fonctionnelles d'échange-corrélation différentes.

Dans ce travail, nous avons utilisé des fonctionnelles de type GGA ("generalized gradient approximation"). Dans GGA des termes dépendants du gradient de la densité  $\nabla\rho(r)$  sont ajoutées au potentiel LDA. Les fonctionnelles GGA sont très populaires parce qu'elles donnent des résultats satisfaisant pour une grande classe de matériaux. Si les résultats sont souvent très bons sur le plan structural, il faut noter que ce n'est pas nécessairement le cas pour les propriétés électroniques. Par exemple, le gap dans les semi-conducteurs et isolants est systématiquement sous-estimé et les états dans le gap peuvent être moins bien représentés que dans des schémas hybrides DFT – Hartree-Fock (voir la discussion sur l'état de défaut du  $\text{TiO}_2$  dans le chapitre 5.1).

# Chapitre 2

## Structure magnétique de films ultraminces de métaux de transition

*Ce chapitre est un résumé de mes travaux sur le magnétisme de films minces de métaux de transition, effectués pendant les premières années après ma thèse. Ces travaux font l'objet des articles [6,7,33] de ma liste des publications. Le magnétisme des films minces avait été, de fait, un des deux sujets principaux de ma thèse. C'est pourquoi, je me limiterai ici à une présentation courte, en mettant l'accent sur les résultats obtenus. Pour un exposé des aspects généraux de ce sujet, en particulier de la méthode de calcul, j'invite le lecteur intéressé à consulter ma thèse de doctorat [Krü98].*

Le magnétisme des films minces joue un rôle clé pour les applications actuelles et futures dans le domaine de l'électronique de spin. Le phénomène de la magnéto-résistance géante, qui est une propriété de certaines multicouches (minces) et dont la découverte par A. Fert et P. Grünberg a été récompensé par le prix Nobel de physique en 2007, n'en est que l'exemple le plus connu.

### 2.1 Monocouches triangulaires sur Cu(111) et Ag(111)

*La publication principale sur ce travail [P. Krüger et al., Phys. Rev. B **61** (2000) 15277] est reproduite en annexe A.1.*

Les monocouches (MC) de métaux de transition sont intéressantes parce qu'elles constituent la limite ultime de la couche mince et aussi la meilleure réalisation d'un système de magnétisme de bandes à deux dimensions. Grâce à l'épitaxie il est possible, en choisissant un substrat approprié, de former des réseaux 2D de différentes symétries (carré, rectangulaire, triangulaire, etc.) et même de faire varier, dans certaines limites, le paramètre du réseau. Des substrats de métaux nobles ont été beaucoup étudiés. D'un côté pour comprendre l'interface métal noble - métal de transition dans les multicouches magnétiques à magnéto-résistance géante et d'un autre côté parce que les métaux nobles peuvent être supposés de n'avoir que peu d'influence sur le magnétisme de la monocouche adsorbée; ces systèmes permettraient donc d'étudier les propriétés intrinsèques de la monocouche magnétique.

En ce qui concerne les études théoriques par calcul *ab initio* avant l'an 2000, beaucoup

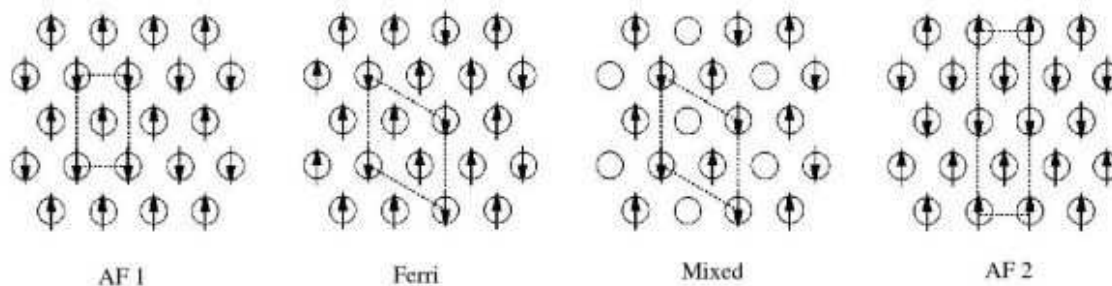


FIG. 2.1 – Les ordres de spin (autres que ferromagnétique) considérés pour la monocouche triangulaire. Dans la configuration *Mixed* un moment magnétique sur trois est nul.

de travaux avait été consacrés aux monocouches de métaux de transition sur la face (100) des métaux nobles, c.a.d. aux monocouches de symétrie carrée. Les monocouches de symétrie triangulaire, par contre, n’avaient encore été que très peu étudiées par des calculs, bien que les surfaces les plus stables des métaux nobles, fcc (111), soient de symétrie triangulaire.

Nous avons effectué une étude systématique du magnétisme des monocouches des métaux  $3d$ , sur des substrats Cu(111) et Ag(111) par calcul de structure électronique *ab initio*. Nous avons utilisé de programme LMTO (pour *linear muffin tin orbitals* [And84]) dans l’approximation de sphère atomique (ASA) qui est une méthode rapide et précise pour le magnétisme des métaux en structure compacte. La méthode LMTO emploie la théorie de la fonctionnelle de densité et nous avons utilisé le potentiel d’échange-corrélation de Langreth-Mehl-Hu [Lan81] de type GGA. Le système monocouche adsorbée/substrat est modélisé par un slab de taille finie et le vide entre deux slabs est remplis par des couches de sphères vides.

Nous avons comparé cinq ordres de spin différents pour le réseau triangulaire : l’ordre ferromagnétique (“Ferro”) et les quatre configurations montrées sur la Fig. 2.1. Ces ordres ont été choisis parce que ce sont tous les états fondamentaux possibles du modèle d’Ising sur réseau triangulaire avec interaction entre premier et deuxième plus proche voisins [Tan75]. La configuration “Mixed” n’est pas un état possible du modèle d’Ising standard, mais c’est un état fondamental possible d’un modèle d’Ising étendu par un terme qui représente un coût d’énergie pour la formation du moment magnétique. [Bal91] Cette extension du modèle d’Ising a été introduite pour décrire la transition magnétique–non-magnétique dans les systèmes antiferromagnétiques frustrés.

Les ordres de spin les plus stables sont donnés dans le tableau 2.1 pour les différentes monocouches. On trouve des résultats attendus pour le Fe et le Co (Ferro) ainsi que pour le Cr et le Mn (Antiferro). La première surprise est que les MC de Ni sont non-magnétiques alors que le Ni est ferromagnétique en volume ainsi qu’en MC carrée. Nous avons pu expliquer l’absence de magnétisme par la forme particulière de la densité d’états Ni-3d de la MC triangulaire et par un décalage de la densité d’états qui est induit par l’hybridation avec le substrat. La deuxième surprise est que le V, non-magnétique en volume, est ferri-magnétique sur Ag(111). C’est une conséquence du fait que les distances V-V sont beaucoup plus grandes dans la MC/Ag qu’en volume. Il en résulte une largeur de bande fortement réduite ce qui favorise l’apparition de magnétisme.



élément	sur Cu(111)						sur Ag(111)					
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
ordre	Non	AF1	AF1	Fo	Fo	Non	Fi	AF1	AF2	Fo	Fo	Non
$J_1$		< 0	-28	48	37		< 0	-79	3	48	31	
$J_2$		-7	-21	-10	5		8	-3	-8	-7	3	

TAB. 2.1 – Les ordres de spin les plus stables pour les monocouches triangulaires de métaux  $3d$  sur Cu(111) et Ag(111). Non=non-, Fo=Ferro-, Fi=Ferri-, AF=Antiferro-magnétique, voir Fig. 2.1.  $J_1$  et  $J_2$  sont les constantes de couplage de spin du modèle d’Ising.  $J > 0$  signifie un couplage ferro-magnétique.

Dans le cas des monocouches de Mn et de V sur Ag(111), il existe des données expérimentales de photoémission inverse. Nous avons calculés ces spectres pour les différents ordres de spin. Les spectres obtenus pour la configuration magnétique de l’état fondamental s’accordent le mieux avec les spectres expérimentaux, ce qui donne une confirmation du résultat du calcul d’énergie totale.

Nous avons calculé les constantes de couplage de spin du modèle d’Ising par ajustement sur les énergies *ab initio*. Les constantes de premiers et deuxième plus proches voisins,  $J_1$  et  $J_2$ , sont données dans le tableau 2.1. Ces constantes nous ont servi pour discuter des configurations de spins plus complexes, notamment des ordres non-colinéaires. En effet, un état non-colinéaire où chaque spin fait un angle de  $120^\circ$  avec tous ses voisins est attendu d’après le modèle de Heisenberg (classique) pour le réseau triangulaire avec  $J_1 < 0$  et  $J_2 = 0$ . Il est facile de voir que cet état dit de Néel est plus stable que tous les ordres colinéaires considérés ici, si et seulement si  $J_1 < 0$  et  $J_2 > J_1/8$ . Avec les valeurs de  $J_{1,2}$  obtenues ici, on peut donc prévoir, toujours selon le modèle de Heisenberg, que l’état de Néel est l’état fondamental pour V/Ag, Cr/Ag et probablement aussi pour Cr/Cu.

Pratiquement en même temps que nous avons publié ce travail, les premiers calculs *ab initio* de spin non-colinéaires pour monocouches triangulaires sont apparus [Kur00]. Pour le Cr sur Cu(111) ou Ag(111), ces calculs s’accordent que l’état de Néel est le plus stable, mais pour les monocouches de Mn, divers états (colinéaires ou non) ont été prédits sans atteindre un vrai consensus [Kur00, Scv00, Kur01]. Quelques années plus tard, l’état de Néel a été observé par microscopie STM résolue en spin pour Mn/Ag(111) [Gao08].

## 2.2 Magnétisme des couches minces de fer fcc sur Cu(111)

Les couches mono-atomiques sont très intéressantes d’un point de vue fondamentale, mais ce sont des couches plus épaisses qui sont utilisées pour les applications technologiques. J’ai fait une étude sur le magnétisme d’une couche magnétique (un peu) plus épaisse, à savoir le Fe en structure fcc sur Cu(111), publié dans *Magnetic structure of fcc Fe on Cu(111)*, P. Krüger, Phys. Rev. B. **64** (2001) 094404. Voici un bref résumé de cette étude.

A température ambiante, le fer a une structure cubique centrée (bcc) et la structure cubique face centrée (fcc) est métastable. En couche mince sur un substrat adapté, la structure fcc peut être stabilisée. Le fer fcc présente un ordre magnétique complexe en volume, à savoir une onde

de densité de spin hélicoïdale. En 1998, des films minces de fer fcc isotropes ont été stabilisés pour la première fois sur le substrat Cu(111) [She98]. Des mesures de magnétisme ont montré que le film est ferromagnétique jusqu'à trois monocouches, après quoi l'aimantation moyenne du film chute à environ 40% de la valeur d'un ordre ferromagnétique. J'ai étudié la structure magnétique de films minces de fer fcc sur Cu(111) en fonction de l'épaisseur du film de fer afin de comprendre les résultats expérimentaux. Pour des épaisseurs d'une à six monocouches j'ai considéré tous les ordres de spin colinéaires possibles avec un alignement ferromagnétique dans le plan de chaque monocouche. Pour la quantité mesurée expérimentalement, à savoir l'aimantation totale du film en fonction de l'épaisseur du film, les résultats du calcul sont en bon accord qualitatif avec l'expérience. A partir du spectre d'énergie totale de tous les ordres magnétiques et les profils des moments magnétiques dans le film de fer, j'ai pu donner une explication de la transition haut-bas spin observée pour une épaisseur du film de  $\sim 3.5$  MC. La transition est due à la compétition entre (i) un effet de surface/interface où les moments magnétiques sont augmentés et où il y a un couplage préférentiellement ferromagnétique entre deux plans de fer adjacents et (ii) un effet de volume qui donnent lieu à des corrélations d'onde de densité de spin à l'intérieur du film.

## Chapitre 3

# Effets de corrélation dans la photoémission 2p de films de manganèse

*Dans ce chapitre est présenté un résumé de mes travaux sur la spectroscopie de photoémission de cœur du manganèse en films minces sur différents substrats. J'ai commencé la première étude lors de mon stage postdoctoral à l'université de Tokyo et j'ai continué à l'ESRF. Récemment, j'ai repris le sujet pour modéliser de nouvelles expériences. Ces études ont fait l'objet des articles [8,13,34] de ma liste des publications. Avec le même modèle théorique, nous avons étudié encore d'autres types de spectroscopies, à savoir l'absorption  $X$  et l'émission  $X$  résonante (articles [9,11,37]) mais je me limiterai ici aux résultats sur la photoémission.*

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les films ultraminces de métaux de transition peuvent présenter des propriétés magnétiques très différentes du massif. Dans les monocouches, la coordination est réduite et, pour certains substrats (par exemple Ag(001) et Ag(111)) les distances inter-atomiques sont augmentées. Par conséquent, la largeur  $W$  de la bande  $3d$  est diminuée. Une diminution de  $W$  entraîne en général une augmentation des moments magnétiques, ce que nous avons effectivement observé dans les monocouches  $3d$  sur Ag(111) (à l'exception du Ni), voir chapitre précédent. Cette amplification du magnétisme est aussi un signe que les corrélations électroniques sont devenues plus importantes. La mesure la plus simple des corrélations électroniques est le rapport  $U/W$ , où  $U$  est l'intégrale de Coulomb (écranée) entre deux électrons  $3d$ . Lorsque  $W$  diminue,  $U$  reste généralement constant ou augmente légèrement, et donc les corrélations électroniques, mesurée par  $U/W$  augmentent.

La spectroscopie de photoélectrons de cœur est très sensible aux effets de corrélations électroniques. Pour des films de manganèse d'une épaisseur d'une monocouche ou moins, adsorbés sur différents substrats de métal noble, des structures nouvelles (satellites) dans la raie Mn-2p ont été observées dans plusieurs travaux expérimentaux [Rad97, Sch99].

### 3.1 Films minces de Mn sur Ag(100)

*La publication la plus significative sur ce travail [P. Krüger and A. Kotani, Phys. Rev. B 61 (2000) 15277] est reproduite dans l'appendice A.2.*

Pour des films de Mn sur un substrat Ag(100), Schieffer et al. [Sch99] ont observé des satellites prononcés dans les spectres de photoémission Mn-2p. La forme de la raie dépend fortement des propriétés structurales des films, notamment de l'épaisseur du film et du degré d'interdiffusion avec le substrat. Pour comprendre ces résultats expérimentaux, nous avons effectué une étude théorique avec un modèle d'impureté. L'atome de Mn émetteur est vu comme une impureté qui est couplée par hybridation d'orbitales à la structure électronique de l'environnement, c.a.d. à ses voisins de Mn ou d'Ag. Pour construire un modèle réaliste, nous avons effectué des calculs ab initio des différents systèmes Mn/Ag(001) (avec la même méthode de calcul que dans le chapitre précédent).

La Fig. 3.1 montre la structure électronique de la monocouche de Mn/Ag et du Mn volume fct (=tétragonal face centrée) structure adoptée pour des couches épaisses de Mn/Ag. On voit que dans la monocouche, la largeur de bande Mn 3d est très faible ( $\sim 1$  eV) par rapport au volume, ce qui donne lieu à une forte augmentation du moment magnétique ( $2.6 \rightarrow 4.0\mu_B$ ) et à des effets de corrélation dans les spectres Mn 2p, comme nous allons le montrer par la suite. On voit aussi que les centres des bandes Mn- $\uparrow$  et Mn- $\downarrow$  sont séparés d'environ 3 eV, et ce à la fois pour la monocouche et pour le volume. À partir des positions des bandes sur la Fig. 3.1 nous avons construit le modèle d'impureté qui est schématisé sur la Fig. 3.2. Le couplage entre l'impureté et les bandes est traité en liaisons fortes, et les intégrales de transfert (ou "d'hybridation") vers les plus proches voisins ont été estimées à partir des tables de Harrison [Har80]. La partie atomique du modèle contient le couplage spin-orbite 2p et les interactions de Coulomb et d'échange 2p-3d et 3d-3d. La plupart de ces paramètres atomiques sont calculés ab initio avec le programme de R. Cowan [Cow81]. Le paramètre de transfert de charge est choisi de façon à obtenir le même nombre d'électrons  $d$  que dans le calcul ab initio  $\sim 5.5$ . Essentiellement un seul paramètre, l'intégrale de Coulomb écrantée  $U(2p, 3d)$  est ajusté à l'expérience, mais nous avons gardé la même valeur (4.5 eV) pour tous les systèmes considérés.

Le spectre (isotrope) de photoémission de cœur est donné, dans l'approximation soudaine, par

$$I(\epsilon_B) = \sum_{f,\nu} |\langle f | a_\nu | g \rangle|^2 \delta(E_f - E_g - \epsilon_B) \quad (3.1)$$

où  $\epsilon_B$  est l'énergie de liaison mesurée,  $g$  est l'état fondamental à  $N$  électrons avec énergie  $E_g$ ,  $f$  sont les états finals à  $N-1$  électrons avec énergie  $E_f$  et  $a_\nu$  est l'opérateur d'annihilation d'un électron de cœur dans la spin-orbitale  $\nu$  ( $=m_l, m_s$ ).

J'ai écrit un programme informatique qui calcule la matrice hamiltonienne entre états à  $N$  électrons, la diagonalise et calcule le spectre de photoémission par l'éq. (3.1). Les spectres obtenus avec le modèle d'impureté sont montrés dans la Fig. 3.3 (gauche) et comparés avec l'expérience. On constate que la structure en satellite des spectres est bien reproduite par la théorie et que l'évolution en fonction de l'épaisseur du film est également en bon accord avec l'expérience. L'analyse des résultats montre que le satellite correspond essentiellement à la

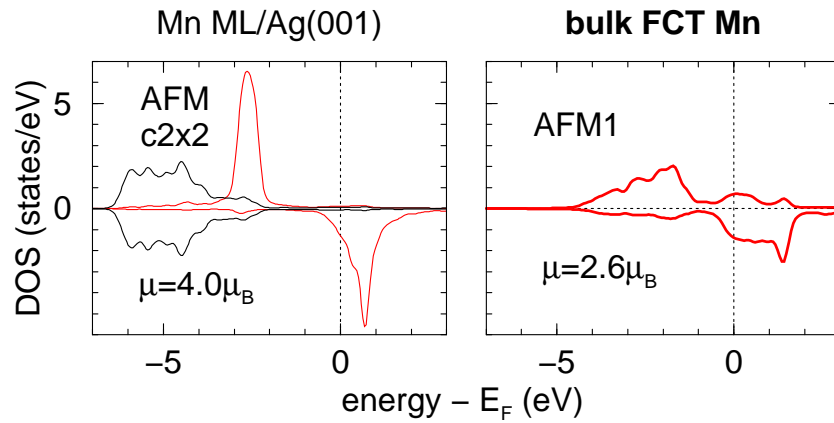


FIG. 3.1 – Densités d'états (DOS) locales obtenues par calcul ab initio pour une monocouche de Mn/Ag(001) et pour Mn fct volume. DOS locale de Mn (Ag) en rouge (noir). La DOS spin up (down) est tracée positive (négative).

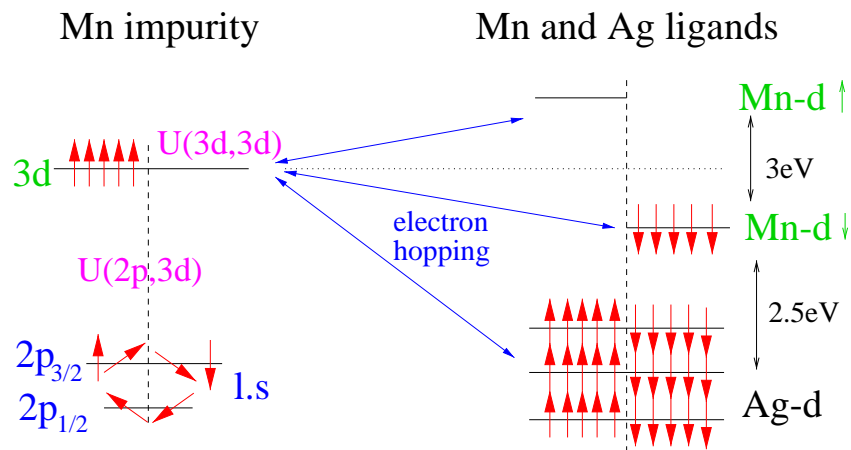


FIG. 3.2 – Schéma du modèle d'impureté pour le calcul des spectres Mn-2p.

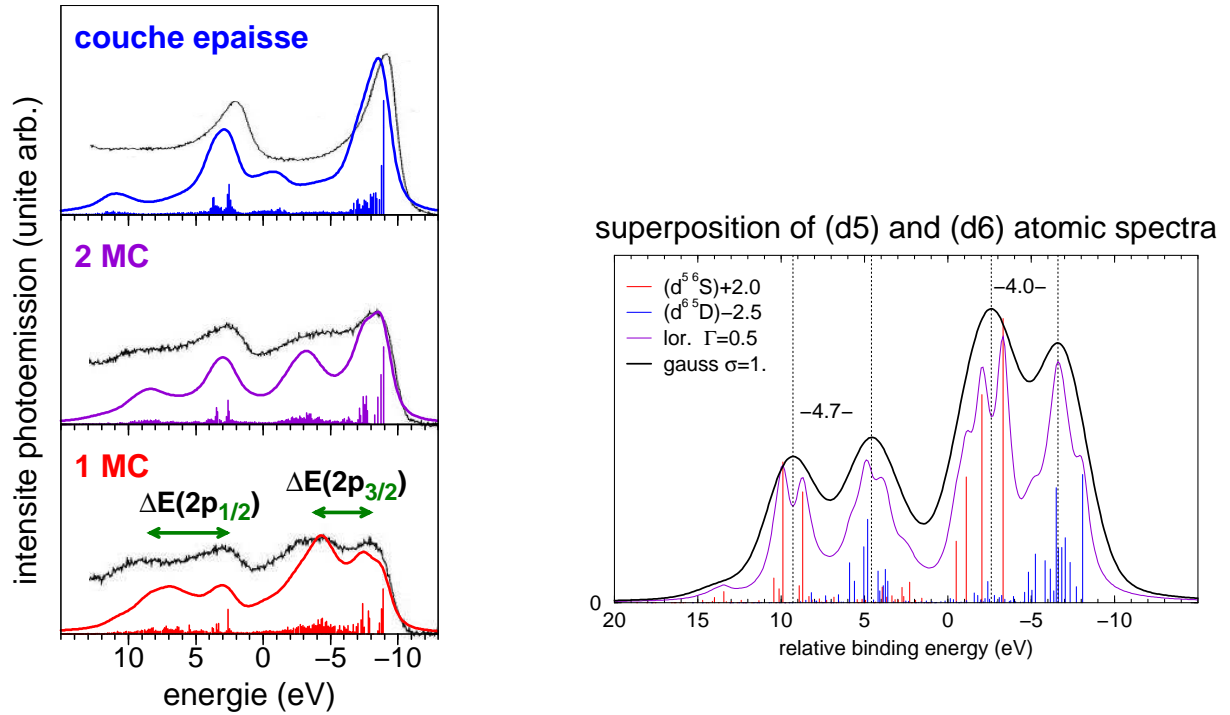


FIG. 3.3 – Gauche : spectres de photoémission Mn-2p pour Mn/Ag(001) calculé avec le modèle d’impureté en fonction de l’épaisseur du films de Mn (en monocouches, MC) et comparaison avec les données expérimentales [Sch99]. Droite : spectres atomiques pour 5 et 6 électrons  $d$ , décalés et superposés.

configuration électronique  $2p^5 3d^5$  et la raie principale à  $2p^5 3d^6$ . Ces deux types d’états finals peuvent être distingués tant que les fluctuations de charges sont lentes (mais non-nulles) c’est-à-dire que l’hybridation entre les orbitales  $3d$  sur deux atomes de Mn voisins est petite devant l’interaction Coulombienne ( $2p$ - $3d$  et  $3d$ - $3d$ ). C’est le cas pour des films d’une épaisseur de l’ordre de la monocouche atomique. Dans les films épais, en revanche, la structure locale se rapproche de celle du Mn volume. L’hybridation entre atomes de Mn est alors fortement augmentée ce qui donne lieu à essentiellement un seul type d’état final, qui est délocalisé sur tout le système. On observe aussi sur les spectres expérimentaux que l’écart  $\Delta E$  entre la raie principale et le satellite est d’environ 1 eV plus grand pour la raie  $2p_{1/2}$  que pour la raie  $2p_{3/2}$ , (voir Fig. 3.3, à gauche, graphe du bas). Ce résultat est assez bien reproduit par nos calculs et nous avons montré qu’il est dû à des interactions de type multiplets atomiques. Une superposition simple des spectres atomiques pour 5 et 6 électrons  $3d$  est montrée sur la Fig. 3.3 de droite. A cause de la structure complexe de multiplets atomiques, l’écart apparent entre les sous-niveaux  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  n’est pas le même pour ces deux configurations finales. Par conséquent, l’écart entre la raie principale et le satellite est de 0.7 eV plus grand pour la raie  $2p_{1/2}$  que pour la raie  $2p_{3/2}$  en bon accord avec l’expérience.

Le modèle d’impureté utilisé ici a été construit à partir de la limite d’une monocouche. Il n’est pas complètement adapté pour retrouver la limite du Mn massif. En effet, on peut observer un petit désaccord entre expérience et calcul pour la couche épaisse (Fig. 3.3, à gauche, graphe

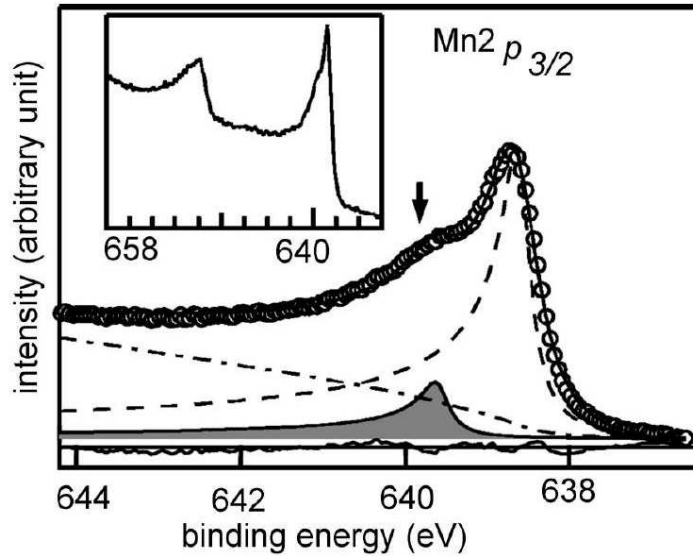


FIG. 3.4 – Spectre Mn- $2p_{3/2}$  expérimental d’une couche épaisse de Mn/Ag(111) avec décomposition en deux pics. L’inset montre le spectre Mn-2p complet.[Shu07]

du haut). Dans l’étude suivante nous avons utilisé un modèle d’amas modifié, où la limite du métal massif est mieux décrite.

### 3.2 Mn massif : origine du satellite de 1 eV

Plus récemment, l’équipe de S. Barman de Indore, Inde, a effectué des expériences de photoémission sur des films relativement épais (44 monocouches) de Mn sur Al(111), qui peuvent être assimilés à du Mn massif. Grâce à une très bonne résolution expérimentale, l’existence d’un pic jusqu’alors caché sous la raie principale Mn- $2p_{3/2}$  a été découvert, voir Fig. 3.4. Pour comprendre l’origine de ce “nouveau” satellite, j’ai fait une étude par un modèle d’impureté. Le modèle est très proche de celui utilisé pour Mn/Ag, sauf qu’il n’y a pas de bande de Ag, et que j’ai mis à zéro le splitting d’échange de la bande de Mn. Cette modification ne change pas beaucoup les résultats pour des faibles hybridations entre l’atome émetteur et les Mn voisins (notée  $V$ ). En revanche, c’est un bien meilleur modèle pour la limite de grande hybridation qui caractérise le Mn massif et qui nous intéresse ici. J’ai étudié le spectre de photoémission en fonction de  $V$ , voir Fig. 3.5.  $V = 0.0$  correspond à l’atome isolé. Toute la structure fine est un effet de multiplet atomique. Pour une faible hybridation  $V = 0.5$  eV, on observe un satellite intense à 4.5 eV. C’est le même type de satellite de transfert de charge qui a été observé dans les couches ultraminces de Mn/Ag. Lorsque  $V$  augmente, le satellite de transfert de charge disparaît très vite, mais le satellite à 1 eV subsiste beaucoup plus longtemps. La valeur de  $V$  pour le Mn massif peut être estimée à 1.0–1.5 eV. Dans cette gamme de  $V$  le satellite de transfert de charge est absent, mais le satellite à 1 eV a une intensité de 10-25% par rapport à la raie principale, ce qui est en bon accord avec l’expérience, voir Fig. 3.4. L’évolution du spectre en fonction de  $V$  à partir de la limite atomique ( $V=0$ ), suggère fortement que le satellite à 1 eV

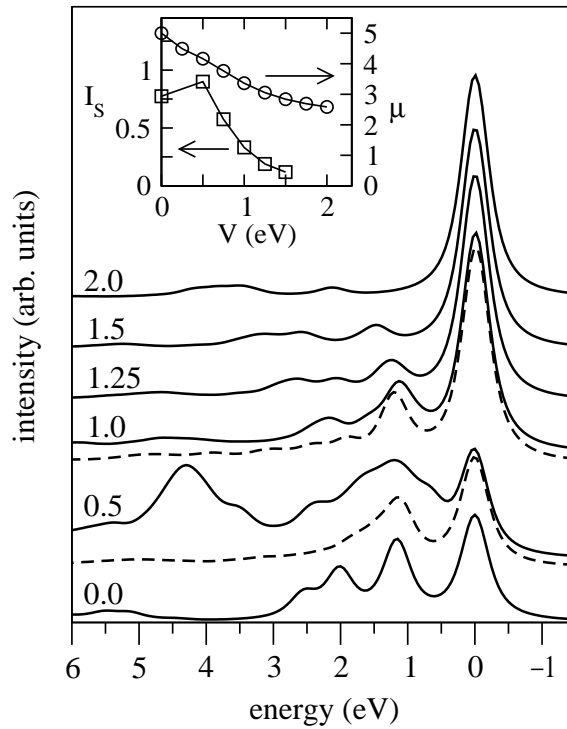


FIG. 3.5 – Spectres Mn- $2p_{3/2}$  calculés en fonction de l’hybridation  $V$  entre l’atome émetteur et ses voisins. Les spectres sont alignés sur la raie de plus basse énergie pour faciliter la comparaison. Les spectres en pointillé correspondent à  $U(2p,3d)=0$ .

est d’origine de type multiplet plutôt que de type transfert de charge. Pour preuve, j’ai calculé les spectres en mettant le paramètre  $U(2p, 3d)$  à zéro. Ces spectres sont montrés en pointillés. Pour  $U(2p, 3d) = 0$ , des satellites de transfert de charge sont impossibles. Le fait que le satellite à 1 eV persiste montre qu’il s’agit d’un satellite de multiplets.

Cette étude a donné lieu à la publication suivante, où ma contribution est la partie théorique. *Understanding the 2p core-level spectra of manganese : Photoelectron spectroscopy experiments and Anderson impurity model calculations*, A. K. Shukla, P. Krüger, R. S. Dhaka, D. I. Sayago, K. Horn, and S. R. Barman, Phys. Rev. B **75** (2007) 235419.



# Chapitre 4

## Adsorption et croissance de métaux sur oxyde

*Avant 2003, la plupart de mes travaux portait sur des films de métaux de transition sur des substrats métalliques, voir les deux chapitres précédents. En intégrant l'équipe "Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques" (SIOM) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) en septembre 2003, j'ai orienté mes recherches vers l'étude des surfaces d'oxydes. Un des sujets principaux de notre équipe est la réactivité des métaux de transition avec une surface d'oxyde. Il s'agit de comprendre les réactions chimiques qui ont lieu lors du dépôt du métal, et les premiers stades de la croissance de la couche métallique. J'ai contribué à ces recherches par la modélisation "ab initio" des processus d'adsorption, diffusion et croissance de métaux de transition sur un substrat d'oxyde, à savoir  $\text{TiO}_2(110)$  rutile. Dans ce chapitre je donne un résumé de ces travaux qui font l'objet des articles No [12,14,17-21,35,39] de ma liste des publications. Les deux publications les plus significatives sont reproduites en annexe A.3 et A.4.*

### 4.1 Introduction

Des nouvelles structures métalliques de taille nanométrique supportées sur un substrat d'oxyde présentent un grand intérêt autant pour la recherche fondamentale que pour des applications technologiques. Ces applications sont par exemple dans le domaine de la catalyse, des capteurs de gaz ou des composants micro-électroniques. D'un point de vue fondamental, il s'agit de comprendre la croissance du métal afin de pouvoir fabriquer des nano-objets de structures souhaitées (agrégats, chaînes, couches mono-atomiques, etc.) En contrôlant les propriétés structurales (taille, dimensionalité, structure cristallographique, morphologie) des nano-objets, il est possible de modifier leurs propriétés physico-chimiques et notamment leur réactivité chimique, ce qui ouvre la possibilité d'utiliser ces nouveaux matériaux pour des applications.

Le dioxyde de titane est un matériaux qui est utilisé dans des domaines d'applications très variés, allant des pigments de peinture, à travers la catalyse jusqu'aux cellules photo-voltaïques. La surface  $\text{TiO}_2(110)$  rutile est la surface la plus stable du  $\text{TiO}_2$ . C'est probablement la surface d'oxyde métallique la plus étudiée ces vingt dernières années [Die03]. Des particules métalliques supportées sur  $\text{TiO}_2$  ont été étudiées pour de nombreux éléments; leur intérêt technologique

se trouve en catalyse et comme capteurs de gaz. Notre équipe s’est intéressée à la croissance de métaux de transition 3d [MS99] et 4d (Mo) [Dom04] sur  $\text{TiO}_2(110)$ . Pour ces systèmes j’ai effectué des calculs quantiques d’énergie totale afin de déterminer les structures d’équilibre, leurs stabilités relatives, les processus de diffusion et les propriétés électroniques.

## 4.2 Méthode de calcul

Pour toutes les études présentées dans ce chapitre, nous avons utilisé le logiciel VASP (“Vienna Ab initio Simulation Package”)[Kre93, Kre96] qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est brièvement introduite dans le chapitre 1.2. VASP est une méthode dite d’ondes planes – pseudo-potentiel. Les orbitales de base sont des ondes planes. Autour des noyaux atomiques, le vrai potentiel est très attractif parce que peu écranté par les électrons. Pour pouvoir résoudre l’équation de Kohn–Sham avec un nombre raisonnable d’ondes planes, on remplace, dans une petite sphère autour du noyau, le vrai potentiel par un “pseudo-potentiel” beaucoup plus “mou”, c.a.d. moins attractif. Un bon pseudo-potentiel est tel que les pseudo-fonctions d’onde ont un nombre minimal de nœuds à l’intérieur de la sphère et qu’elles sont identiques aux vraies fonctions d’onde à l’extérieur de la sphère. Par exemple la vraie orbitale 5s du Mo est remplacée par une pseudo-orbitale de type 1s qui a la même forme à l’extérieur et la même énergie que l’orbitale Mo-5s. Pour les résultats présentés ici sur métal/ $\text{TiO}_2$ , nous avons utilisé les pseudopotentiels “ultra-moux” fournis dans VASP[Kre94] et le potentiel d’échange–corrélation GGA-PW91. Comme limite (“cut-off”) des ondes planes nous avons pris 400 eV. Les paramètres de maille optimisés du  $\text{TiO}_2$  ( $a=4.657\text{Å}$ ,  $c=2.976\text{Å}$ ) sont environ 1% supérieur aux valeurs expérimentales, ce qui est habituel pour des potentiels d’échange-corrélation de type GGA. Nous avons modélisé le substrat  $\text{TiO}_2(110)$  par une couche (ou “slab”) de 9 plans atomiques c.a.d. trois tri-couches O-Ti-O. Les 2 plans les plus éloignés de la surface ont été gelés alors que tous les autres plans peuvent relaxer. Pour des raisons de conditions aux limites périodiques les slabs sont répétés (dans la direction normale à la surface). Nous avons choisi un espace vide de 10 Å entre deux slabs successifs. Avec ces paramètres nous avons obtenus des relaxations de surface du  $\text{TiO}_2(110)$  en bon accord avec la littérature. Pour les études d’atomes adsorbés et de clusters, nous avons pris une supercellule de surface  $p2 \times 4$ , de dimension  $13.2 \times 11.9\text{Å}$ . Seul le point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin (BZ) a été utilisé pour les optimisations structurales. Dans la plupart des cas, les énergies ont été re-calculées avec quatre points dans la BZ. En général, les calculs sont faits sans polarisation de spin. Des tests ont été faits avec polarisation de spin pour l’atome de Mo adsorbé. Même si le moment magnétique n’est pas toujours nul, nous avons trouvé que la polarisation de spin ne modifie que de façon négligeable les énergies structurales.

## 4.3 Molybdène sur $\text{TiO}_2(110)$

Le système molybdène sur dioxyde de titane est intéressant pour la catalyse. Des particules supportées d’oxyde de molybdène sont des catalyseurs pour l’hydro-désulfurisation[Cha01] ou l’oxydation partielle d’hydrocarbures [Hu95]. Notre équipe a étudié la réactivité et la crois-

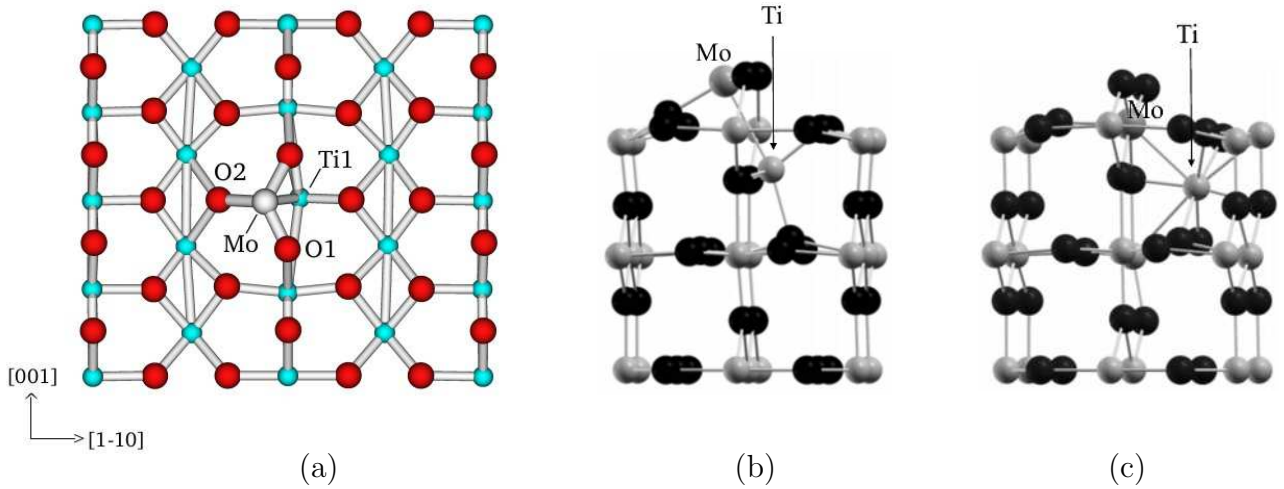


FIG. 4.1 – Structures calculées pour un atome de Mo adsorbé sur  $\text{TiO}_2(110)$ . (a) Vue du dessus (le long  $[110]$ ) du site d’adsorption stable UH (“upper hollow”). (b) Vue de côté (le long  $[001]$ ) du site UH. (c) Vue de côté du site substitutionnel.

sance du molybdène sur la surface  $\text{TiO}_2(110)$  lorsque le molybdène est déposé “par voie physique”, c’est-à-dire par évaporation du métal dans une chambre ultra-vide. Domenichini et al. [Dom04, Dom06] ont montré par photoémission que le Mo s’oxyde fortement lors de l’adsorption sur  $\text{TiO}_2$ . En augmentant la quantité de métal déposée, le degré d’oxydation du Mo diminue et le Mo finit par former une couche métallique pour un recouvrement correspondant à environ 3 monocouches [Dom06]. Les images de microscopie par transmission d’électrons [Dom04] montrent que le Mo croît en structure cubique centré (bcc), qui est la phase stable du Mo. Pour un dépôt suffisamment lent et un recouvrement de 0.5-2 monocouches, des mesures de diffraction de photoélectrons ont révélé que la croissance Mo/ $\text{Ti}_2(110)$  est épitaxiale selon  $\text{bcc}(100)/\text{rutile}(110)$ . La morphologie de la couche de Mo a été étudiée en microscopie à balayage par effet tunnel (STM) par Berkō et al. [Ber05] Pour un dépôt à température ambiante, le Mo forme une couche continue. Après recuit, il y a formation de particules rondes ou carrées dont la taille augmente avec la température du recuit. Pour des recouvrements très faibles des particules allongées, de 0.5–1 nm de largeur et orientées le long de l’axe  $[100]$  du  $\text{TiO}_2(110)$  ont été observées [Kit03].

Pour mieux comprendre les processus microscopiques derrière ces phénomènes, nous avons fait des études théoriques sur l’adsorption et la diffusion d’un atome isolé de Mo sur  $\text{TiO}_2(110)$ , ainsi que sur la structure de clusters et de films continus de Mo.

### 4.3.1 Adsorption et diffusion d’un atome de Mo

Nous avons calculé les sites d’adsorption d’un atome de Mo sur  $\text{TiO}_2(110)$ . Le site le plus stable est appelé site “upper hollow” (UH), où l’atome adsorbé est lié à deux atomes d’oxygène “pontants”(O1), un oxygène dans le plan (O2) et un atome de titane (Ti1), voir Fig. 4.1 a. Ces quatre atomes du substrat, qui sont liés au Mo, montrent de très fortes relaxations lors de l’adsorption du Mo. Le plus grand déplacement (1.3 Å) est observé pour l’atome Ti1, voir

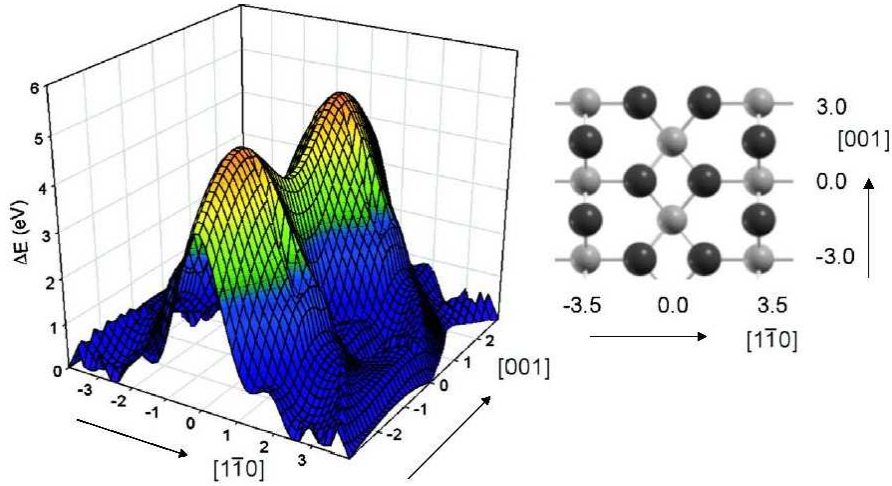


FIG. 4.2 – Surface d'énergie potentielle d'un atome de Mo adsorbé sur  $\text{TiO}_2(110)$ . Une cellule double  $1 \times 2$  est montrée.

Fig. 4.1 b. Dans cette structure, Mo et Ti1 ont une coordination similaire avec trois liaisons courtes métal-oxygène. Il en résulte que le molybdène est fortement oxydé. En effet, la charge de l'atome de Mo, calculée selon la méthode de Bader, est de  $+2.1e$ , comparable avec la valeur de  $+2.5e$  obtenue pour l'ion de Ti (formellement  $\text{Ti}^{4+}$ ) dans  $\text{TiO}_2$ . C'est en accord avec le résultat expérimental d'une forte oxydation du Mo pour de faibles recouvrements [Dom04, Dom06]. Afin de connaître les chemins et barrières de diffusion de l'atome de Mo sur  $\text{TiO}_2(110)$  nous avons calculé la surface d'énergie potentielle, qui est montrée sur la Fig. 4.2. La barrière de diffusion dans la direction  $[1\bar{1}0]$  est de 3.8 eV et celle le long  $[001]$  est de 2.0 eV. Avec des valeurs aussi élevées, la diffusion est impossible à température ambiante. Le temps caractéristique  $\tau$  pour un processus de diffusion est donné par la loi d'Arrhenius  $1/\tau \equiv \Gamma = \nu_0 \exp[-\Delta E/(k_B T)]$ , où  $\nu_0$  est la fréquence d'essai (ou "coefficient pré-exponentiel") qui est typiquement de  $10^{13}$  Hz, et  $\Delta E$  est la barrière. Avec  $\Delta E=2\text{eV}$  et  $T=300\text{K}$ , on obtient un temps de diffusion de l'ordre de  $10^{20}$  s. C'est seulement pour  $T > 800$  K que la diffusion de surface devient possible à l'échelle de temps de l'expérience ( $\tau < 1$  s).

Nous avons également étudié la diffusion de l'atome de Mo dans le substrat. En regardant la structure de l'atome de Mo adsorbé (Fig. 4.1 b) on voit que l'atome de Mo est assez proche du site Ti1 non-relaxé et que l'atome Ti1 est avancé dans la direction d'un site interstitiel du  $\text{TiO}_2$ . Si Mo et Ti se déplacent encore plus dans cette direction, on arrive naturellement à la structure montrée sur la Fig. 4.1 c, où le Mo a substitué l'atome de Ti1 qui est passé en site interstitiel. Ce site substitutionnel est de 0.9 eV plus stable que la site d'adsorption UH. La barrière de diffusion depuis le site UH vers le site substitutionnel est de 0.5 eV. Ces résultats prédisent que les atomes de Mo diffusent dans le substrat (en substituant les atomes Ti1) bien avant de diffuser à la surface. L'existence de Mo substitutionnel a aussi été prouvées expérimentalement par des mesures de diffraction de photoélectrons [Dom06].

Plus de détails de cette étude peuvent être trouvés dans la publication : *Adsorption and diffusion of a molybdenum atom on the  $\text{TiO}_2(110)$  surface : A first principle study*, A. Md.

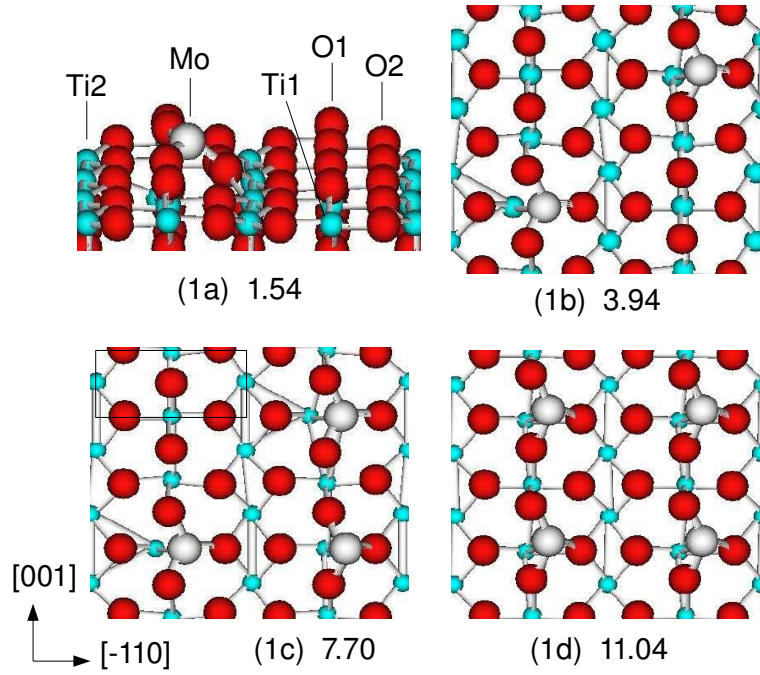


FIG. 4.3 – Structures de Mo sur  $\text{TiO}_2(110)$  en site d’adsorption le plus stable (UH, “upper hollow”). (1a) donne une vue en perspective pour 1 atome de Mo dans la super-cellule  $2 \times 4$ . (1b–1d) sont des vues du dessus pour 2–4 atomes de Mo. Les chiffres à côté des numéros de figure sont les énergies en eV.

Asaduzzaman and P. Krüger, Phys. Rev. B **76** (2007) 115412, qui est reproduite en annexe A.3.

### 4.3.2 Croissance de films de Mo

Après l’adsorption d’un atome isolé de Mo, nous avons étudié des films continus et des clusters de Mo, afin de mieux comprendre la croissance du Mo sur  $\text{TiO}_2(110)$ . Dans ce chapitre nous donnons toujours l’énergie  $E$  d’une structure  $\text{Mo}_n/\text{TiO}_2(110)$  par rapport à une énergie de référence  $E_0(n)$  qui est la somme de l’énergie du substrat seul et  $n$  fois l’énergie par atome du Mo massif ( $-10.831$  eV). Quand  $E$  est positive, le système peut (en principe) gagner de l’énergie si les particules de Mo coalescent dans un amas macroscopique.  $E > 0$  veut donc dire que la structure adsorbée n’est pas stable d’un point de vue thermodynamique (à  $T=0\text{K}$ ), mais que la demixion en deux phases, Mo et  $\text{TiO}_2$  massifs, est plus stable. Nous allons voir que toutes les structures adsorbées ont une énergie positive  $E > 0$  et sont donc stabilisées cinétiquement et non thermodynamiquement. Ce résultat est en accord avec l’observation expérimentale que les films de  $\text{Mo}/\text{TiO}_2(110)$ , forment, après recuit à haute température, des cristallites de Mo métalliques de plus en plus grands [Ber05].

Figure 4.3 montre les structures calculées pour 1 à 4 atomes de Mo adsorbé sur le site UH par super-cellule  $2 \times 4$ . Les sites occupés sont choisis de façon à être les plus éloignés possible. L’énergie de ces structures en fonction du nombre d’atomes  $n$  est tracée sur la Fig. 4.4 par les symboles \*. Par comparaison avec la droite, on voit que l’énergie par atome  $E/n$  augmente

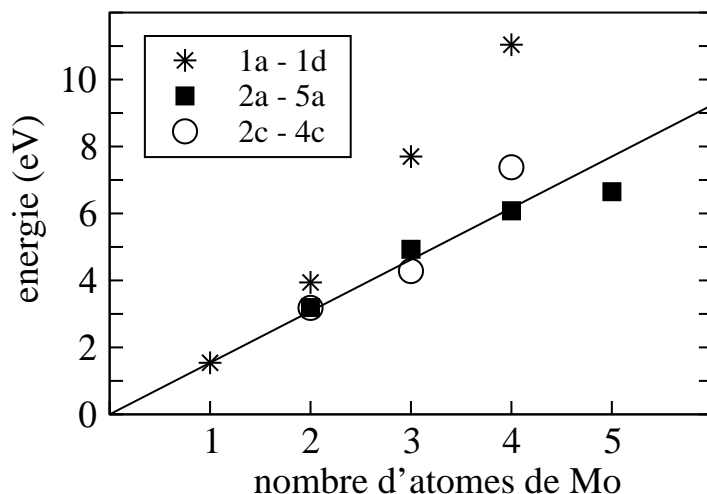


FIG. 4.4 – Energies  $E$  des structures de Mo sur  $\text{TiO}_2(110)$  en fonction du nombre d’atomes de Mo dans la super-cellule  $2 \times 4$ . Les étoiles représentent les atomes isolés en site UH, c.a.d. les structures 1a–1d de la Fig. 4.3. Les carrés pleins correspondent aux structures 2a–5a de la Fig. 4.5, qui sont les clusters les plus stables sans “soulèvement” d’oxygène. Les cercles ouverts correspondent aux structures 2c–4c, les clusters les plus stables avec soulèvement d’un atome d’oxygène. La droite est une extrapolation de l’énergie de la structure (1a).

avec  $n$  ce qui signifie que les atomes adsorbés en site UH ont une interaction répulsive. Nous attribuons cette répulsion au fait que l’adsorption de chaque atome de Mo entraîne une importante déformation locale de la surface comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent. Si les atomes adsorbés sont suffisamment rapprochés, par contre, les fortes liaisons métalliques Mo-Mo l’emportent sur la répulsion entre monomères et il y a formation de cluster de Mo, comme nous allons voir maintenant.

Nous avons calculé des structures d’équilibre de Mo/ $\text{TiO}_2(110)$  pour 2 à 5 atomes de Mo. En choisissant différentes conditions initiales dans l’optimisation structurale, nous avons obtenu un grand nombre de structures. Les plus stables, et quelques autres structures qui sont intéressantes pour la discussion, sont montrées sur la Fig. 4.5. Les énergies des structures (2a-5a, 2c-4c) sont tracées sur la Fig. 4.4.

Dans toutes les structures très stables, les atomes de Mo forment des clusters compacts, où le nombre de liaisons Mo-Mo est maximal ou presque. En effet, les trimères les plus stables sont tous triangulaires, les tétramères sont tétraédriques (4b), carrés (4d) ou un compromis (4a) de ces deux formes. Le pentamère le plus stable (5a) est une pyramide à base carrée. La forme compacte des clusters est attendue à cause de la forte liaison métallique Mo-Mo. On pourrait s’attendre à ce que la position et l’orientation des clusters sur la surface sont telles qu’un nombre maximum d’atomes de Mo sont en site UH. C’est plus ou moins vérifié pour le tétramère (4a) et le pentamère (5a) mais non pour les dimères et trimères. En effet le dimère (2b) avec deux Mo (formellement) en site UH est nettement moins stable que le dimère (2a) avec un seul Mo en site UH. La raison est que la liaison Mo-Mo des dimères (2a,2b) est trop courte ( $1.84\text{\AA}$ ) pour être pas compatible avec deux vrais sites UH qui sont séparés de  $3.0\text{\AA}$  le



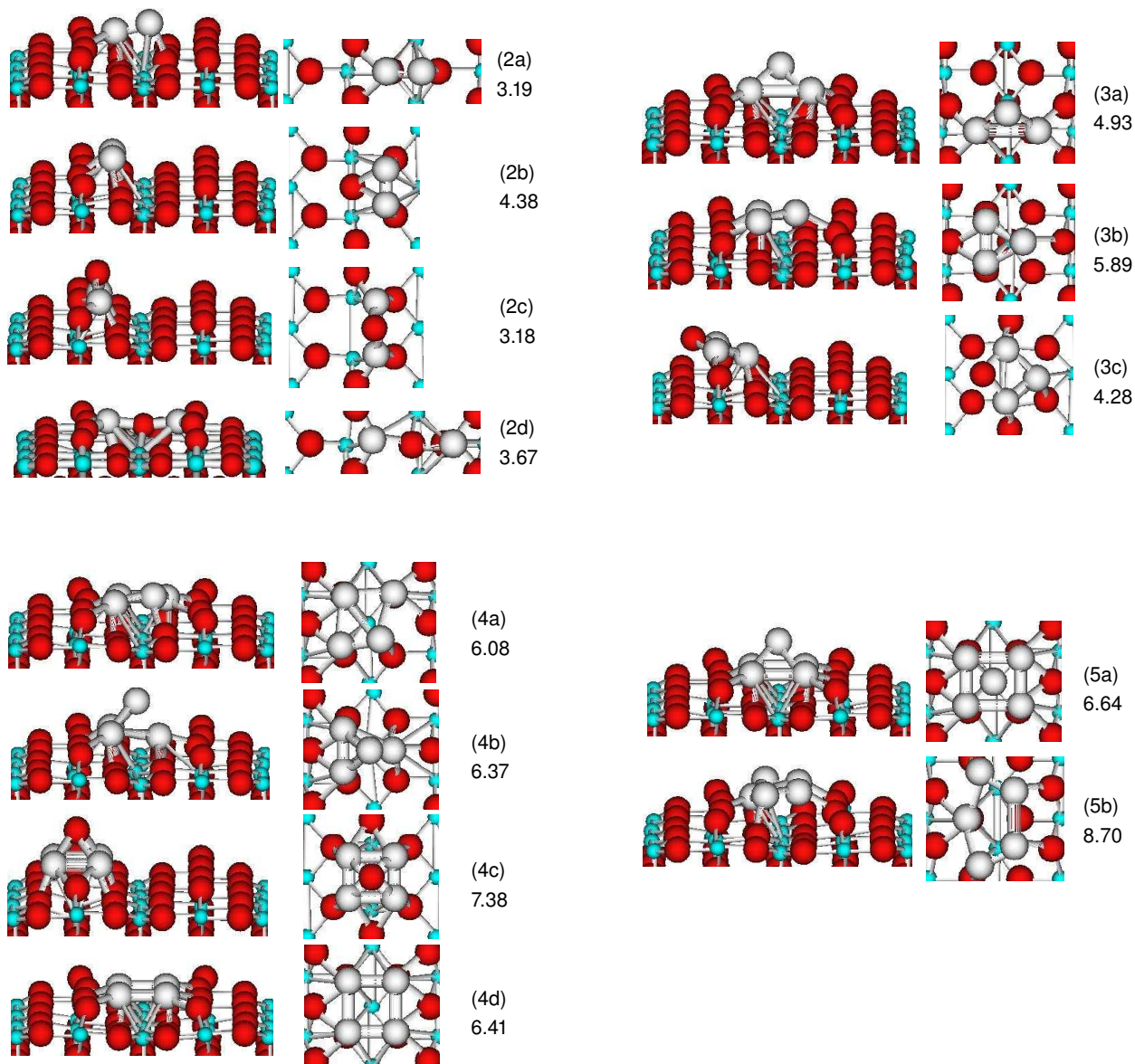


FIG. 4.5 – Structures optimisées pour 2 à 5 atomes de Mo adsorbés sur  $\text{TiO}_2(110)$ . Mo en gris, Ti en bleu et O en rouge. Pour chaque structure une vue en perspective et une vue du dessus sont montrées. Les chiffres sous les numéros de figure sont les énergies en eV.

long [001]. Quand il y a formation d'une liaison Mo-Mo les liaisons Mo-O sont affaiblies ou leur nombre diminué par rapport à un atome de Mo isolé en site UH. Pour former la liaison Mo-Mo dans la structure symétrique (2b) les deux Mo doivent remonter considérablement de la surface et ainsi les liaisons Mo-O sont très affaiblies. On voit que la situation asymétrique (2a) est plus favorable d'un point de vue énergétique. Nous avons aussi obtenu des structures (2c,2d,3c) où un atome O1 est "soulevé" au-dessus de l'amas de Mo. Ici nous donnons un argument électrostatique pour ce "soulèvement" de l'oxygène. Dû au transfert de charge Mo→O, le cluster de Mo est chargé positif. Le système peut alors gagner de l'énergie électrostatique lorsque les anions ( $O^{2-}$ ) entourent le cluster de Mo de façon la plus symétrique possible. Dans le dimère (2c) chaque atome de Mo a en effet une coordination  $MoO_3$  assez symétrique. On voit sur la Fig. 4.4 que pour 2 et 3 atomes de Mo, les structures avec soulèvement d'un oxygène (2c,3c) sont au moins aussi stables que les clusters "simples" (2a,3a). A partir de quatre atomes de Mo, par contre, les clusters simples sont nettement plus stables. Notons aussi que les structures (2c,2b,3c) ont évolué directement de l'optimisation structurale avec des conditions initiales habituelles pour l'adsorption. Pour quatre et cinq atomes de Mo, par contre, aucune structure avec "soulèvement" d'oxygène n'est apparue spontanément. Pour la structure (4c), nous avons placé l'atome d'O1 au-dessus du cluster de Mo en conditions initiales.

Nous avons aussi étudié le degré d'oxydation des atomes de Mo par une analyse de charge de Bader. L'atome isolé de Mo adsorbé en site UH (1a) est fortement oxydé avec une charge  $+1.84 e$ . Les clusters sont beaucoup moins oxydés avec une charge moyenne des Mo entre  $+0.7$  à  $+1.0$ . Le dimère (2c) est une exception avec une charge moyenne des Mo de  $+1.54$ , à comparer avec la valeur de  $+0.86$  pour le dimère (2a). La plus forte oxydation du dimère (2c) est reflétée par une liaison Mo-Mo beaucoup plus longue ( $2.71\text{\AA}$ ) que pour le dimère (2a) ( $1.84\text{\AA}$ ).

On peut voir sur la Fig. 4.4 que les clusters sont beaucoup plus stables que les atomes isolés avec le même nombre d'atomes de Mo (structures 1b-1d). On peut donc conclure que la formation de clusters est énergétiquement favorable à partir de 2 atomes de Mo par cellule  $2 \times 4$ , ou environ 0.1 monocouche de Mo bcc(100). Sur la Fig. 4.4 tous les symboles sont proches ou au-dessus de la droite pour deux à quatre atomes de Mo. Cela signifie que l'énergie *par atome* des clusters est comparable ou supérieure à celle de l'atome isolé. Par conséquent, pour un recouvrement en dessous de 0.06 monocouche (1 atome/cellule  $2 \times 4$ ), les clusters de 2 à 4 atomes de Mo ne sont pas plus stables qu'un film homogène de monomères. Dans cette limite de très faible recouvrement, la taille minimum d'un cluster thermodynamiquement stable est de cinq atomes de Mo. En effet, seul le cluster (5a) a une énergie par atome clairement inférieure au monomère. La coordination locale du cluster (5a) est identique au Mo massif (bcc) et son orientation est compatible avec la relation epitaxiale observée expérimentalement, Mo bcc(100)/TiO<sub>2</sub>(110). On peut conclure que le cluster (5a) est le germe de la croissance de films epitaxiaux de Mo/TiO<sub>2</sub>(110).

Plus de détails de cette étude peuvent être trouvés dans la publication *Molybdenum Clusters on a TiO<sub>2</sub>(110) Substrate Studied by Density Functional Theory*, P. Krüger, J. Phys. Chem. C **113** (2009) 5308, qui est reproduite en annexe A.4.



## Films continus

Nous avons également étudié des films de Mo avec un recouvrement plus élevé, de 0.5 à 2 monocouches. Pour ces cas nous avons utilisé une cellule de surface 1x1. Comme pour les clusters nous trouvons que les atomes de Mo à l'interface occupent de préférence des sites UH. Les structures les plus stables sont celles où le nombre de liaisons Mo-Mo est maximal. Cela donne lieu à des chaînes zig-zag pour 1 monocouche (MC), des chaînes pyramidales pour 1.5 MC et des couches de 2 plans bcc (quoique très distordu) pour 2 MC. Les structures et relations epitaxiales obtenues pour les films de 1.5 et 2 MC, à savoir Mo bcc(100)/TiO<sub>2</sub>(100), sont en accord avec des expériences de microscopie électronique par transmission et de diffraction de photoélectrons [Dom06]. Nous avons publié les résultats sur les films continus de Mo dans l'article *Molybdenum thin film growth on a TiO<sub>2</sub> (110) substrate*, P. Krüger, M. Petukhov, B. Domenichini and S. Bourgeois, J. Mol. Struct : THEOCHEM **903** (2009) 67.

## 4.4 Métaux 3d sur TiO<sub>2</sub>(110)

Un autre élément de transition dont les réactions avec la surface TiO<sub>2</sub>(110) ont été beaucoup étudiée expérimentalement est le vanadium [Agn03, Sam01]. Nous avons effectué une étude théorique sur l'adsorption, la diffusion dans le substrat et la croissance du vanadium sur TiO<sub>2</sub>(110). Les résultats obtenus sont qualitativement similaire au cas du molybdène. Nous trouvons que le site d'adsorption stable est le site UH en accord avec l'expérience. Le vanadium a une forte tendance à diffuser en sub-surface. Les clusters ont une structure locale de type bcc à partir de cinq atomes et croissent le long de l'axe [001] du TiO<sub>2</sub>(110), en accord avec l'expérience. Nos résultats indiquent que les atomes de vanadium déposés sur TiO<sub>2</sub> diffusent en sub-surface pour des recouvrements faibles (jusqu'à environ 0.3 monocouches) et forment des clusters à la surface pour des recouvrements plus élevés. Ce travail a fait l'objet de l'article : *Adsorption and cluster growth of vanadium on TiO<sub>2</sub>(110) studied by density functional theory*, A. Md. Asaduzzaman and P. Krüger, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 4622.

Nous avons vu que les atomes de molybdène ou de vanadium ont une forte tendance à diffuser dans le substrat en substituant un atome de titane dans la première couche atomique. La question qui se pose alors naturellement est de savoir si ce phénomène est général pour tous les métaux de transition. Pour répondre à cette question nous avons effectué une étude systématique sur la stabilité relative des différents sites d'adsorption ainsi que le site substitutionnel pour tous les éléments de la première série de transition. Il s'avère que le site substitutionnel n'est stable que pour le début de la série. A la fin de la série (Ni, Cu), plusieurs sites d'adsorption sont plus stables. Les éléments de fin de série ne diffusent donc pas dans le substrat mais forment immédiatement des clusters à la surface. Ce travail fait l'objet de la publication : *Adsorption of 3d Transition Elements on a TiO<sub>2</sub>(110) Surface*, A. Md. Asaduzzaman and P. Krüger, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 19616.

## 4.5 Conclusions et perspectives

Les études théoriques présentées dans ce chapitre ont aidé à mieux comprendre les données expérimentales sur la réactivité des métaux de transition adsorbés sur un substrat de dioxyde de titane. Nous avons mis évidence les processus microscopiques qui ont lieu lors du dépôt du métal et de la croissance du film adsorbé : adsorption, interdiffusion avec le substrat et formation de clusters et films continus métalliques.

Tous les résultats ont été obtenus à l'aide de calculs quantiques *statiques* qui correspondent formellement à une température de 0 K. Des effets de température finie et des questions cinétiques ont été discutés pour la diffusion : à partir des barrières calculées *ab initio*, les temps caractéristiques des processus ont été estimés en fonction de la température. Il est clair que beaucoup plus d'informations pourraient être obtenus par simulation directe de la cinétique de croissance. Nous avons commencé à travailler dans cette direction en été 2004 lors du stage de Master 2 de M. G. Le Saux que j'ai encadré. Nous avons modélisé la croissance de chaînes pyramidales de Mo/TiO<sub>2</sub>(110) par Monte Carlo cinétique (voir l'article [39] de ma liste des publications).

Jusqu'à présent, nous nous sommes concentrés sur les premiers instants de la croissance avec des recouvrements faibles et des petits clusters de quelques atomes. Une perspective très intéressante est l'étude des particules plus grandes qui peuvent se former après recuit à haute température. Pour Mo/TiO<sub>2</sub>(110), M. Petukhov et al. [Pet07] ont observé des particules de Mo d'une taille de l'ordre de 10 nm qui présentent une forme et une orientation bien définis. En collaboration avec M. Petukhov j'ai commencé à modéliser la géométrie de ces particules à l'aide de calculs *ab initio* d'énergies de surface et d'interface.

Une autre étude en cours porte sur la croissance du trioxyde de tungstène sur un substrat de mica. Sous certaines conditions de dépôt, le WO<sub>3</sub> forme des aiguilles de taille nanométriques, comme il a été montré expérimentalement dans notre équipe [Bru09]. La modélisation de ce système par calcul quantique est le sujet de thèse de M. I. Koutiri. Je co-encadre cette thèse qui a commencé fin 2008. Un premier résultat important de ce travail est le calcul du diagramme de phase du K<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, à partir duquel nous avons pu expliquer pourquoi le WO<sub>3</sub> sur mica adopte une structure cristallographique hexagonale, alors que cette phase est méta-stable en volume.

# Chapitre 5

## Diffraction de photoélectrons résonante

*Les chapitres précédentes étaient consacrés à la modélisation des propriétés structurales et électroniques des surfaces et films adsorbés. Il y a un très grand nombre de techniques expérimentales pour étudier ces propriétés, mais la plupart du temps, une technique sonde soit la structure géométrique soit la structure électronique et il n'est pas toujours facile de relier les deux types de résultats pour obtenir de l'information locale sur la structure électronique. Deux techniques qui donnent ce type d'information directement sont la spectroscopie à balayage par effet tunnel et l'absorption de rayons X. Dans le travail présenté dans ce chapitre nous avons pu montrer que la diffraction de photoélectrons résonante permet également d'obtenir des informations locales sur la structure électronique des surfaces, plus précisément sur la distribution de charge d'un état électronique précis dans la bande de valence. Les travaux dans ce chapitre font l'objet des articles [14,21,40,HL2] de ma liste des publications, dont un est reproduit en annexe A.5. Ce travail s'inscrit dans un projet de l'Agence Nationale de Recherche du programme "jeunes chercheurs jeunes chercheuses" 2005-2008. Le projet s'intitulait "RPED – Développement de la diffraction de photoélectrons résonante pour l'étude de la structure électronique des surfaces". J'ai porté ce projet qui faisait intervenir trois jeunes chercheurs et une stagiaire postdoctorale.*

*La diffraction de photoélectrons résonante (RPED pour resonant photoelectron diffraction) est une nouvelle combinaison entre deux techniques d'analyse de surface, à savoir la spectroscopie de photoélectrons résonante et la diffraction de photoélectrons. Alors que la première technique donne des informations sur les propriétés électroniques, la deuxième est surtout un outil de caractérisation structurale des surfaces. Nous avons montré qu'en combinant les deux méthodes, on peut obtenir des informations sur la structure électronique de valence du système avec une résolution chimique et structurale.*

*Nous avons effectué des expériences de RPED sur la surface du  $TiO_2$  rutile en orientation (001) [Krü07] et (110) [Krü08], la surface  $Fe_3O_4(111)$  [Mag10], et le Na adsorbé sur  $TiO_2(110)$  [publication en préparation].*

## 5.1 Etats de défaut à la surface du $\text{TiO}_2$

Il est bien connu que dans les oxydes et les semi-conducteurs, le transport électronique et les propriétés optiques sont très fortement influencés par les impuretés et les défauts cristallins. Les défauts jouent aussi un rôle important dans la chimie de surface de cette classe de matériaux. Par exemple, les défauts forment souvent les sites actifs des réactions catalytiques. L'importance des défauts pour ces propriétés provient du fait que les défauts induisent de nouveaux états électroniques dans le gap. Comme ces états de défaut sont soit les derniers états occupés soit les premiers états vides, ils participent fortement au transfert d'électrons (ou de trous), soit à l'intérieur du matériau dans le cas du transport, soit entre la surface et les espèces adsorbées dans le cas de la catalyse.

### 5.1.1 $\text{TiO}_2(110)$

Les surfaces du  $\text{TiO}_2$  préparé sous ultra-vide selon un protocole standard (nettoyage par bombardement ionique, suivi par un recuit à 800–1000 K) présentent quelques pourcents de lacunes d'oxygènes en première couche. La surface est donc légèrement réduite, ce qui se traduit, d'un point de vue de la structure électronique, par l'apparition d'un nouvel état dans le gap. Cet "état de défaut" se situe à  $\sim 2$  eV au-dessus de la bande de valence et à  $\sim 0.8$  eV en-dessous du niveau de Fermi. La nature de l'état de défaut a fait l'objet de nombreux travaux. Des expériences de photoémission résonante ont montré que l'état de défaut est de caractère  $\text{Ti}3d$ . En effet, l'état résonne très fortement aux seuils d'absorption  $\text{Ti-M}23$  [Zha91] et  $\text{Ti-L}23$  [LF04], c.a.d. l'intensité de photoémission augmente de 1 à 2 ordres de grandeurs quand l'énergie des photons traverse ces seuils d'absorption. Comme ces seuils correspondent à des transitions vers les états  $\text{Ti-}3d$ , la forte résonance prouve que l'état de défaut est de type  $\text{Ti-}3d$ . Que l'état de défaut soit de caractère  $\text{Ti-}3d$ , est très facile à comprendre dans une image de cristal ionique. Supposons que l'on crée deux lacunes d'oxygènes. Il y a alors un atome de Ti excédentaire par rapport à la stœchiométrie de  $\text{TiO}_2$ . L'atome de Ti apporte quatre électrons de valence (que l'on appellera électrons d'excès) qui doivent être repartis dans le système. Comme les anions  $\text{O}^{2-}$  ont leurs couches de valence pleines, les électrons d'excès doivent se trouver sur les sites de Ti, en réduisant quatre  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ , qui a une configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^1$ . Donc chaque lacune d'oxygène apporte deux électrons d'excès qui occupent des états  $\text{Ti } 3d$ . Ce résultat est confirmé par tous les calculs de structure électronique.[GP07] Toutefois, il n'est pas connu sur quels atomes de Ti se trouve les électrons d'excès, autrement dit quelle est la distribution de charge d'excès. Différents travaux théoriques ont prédit des distributions de charge d'excès très différentes les unes des autres. Le résultat dépend fortement du potentiel d'échange–corrélation utilisé.[GP07, Mor07] Les calculs faits dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) donnent un état de défaut délocalisé sur un grand nombre d'atomes de Ti, avec la majorité de charge en sub-surface. Selon ces calculs, l'état de défaut n'est pas séparé en énergie de la bande de conduction, ce qui est en contradiction avec les spectres de photoémission, qui montrent un gap de  $\sim 0.8$  eV. Les calculs Hartree-Fock (HF) en revanche, prédisent que les électrons d'excès sont localisées sur les deux atomes voisins de la lacune d'oxygène (atomes Ti 1 dans Fig. 5.1). L'état de défaut se trouve dans le gap, en accord

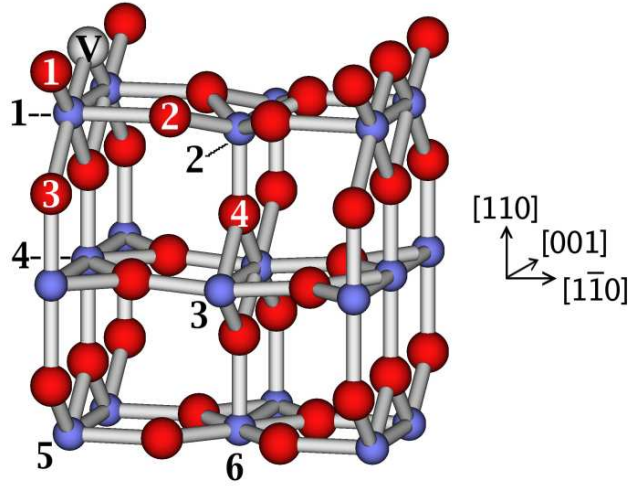


FIG. 5.1 – Structure de  $\text{TiO}_2(110)$ . Ti en bleu, O en rouge, lacune d’oxygène en gris clair (marquée V).

avec l’expérience, mais la largeur du gap est fortement sur-estimée (alors qu’elle est sous-estimée en DFT). Il y a des approches hybrides DFT-HF, par exemple la méthode dite B3LYP, qui donnent en général les meilleurs résultats pour les oxydes. Di Valentin et al. [DV06] ont calculé la surface  $\text{TiO}_2(110)$  avec une lacune d’oxygène avec la méthode B3LYP. Ils ont trouvé un état de défauts avec une position énergétique en assez bon accord avec l’expérience. Les électrons d’excès sont localisés sur des sites de Ti de surface, l’un sur un site Ti 1 et l’autre sur un site Ti 2 (voir Fig. 5.1). La forte dépendance de la distribution de charge de défaut par rapport à la fonctionnelle utilisée (et notamment de la quantité d’échange exacte, c.a.d. Hartree-Fock) a été très clairement montrée par Morgan et Watson [Mor07] qui ont utilisé la méthode DFT+U. Dans DFT+U,  $U$  est un paramètre d’interaction coulombienne entre électrons  $d$  qui est traité en approximation Hartree-Fock. DFT+U est donc aussi une méthode hybride, où l’on peut, en faisant varier le paramètre  $U$ , passer de façon continue de la limite DFT ( $U = 0$ ) à une méthode proche de HF (pour des valeurs élevées de  $U$ ). Selon Morgan et Watson [Mor07], la charge de défaut est délocalisée sur les sites de Ti en 2e et 3e plan pour  $U = 0$  (solution DFT). Quand on augmente  $U$ , la charge se concentre de plus en plus sur le seul site Ti3 en subsurface, avant de “sauter” sur le site Ti1 pour  $U \geq 4$  eV. On voit que les sites qui portent la charge de défaut, et le degré de localisation de cet état, sont extrêmement sensibles au potentiel d’échange correlation. Comme cette quantité n’est pas connue de façon exacte, on peut dire que les calculs ne sont pas encore suffisamment prédictifs pour ce problème et seule l’expérience peut trancher entre les différentes solutions proposées. Notre étude par RPED constitue le premier résultat expérimental sur la distribution de charge. Pour obtenir cette information nous avons effectué une mesure de diffraction de photoélectrons correspondants au pic de défaut avec une énergie de photons au seuil d’absorption Ti-L2 (460 eV). Les expériences ont été effectuées sur la ligne de lumière ALOISA au synchrotron ELETTRA, Trieste, Italie. Dans une expérience de diffraction de photoélectrons on mesure l’intensité de photoémission en fonction de l’angle d’émission. La variation en fonction de l’angle polaire  $\theta$  est difficile à exploiter parce qu’elle

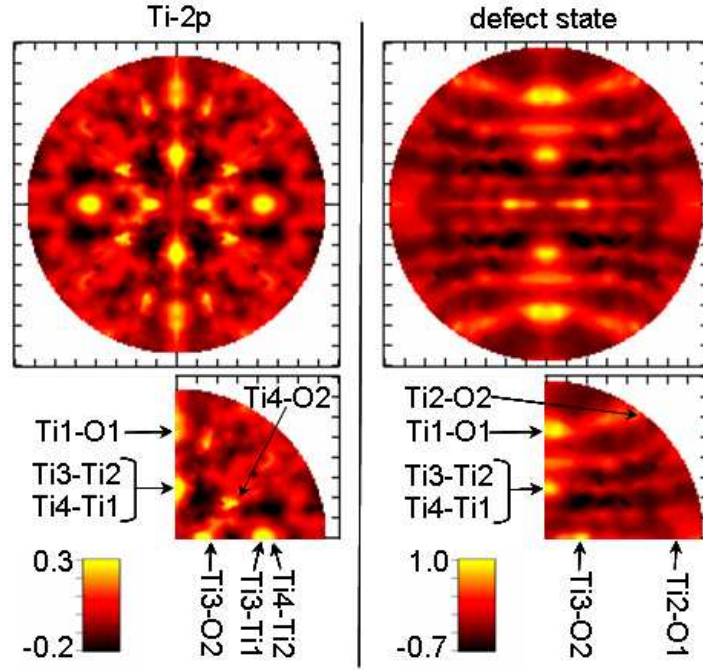


FIG. 5.2 – Diffractogrammes,  $\chi(\theta, \phi)$ , expérimentaux de  $\text{TiO}_2(110)$  à partir du niveau Ti-2p (gauche) et de l'état de défaut (droite). L'orientation est  $[011]$  au centre,  $[001]$  au nord et  $[1\bar{1}0]$  à l'est. La graduation est de  $10^\circ$  en  $\theta$ . En bas, des directions entre les atomes de Ti1–4 et leurs proches voisins sont indiquées par la pointe des flèches.

est influencé par des paramètres expérimentaux difficilement quantifiables (la surface irradiée, par exemple). La variation avec l'angle azimutal  $\phi$ , en revanche, n'a pas ce problème. Elle est même indépendante des détails expérimentaux quand on choisit une polarisation linéaire de la lumière perpendiculaire à la surface, ce que nous avons fait dans ces expériences sur ALOISA. La variation azimuthale peut être représentée par la fonction d'anisotropie

$$\chi(\theta, \phi) \equiv [I(\theta, \phi) - I_{\text{av}}(\theta)]/I_{\text{av}}(\theta)$$

où  $I(\theta, \phi)$  est l'intensité du photocurrent et  $I_{\text{av}}(\theta)$  est la moyenne sur  $\phi$ . Il est d'usage de tracer  $\chi(\theta, \phi)$  par projection sur un disque que l'on appellera diffractogramme. Le centre du disque correspond à l'émission normale, et nous avons utilisé une projection linéaire en  $\theta$ . La distance par rapport au centre du disque est donc proportionnelle à  $\theta$ . L'angle  $\phi$  est représenté directement. Sur la Fig. 5.2 sont montrés les diffractogrammes expérimentaux pour le niveau Ti-2p<sub>3/2</sub> (gauche) et le pic de défaut (droite). Dans le cas Ti-2p il s'agit d'une expérience de diffraction de photoélectrons de cœur standard (XPD). Le diffractogramme du pic de défaut a été enregistré avec une énergie des rayons X de 462 eV, qui correspond au maximum de la résonance au seuil L2. Les photoélectrons ont une énergie cinétique de  $\sim 461$  eV. Pour faciliter la comparaison entre les deux diffractogrammes, nous avons choisi, pour l'expérience Ti-2p, une énergie des rayons X de 920 eV, si bien que l'énergie cinétique des photoélectrons est la même que dans l'expérience sur le pic de défaut.

Nous avons effectués deux types d’analyses : une analyse de type “diffusion vers l’avant” qui permet de relier les pics du diffractogramme aux directions interatomiques, et une analyse quantitative par comparaison avec des diffractogrammes calculés. Dans l’analyse par diffusion vers l’avant nous avons attribué les pics de diffraction (= maxima de  $\chi$ , tâches claires) aux directions interatomiques entre un atome de Ti en première ou deuxième couche et un atome voisin. En effet, on sait que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la diffusion de l’onde photo-électronique par un atome voisin est fortement concentrée vers l’avant et la fonction  $\chi$  a donc des maxima aux directions interatomiques. Nous avons reporté sur le diffractogramme, les directions interatomiques depuis les différents sites inéquivalents de Ti vers leurs voisins voir Fig. 5.2 en bas. Nous ne montrons que les directions où il y a un pic de diffraction (= maximum de  $\chi$ , tâche claire). Quand il y a plusieurs directions équivalentes (comme Ti1-O1 et Ti3-O4) nous ne montrons que la paire la plus proche de la surface. On constate d’abord que tous les pics intenses des deux diffractogrammes peuvent être attribués à des directions interatomiques, et l’interprétation par la diffusion vers l’avant semble donc applicable. Il y a émission Ti-2p depuis tous les sites de Ti. Pour le pic de défaut, par contre, il y a émission seulement depuis les sites qui portent une partie de la charge de défaut (les sites Ti<sup>3+</sup> dans l’image ionique). On voit sur le diffractogramme de l’état de défaut que les différents pics peuvent s’expliquer par de l’émission depuis Ti1, Ti3 et, en tenant compte des tâches diffuses à grands angles, aussi depuis Ti2. Le pic marqué Ti3-Ti2/Ti4-Ti2 peut être dû à l’émission depuis Ti3 ou depuis Ti4 (ou au deux). Toutefois, s’il y avait émission importante de Ti4, on devrait voir un pic Ti4-O2, qui est bien présent sur le diffractogramme Ti-2p. L’absence de ce pic est une forte indication que pour l’état de défaut, il n’y a pas (ou très peu) de contribution du site Ti4. La contribution de Ti3 par contre est hors de doute. Le pic marqué Ti3-O2 ne peut être expliqué que par cette direction.

On peut tirer les conclusions suivantes de cette analyse qualitative. Les sites Ti1, Ti2 et Ti3 sont émetteurs, donc portent une partie de la charge de défaut. La contribution du site Ti4, par contre est nulle ou très faible.

Ensuite nous avons mené une analyse quantitative en comparant le diffractogramme expérimental à des diffractogrammes calculés. Pour les calculs, nous avons utilisé le programme MSCD de Y. Chen et M. van Hove qui est basé sur la méthode de diffusion multiple. L’information atomique utilisée dans ce calcul sont les déphasages et les éléments de matrice de transition dipolaire. Nous avons calculé ces quantités pour Ti et O, à partir d’un potentiel LMTO dans l’approximation de la densité locale pour le TiO<sub>2</sub> massif. Le calcul de diffusion multiple est effectué pour un cluster de 178 atomes, qui est montré sur la Fig. 5.3. Pour les paramètres structuraux, nous avons utilisé des données récentes [Lin05] qui tiennent compte précisément des relaxations de surface. Dans le calcul on suppose un état initial de Ti-3d localisé et isotrope, c.a.d. on fait une moyenne sur les nombres quantiques  $m_l$ . Les diffractogrammes calculés sont montrés sur la Fig. 5.4 pour les différents sites de Ti 1–4. On voit que les diffractogrammes de Ti1 et Ti2 sont en bon accord avec l’image de la diffusion vers l’avant ; les pics se trouvent effectivement dans les directions Ti1-O1, Ti2-O1 et Ti2-O2. Les diffractogrammes des sites Ti3-Ti6 sont beaucoup plus complexes et le lien avec la diffusion vers l’avant est moins évident.

Ensuite nous avons comparé les diffractogramme calculé et expérimental en calculant une

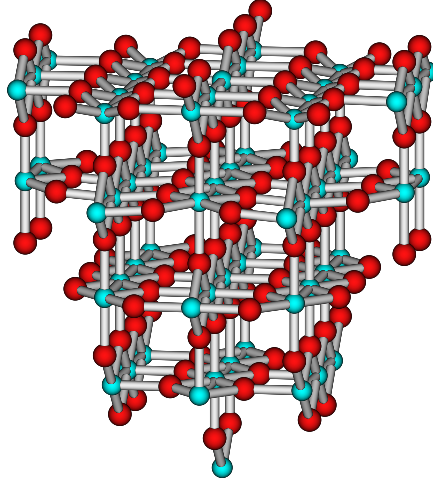


FIG. 5.3 –  $\text{TiO}_2(110)$ . Cluster utilisé pour le calcul des diffractogrammes. La lacune d’oxygène est au centre de la couche de surface. Couleurs et orientation comme sur la Fig. 5.1.

fonction d’erreur, dite facteur  $R$ , définit par

$$R = \frac{\int (\chi_{\text{calc}} - \chi_{\text{exp}})^2 d\Omega}{\int (\chi_{\text{calc}}^2 + \chi_{\text{exp}}^2) d\Omega}$$

où  $\Omega$  est l’angle solide. On a  $0 < R < 2$  et  $R = 0$  correspond à un accord parfait. On trouve des facteurs  $R$  de 0.79 (Ti1), 0.86 (Ti2), 0.64 (Ti3) et 1.0 (Ti4). Le diffractogramme Ti3 est donc le plus proche de l’expérience tandis que celui de Ti4 est le plus éloigné. Comme il faut s’attendre que plusieurs sites portent une partie de la charge de défaut, nous avons calculé des diffractogrammes à partir de sommes pondérées d’intensités des différents émetteurs,  $I_{\text{theo}} = \sum_i w_i I(\text{Ti}_i)$ , où  $w_i$  sont les poids relatifs. Le facteur  $R$  devient alors une fonction des  $\{w_i\}$  et les valeurs optimales de  $w_i$  sont déterminées par minimisation de  $R$ . Quand on suppose que toute la charge de défaut se trouve dans le premier plan, donc sur Ti1 et Ti2, on obtient un facteur  $R$  minimal de 0.77 et diffractogramme optimal noté “1-2” sur la Fig. 5.4. On voit à l’oeil nu et par la grande valeur de  $R$  que ce diffractogramme est très différent de l’expérience. Quand on rajoute les atomes Ti3 et Ti4 dans l’optimisation, le facteur  $R$  baisse de façon très significative à  $R=0.55$ . La comparaison visuelle entre ce calcul (“1-4”) et l’expérience est aussi beaucoup plus satisfaisante. Les poids optimaux sont 14% 20%, 65% et 1% pour Ti1, Ti2, Ti3 et Ti4, respectivement. On voit que Ti3 contribue de façon très dominante, Ti1 et Ti2 sont faibles mais clairement non-nuls, et Ti4 est négligeable. Ce résultat est en accord avec l’analyse qualitative par diffusion vers l’avant. Quand on rajoute encore les atomes de la troisième couche (Ti5 et Ti6) dans l’optimisation, on obtient les poids 8% 11%, 34%, 0%, 27% et 20% pour Ti1–Ti6. Le facteur  $R$  baisse à 0.48, mais cette diminution est moins significative que entre la première et la deuxième couche. La comparaison visuelle entre le calcul “1-6” et l’expérience n’est pas beaucoup plus satisfaisante que pour “1-4”. On peut donc conclure que la charge de défaut est distribuée sur plusieurs sites de surface et subsurface, mais que le plus de charge se trouve sur le site Ti3 en 2e couche suivi par des sites en 3e couche. Il n’y a pas de



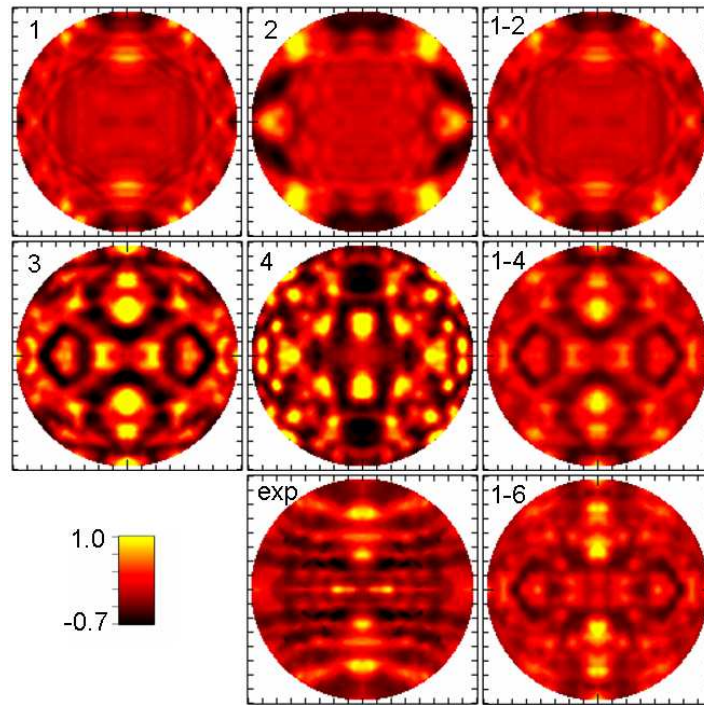


FIG. 5.4 – Diffractogrammes calculés pour émission  $Ti-3d$ . Le numéro indique le site  $Ti$  émetteur (ou le groupe d’émetteurs) et “exp” est le diffractogramme expérimental de l’état de défaut.

charge de défaut sur le site  $Ti4$ .

Ces résultats sont en accord qualitatif avec les calculs de DFT et DFT+U avec une valeur faible de  $U$ , mais en désaccord avec les calculs Hartree–Fock et hybrides (potentiel B3LYP). C’est plutôt étonnant compte tenu du fait que la DFT donne un plus mauvais résultat que le potentiel B3LYP pour le spectre d’énergie.[DV06] A l’heure actuelle la raison pour le désaccord avec B3LYP n’est pas encore comprise. J’ai spéculé que le désaccord pourrait être un effet de température. Les calculs sont fait à  $T=0$  K et les expériences à température ambiante. La solution B3LYP fait nécessairement intervenir des distortions du réseau qui brisent la symétrie et qui sont induites par la localisation électronique.[DV06] Les distortions à brisure de symétrie pourrait disparaître à température ambiante. Cette idée s’appuie sur le comportement du système  $VO_2$  (rutile), qui peut être vu, d’un point de vue électronique, comme un crystal  $TiO_2$  où tous les sites de  $Ti$  ont un électron d’excès. Dans  $VO_2$ , la phase de basse température a une structure distordue et les électrons  $3d$  sont localisés. A  $T > 340K$  les distortions disparaissent et les électrons  $d$  sont délocalisés.

Après publication de nos résultats, de nouvelles études théoriques sont parues. Nous citons ici le travail de Deskins et al. [Des09] qui ont utilisé DFT+U. Ils trouvent un état de défaut dans le gap en accord avec les spectres de photoémission. Les électrons d’excès sont localisés sur des sites de  $Ti$ . Le site le plus stable est  $Ti3$ , mais d’autres sites (notamment  $Ti2$ ) ne sont que légèrement plus haut en énergie ( $< 0.1$  eV). Selon ce résultat les électrons d’excès se trouvent essentiellement sur  $Ti3$ , mais d’autres sites peuvent être partiellement peuplés à température ambiante. Ce résultat théorique est en très bon accord avec nos résultats expérimentaux et

confirme même ma speculation que la distribution de charge pourrait dépendre fortement de la température (au-delà des variations dues à la distribution Fermi-Dirac).

### 5.1.2 $\text{TiO}_2(100)$

Nous avons également étudié la surface (100) du  $\text{TiO}_2$  rutile.[Kri07] La surface (100) est moins stable et moins étudiée que (110). Par conséquent, certaines propriétés structurales (relaxations, reconstructions, positions des lacunes d'oxygène) ne sont pas connues avec certitude. Nous avons analysé les diffractogrammes depuis l'état de défaut sous l'hypothèse d'une surface non-reconstruite avec lacunes d'oxygène en premier plan, voir Fig. 5.5. Les méthodes expérimentales et d'analyse théoriques ont été les mêmes que pour la surface (110). Le meilleur accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés est obtenu pour une charge de défaut en deuxième plan de titane. On voit donc que la charge de défaut est considérablement éloignée de la lacune d'oxygène, comme pour la surface  $\text{TiO}_2(110)$ .

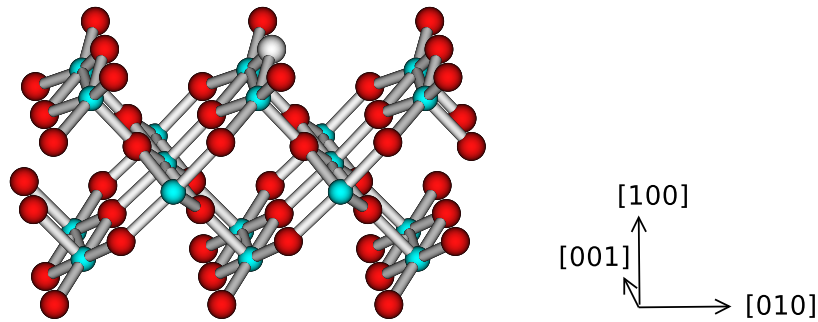


FIG. 5.5 – Structure de la surface  $\text{TiO}_2(100)$ . Ti en bleu, O en rouge et la lacune d'oxygène en blanc.

### 5.1.3 $\text{Na}/\text{TiO}_2(110)$

Récemment, nous avons étudié le Na adsorbé sur la surface  $\text{TiO}_2(110)$  stoechiométrique avec un recouvrement en-dessous de la monocouche. Comme le Na est très électro-positif, on peut s'attendre à ce qu'il y ait un transfert de charge vers le substrat avec réduction du Ti, selon la réaction  $\text{Na} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ti}^{3+}$ . Lors de l'absorption, un état de défaut<sup>1</sup> apparaît dans le spectre de photoémission de valence, et cet état se trouve, à l'incertitude expérimentale près, à la même énergie que l'état de défaut de la surface  $\text{TiO}_2(110)$  réduite (avec lacunes d'oxygène). Des calculs théoriques [Alb01] dans le cadre de la DFT confirment qu'il y a un transfert d'un électron du Na vers la surface. Selon cette étude, l'état de défaut est délocalisé sur plusieurs sites de Ti avec une majorité de charge sur Ti3. Nous avons mesuré la diffraction de photoémission résonante de l'état de défaut dans  $\text{Na}/\text{TiO}_2(110)$ . Les diffractogrammes obtenus sont très proches de ceux pour  $\text{TiO}_2(110)$  réduit ce qui veut dire que la distribution de charge

<sup>1</sup>En toute rigueur, il faudrait appeler cet état plutôt état d'impureté ou état d'adsorption.

de défaut est très similaire dans les deux cas. Puisque le niveau énergétique est également le même, il s'agit essentiellement du même état électronique. Nous avons montré que l'on peut créer cet état soit par voie structurale (lacunes d'oxygène) soit par voie chimique (adsorption du Na). Cette étude fait l'objet d'une publication en préparation.

## 5.2 Etats au niveau de Fermi dans la magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La magnétite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cristallise dans la structure spinelle inverse, où il y a deux types de sites cationiques : un site tétraédrique (A) et deux sites octaédriques (B). La magnétite est ferri-magnétique, où le moment magnétique de l'atome  $\text{Fe}_A$  est anti-parallèle aux moments magnétiques des deux  $\text{Fe}_B$ . C'est le matériau magnétique le plus vieux du monde et il reste hautement intéressant de nos jours, autant pour la recherche fondamentale qu'appliquée. En recherche fondamentale, on s'intéresse à la magnétite surtout parce qu'elle présente une transition métal-isolant, dite transition de Verwey [Ver39] qui est encore mal comprise. Les valences (formelles) du Fe dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont +3 pour le site tétraédrique  $\text{Fe}_A$  et +2.5 pour les deux sites octaédrique  $\text{Fe}_B$ . Dans un modèle localisé, la moitié des sites  $\text{Fe}_B$  est +2 et l'autre moitié +3. Historiquement, la transition métal-isolant a été attribuée à un ordre de charge entre les espèces  $\text{Fe}_B^{2+}$  et  $\text{Fe}_B^{3+}$ , mais cette explication est controversée.[Gar04] Du côté des applications, la magnétite est intéressante surtout pour la spin-tronique, parce que c'est un demi-métal, c'est-à-dire que les états électroniques au niveau de Fermi ( $E_F$ ) sont complètement polarisés en spin. Une caractérisation précise de ces états est importante pour comprendre les propriétés de transport. D'après les calculs de structure électronique [Yan84], les états près de  $E_F$  proviennent essentiellement des sites  $\text{Fe}_B$  et, de plus, selon le modèle localisé, uniquement des ions  $\text{Fe}_B^{2+}$  [Che04]. Avant notre étude, cette prédiction n'avait pas été confirmée (ou infirmée) expérimentalement. Nous avons mesuré la photoémission résonante de  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  au seuil  $L_3$  du fer ainsi que la diffraction de photoélectrons de valence, résonante et non-résonante. Les diffractogrammes obtenus pour le petit pic de photoémission près de  $E_F$  (indiqué par une flèche sur la Fig. 5.6) ont été comparés avec des diffractogrammes calculés pour une émission depuis les sites  $\text{Fe}_A$  et  $\text{Fe}_B$ . L'accord avec l'expérience est significativement meilleur pour les sites  $\text{Fe}_B$ . Ainsi nous avons pu montrer, pour la première fois expérimentalement, que les états près de  $E_F$  sont dus aux sites octaédriques  $\text{Fe}_B$ . Selon le modèle localisé [Kui97, Che04], l'absorption de rayons X avec une énergie dans la montée de la ligne blanche Fe-L3 (707.5 eV) induit des transitions dans les états  $d$  des ions  $\text{Fe}_B^{2+}$  seulement, et le spectre de photoémission résonante à cette énergie donne donc une image de la structure électronique locale des ions  $\text{Fe}_B^{2+}$ . On voit sur la Fig. 5.6 que le pic près de  $E_F$  résonne à 707.5 eV (courbe noire). Sous l'hypothèse de la validité du modèle localisé, on peut donc conclure que les états près de  $E_F$  proviennent essentiellement des atomes  $\text{Fe}_B^{2+}$ . Cette étude a fait l'objet de la publication : *Resonant photoelectron and photoelectron diffraction across the Fe L3-edge of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$* , H. Magnan, P. Le Fèvre, D. Chandesris, P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, A. Verdini, L. Floreano and A. Morgante, Phys. Rev. B **81** (2010) 085121.

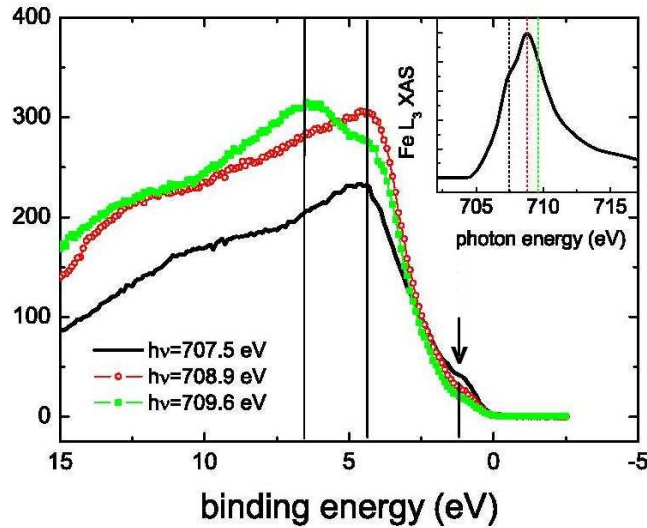


FIG. 5.6 – Spectres de photoémission résonante dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour trois énergies de photons situées dans la raie blanche Fe  $L_3$  de l’absorption X (inset). La flèche indique le pic près de  $E_F$ .

### 5.3 Développement d’une méthode de calcul

Jusqu’à présent, nous avons analysé les données expérimentales par des méthodes théoriques développées pour la diffraction de photoélectrons de cœur. Cela implique quelques hypothèses et approximations qui sont difficiles à justifier *a priori* et dont la validité pourra fortement dépendre du système étudié. C’est pourquoi nous avons commencé à développer une méthode de calcul spécifique pour la diffraction de photoélectrons résonante. Nous avons travaillé dans l’approximation des particules indépendantes et nous avons utilisé la diffusion multiple dans l’espace réelle pour décrire les états monoélectroniques de valence ainsi que les états finals du photoélectron. Pour les éléments de matrice de l’opérateur de Coulomb dans le terme résonant (processus Auger) nous n’avons retenu que les termes intra-atomiques, correspondant au site du trou de cœur. Nous avons implementé cette théorie dans un code informatique. C’est Mlle F. Da Piève qui a fourni la plus grande partie du travail en 2007/08 lors d’un stage postdoctoral que j’ai encadré dans le cadre du projet “RPED” de l’ANR. Nous avons appliqué la méthode à la diffraction de photoélectrons de valence, résonante et non-résonante, de métaux 3d : Cu, Fe et Cr. Dans le cas non-résonant, les calculs sont en bon accord avec l’expérience (aussi pour les spectres ARPES) et une publication sur le Cu(111) est en préparation.<sup>2</sup> Dans la cas résonant, beaucoup de résultats intéressants ont été obtenus, notamment sur la polarisation de spin des photoélectrons résonants excités par rayons X polarisés circulaires. Ces résultats ont fait l’objet de deux communications orales à des congrès internationaux.<sup>3</sup>

<sup>2</sup>F. Da Piève, J. Osterwalder, P. Krüger, First principles calculation of valence band photoemission from Cu(111). Competition between initial state dispersion and final state scattering effects.

<sup>3</sup>F. Da Piève et P. Krüger, Spin polarized resonant photoemission from Fe, XAFS14, Camerino, Italie, 27/07/2009. *idem*, Spin polarized dichroism and local magnetic moments from resonant photoemission : a band picture, XRMS10, Diamond, Oxfordshire, Grande Bretagne, 10/06/2010.

## 5.4 Conclusions et perspectives

Nous avons présenté une technique expérimentale originale pour l'étude de la structure électronique des surfaces : la diffraction de photoélectrons résonante (RPED). En appliquant la méthode à différentes surfaces d'oxyde, nous avons montré qu'elle permet d'obtenir des informations locales sur les états électroniques de valence. Pour  $\text{TiO}_2(110)$  nous avons déterminé les sites de Ti où est localisé l'état de défaut ; ainsi nous avons donné la première réponse expérimentale à une question très controversée dans la littérature théorique. Pour la magnétite nous avons montré que l'état près du niveau de Fermi correspond aux sites de fer octaédriques. La photoémission résonante étant un processus physique complexe, l'analyse des données n'est pas aisée. Afin de tirer le maximum d'information des données expérimentales nous avons commencé le développement d'une méthode de calcul dédiée à la RPED. Cette partie théorique est bien avancée et sera bientôt publiée.

Comme la RPED est une nouvelle technique expérimentale, les perspectives sont nombreuses. Sur le plan des applications il s'agit de trouver les systèmes où une expérience de RPED peut apporter de nouvelles informations. C'est certainement le cas pour l'étude des états de défaut, d'impureté ou d'adsorption aux surfaces de semiconducteurs à base de métaux de transition (voir l'exemple du  $\text{TiO}_2$ ). Les composés de lanthanides sont aussi très intéressants pour la RPED à cause de la forte résonance 3d-4f. Il est prévu d'étudier les états dans le gap du dioxyde de cérium  $\text{CeO}_{2-x}$  qui jouent un rôle important pour les propriétés catalytiques de ce composé. Sur le plan théorique, il s'agit de terminer le développement de la méthode basée sur l'approximation des particules indépendantes. Dans l'avenir j'envisage d'aller au-delà de cette approximation en combinant un calcul corrélé pour la photoémission résonante (par multiplets atomiques ou modèle de cluster) avec un calcul en diffusion multiple pour l'état final du photoélectron.

# Chapitre 6

## Diffusion multiple multicanale pour l'absorption de rayons X

*Dans ce chapitre, je donne un résumé des travaux sur la théorie de l'absorption des rayons X que j'ai commencé lors de mon stage postdoctorale au synchrotron ESRF et que j'ai continué depuis. En collaboration avec le professeur C. R. Natoli de l'Instituto Nazionale di Fisica Nucleare de Frascati, Italie, j'ai développé une méthode de calcul pour les spectres d'absorption X aux seuils L<sub>2,3</sub> des éléments de transition. C'est une extension de la méthode de la diffusion multiple à une fonction d'onde à plusieurs électrons corrélés. Par cette extension "multi-canal" nous avons réussi à bien décrire certaines effets de fortes corrélations électroniques (de type multiplets atomiques).*

*Ce chapitre est organisé comme suit. Après une introduction, le formalisme de la méthode est exposé dans la section 6.2. Des applications aux spectres d'absorption aux seuils L<sub>2,3</sub> de différents métaux de transition sont présentées dans la section 6.3. Finalement quelques perspectives de ce travail sont discutées. Les deux publications les plus significatives sur ces travaux sont reproduites en annexe A.6 et A.7.*

### 6.1 Introduction

Selon la théorie de perturbation dépendant du temps au premier ordre, la section efficace de l'absorption de rayons X est donnée par l'expression suivante (règle d'or de Fermi) :

$$\sigma(\omega) \propto \sum_f |\langle f | H_{\text{int}} | g \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_g - E_f) \quad (6.1)$$

Ici  $H_{\text{int}}$  est l'hamiltonien d'interaction entre le champ électro-magnétique et le système électronique.  $|g\rangle$  et  $|f\rangle$  sont des états propres du système électronique avec l'énergie  $E_g$  et  $E_f$ , respectivement.  $|g\rangle$  est l'état fondamental et  $|f\rangle$  sont les états finals après l'absorption d'un photon X ; dans le cas qui nous intéresse ici, ce sont des états avec un trou dans une couche électronique profonde. Le problème principale à résoudre dans l'équation (6.1) est le calcul des fonctions d'ondes  $|g\rangle$  et  $|f\rangle$ . Une fois ces états connus, le calcul de l'élément de matrice de transition  $\langle f | H_{\text{int}} | g \rangle$  ne présente pas de grande difficulté. Le calcul des spectres d'absorption X est ainsi essentiellement un problème de structure électronique.

Comme beaucoup de propriétés physico-chimiques de la matière ne font pas intervenir des états électroniques excités, en particulier toutes les propriétés structurales via l'approximation de Born-Oppenheimer, on pourrait avoir l'impression que le problème de la structure électronique se résume à celui de l'état fondamental. Il n'en est rien pour les spectroscopies de rayons X comme le montre clairement l'équation (6.1) : outre l'état fondamental, il faut aussi connaître les états  $|f\rangle$  qui sont hautement excités par l'absorption d'un photon X et la création simultanée d'une paire électron-trou. Les états  $|g\rangle$  et  $|f\rangle$  sont des états propres du système électronique entier, ce sont donc des états "à  $N$  électrons", où  $N$  est le nombre d'électrons du système. Dans l'approximation dite de l'électron indépendant on remplace dans l'équation (6.1) les fonctions  $|g\rangle$  et  $|f\rangle$  par des états mono-électroniques (ou spin-orbitales) :  $|g\rangle$  est remplacé par une spin-orbitale du niveau de coeur  $|c\rangle$  et  $|f\rangle$  est remplacé par une spin-orbitale  $|k\rangle$  dans le continuum au-dessus du niveau de Fermi. Cela se justifie si on suppose que  $|g\rangle$  et  $|f\rangle$  sont des fonctions produit simple ou des fonctions produit antisymétrisé (c'est-à-dire des déterminants de Slater) et que le potentiel effectif qui a servi pour déterminer les états mono-électroniques est le même pour l'état  $|g\rangle$  et  $|f\rangle$ . Avec ces hypothèses, on montre facilement que l'équation (6.1) se simplifie à

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{c,k} |\langle k|H_{\text{int}}|c\rangle|^2 \delta(\hbar\omega + \epsilon_k - \epsilon_c) . \quad (6.2)$$

Cette expression peut encore être obtenues avec des hypothèses un peu moins restrictives que ci-dessus. Cependant, il est indispensable de supposer que  $|g\rangle$  est un produit (antisymétrisé ou non) entre  $|c\rangle$  et une seule fonction  $|\Phi\rangle$  décrivant les autres  $N - 1$  électrons, et que  $|f\rangle$  est le produit entre cette même fonction  $|\Phi\rangle$  et  $|k\rangle$ . Cela revient à dire que lors de l'excitation de l'électron du niveau de coeur  $|c\rangle$  jusqu'au niveau du continuum  $|k\rangle$ , les  $N - 1$  autres électrons (les "spectateurs") ne réagissent pas du tout. En réalité, la réaction des électrons spectateurs est loin d'être négligeable. Les spectateurs peuvent interagir fortement avec le trou de coeur et/ou avec l'électron excité ce qui entraîne des fortes modifications de la position et de la forme des spectres. Ces effets sont souvent appelés "effets du trou de coeur" ou "effets d'état final". L'effet le plus simple est la relaxation des orbitales pour écranter la charge positive induite par le trou. A cause des effets d'état final, l'application directe de l'équation (6.2) donne souvent de mauvais résultats.

Une amélioration sensible de l'énergie d'excitation  $\epsilon_k - \epsilon_c$  et, aussi, de la forme des spectres est possible si l'on calcule  $|k\rangle$  et  $\epsilon_k$  non avec le potentiel de l'état fondamental mais avec un potentiel effectif dit "potentiel d'état final" ou "potentiel de trou de coeur". Ce dernier correspond à l'état d'énergie minimale du système où on a placé un trou sur le niveau de coeur.

Pour les spectres d'absorption aux seuils K et  $L_1$ , l'utilisation du potentiel de trou de coeur donne souvent une très nette amélioration de la forme spectrale, si bien que l'accord avec l'expérience est satisfaisant dans de nombreux cas. Notons ici que l'approximation dite "Z+1" ou "de coeur équivalent" est une forme simplifiée du potentiel de trou de coeur.

D'un point de vue formel, l'utilisation du potentiel du trou de coeur pose un problème d'orthogonalité. En effet, comme le potentiel effectif est différent pour l'état fondamental  $|g\rangle$  et l'état final  $|f\rangle$ , l'état des électrons spectateurs, appelé  $|\Phi\rangle$  ci-dessus, ne peut plus être le même. (Par le potentiel du trou de coeur, on veut justement tenir compte de la relaxation, donc du changement de  $|\Phi\rangle$ .) Or, si  $|g\rangle = |\Phi\rangle|c\rangle$  et  $|f\rangle = |\Phi'\rangle|k\rangle$  avec  $|\Phi'\rangle \neq |\Phi\rangle$ , on n'a plus  $\langle f|H_{\text{int}}|g\rangle =$

$\langle k|H_{\text{int}}|c\rangle$  ce qui avait justifié l'équation (6.2), mais on obtient  $\langle f|H_{\text{int}}|g\rangle \approx \langle k|H_{\text{int}}|c\rangle \times S$ , où  $S = \langle \Phi'|\Phi\rangle < 1$ . La conséquence est que non seulement l'état des spectateurs relaxé  $|\Phi'\rangle$  peut contribuer au spectre mais aussi des états excités par rapport à  $|\Phi'\rangle$ . La contribution de ces états excités entraîne une redistribution du poids spectral par rapport à l'équation (6.2). Notons qu'en photoémission, cette redistribution est visible par l'apparition de satellites de "shake up", plasmoniques, etc.

Le succès du potentiel du trou de coeur pour les seuils d'absorption K et  $L_1$ , semble indiquer que dans ces cas, la redistribution du poids spectral est faible (et donc  $S$  proche de 1) ou trop étalée pour pouvoir être aperçue. Cependant, pour d'autres seuils d'absorption, en particulier les seuils  $L_{2,3}$  de métaux de transition et les seuils  $M_{4,5}$  de terres rares, l'utilisation du potentiel de trou de coeur n'améliore généralement pas l'accord avec l'expérience. Dans ces cas, il est nécessaire d'aller vraiment au-delà de l'approximation de l'électron indépendant, et on ne peut plus utiliser l'équation (6.2) quelque soit le potentiel effectif.

Pendant ces dernières années une activité de recherche intense a émergé afin de développer des méthodes qui vont au-delà de l'approximation de l'électron indépendant. Les deux approches les plus importantes pour les solides sont probablement (i) la méthode GW combinée avec l'équation de Bethe–Salpeter et (ii) la méthode de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT).

(i) La méthode GW permet de calculer la fonction de Green d'une particule que l'on ajoute au système électronique dans son état fondamental. Cette "quasi-particule" peut être un électron ou un trou. L'interaction entre la quasi-particule et les autres électrons est prise en compte par un opérateur de "self-énergie". La méthode GW est adaptée au calcul de photoémission ou de photoémission inverse. L'absorption de photons crée une excitation électron–trou. Le photo-électron et le trou peuvent être décrit chacun par une fonction de Green, que l'on peut calculer dans l'approximation GW. Pour tenir compte de l'interaction entre le photo-électron et le trou il faut, ensuite, résoudre l'équation de Schrödinger pour deux (quasi-) particules interagissantes, qui est connue sous le nom de l'équation de Bethe–Salpeter.

(ii) La méthode TD-DFT est une généralisation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) à des potentiels externes dépendant du temps. Elle permet de calculer la réponse du système électronique à une excitation externe dépendant du temps, comme par exemple une onde électro-magnétique. Elle peut donc être appliquée au calcul de spectres optiques ou d'absorption de rayons X. La méthode TD-DFT est numériquement moins lourde que l'approche GW+Bethe-Salpeter, et c'est une méthode qui progresse actuellement très vite.

Ces deux méthodes ont d'abord été développées pour le calcul des propriétés optiques des matériaux, mais il existe maintenant un certain nombre d'applications à la spectroscopie d'absorption X; voir par exemple [Shi98] pour GW+BS et [Sch98] pour TD-DFT.

Avec la méthode de la diffusion multiple multi-canal nous avons développé un schéma alternatif pour tenir compte des effets de corrélation électronique dans les spectres d'absorption.



## 6.2 La méthode de la diffusion multiple multi-canal

### 6.2.1 Historique

En 1990, C. R. Natoli et al. [Nat90] ont proposé une extension “multi-canal” de la théorie de la diffusion multiple pour le calcul de l’absorption X. C’est une généralisation de la diffusion multiple aux fonctions d’onde à  $N$  électrons. Elle a pour but de tenir compte des effets de fortes corrélations électroniques par l’utilisation de fonctions d’onde avec interaction configurationnelle. La formulation originale [Nat90] proposait une résolution plus ou moins directe des équations multi-canal, ce qui s’avère très compliquée quand on veut tenir compte correctement de l’interaction d’échange. C’est sans doute pour ces difficultés que la version originale n’a encore jamais été appliquée à un cas concret. Nous avons reformulé la diffusion multiple multi-canal [Krü04] en y introduisant les concepts de la matrice  $R$  [Bur93, Aym96]. Cela nous a permis de résoudre les équations multi-canal pour les interactions de type multiplets atomiques et de les implémenter dans un code informatique pour le calcul des l’absorption X aux seuils  $L_{2,3}$  [Krü04]. Par la suite je développe les idées principales de cette méthode en commençant par une brève introduction à la diffusion multiple standard.

### 6.2.2 La méthode de la diffusion multiple standard

La diffusion multiple est une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la spectroscopie de rayons X. Elle a ses origines dans la méthode “KKR” inventée à la fin des années 1940 par Kohn, Korringa et Rostocker. C’est une méthode pour résoudre l’équation de Schrödinger *mono-électronique* qui est très flexible, parce qu’elle divise le problème en une partie purement structurale et une partie purement atomique. Dans la partie atomique on détermine les propriétés de diffusion d’un électron au potentiel de chaque atome *individuellement*. La solution de ce problème de diffusion simple sont les déphasages  $\delta_l(\epsilon)$ , ou, de façon équivalente, la matrice  $T(\epsilon)$  de diffusion de l’atome. Ces quantités atomiques sont à déterminer pour tous les atomes inéquivalents du système, mais ce sont des calculs très légers d’un point de vue numérique. Le problème à résoudre dans la partie structurale est celui de la propagation *libre* d’un électron entre toutes les paires de sites possibles. La solution est donnée par les “constantes de structure KKR” ou “propagateurs libres”  $G_{iL,jL'}$ . Ces propagateurs représentent l’amplitude de transition d’un électron libre entre deux sites atomiques  $R_i$  et  $R_j$ . Les indices  $L = lm$  et  $L' = l'm'$  désignent les nombres quantiques de l’onde sphérique de l’électron centrée sur  $R_i$  et  $R_j$ , respectivement. Comme il s’agit de propriétés d’un électron libre, on connaît les expressions analytiques des  $G_{iL,jL'}$ . Une fois que les matrices  $T$  de tous les atomes et les propagateurs  $G_{ij}$  entre toutes les paires d’atomes  $(i, j)$  sont connus, on peut calculer l’opérateur  $\tau$ , appelé “scattering path operator”. L’élément  $\tau_{iL,jL'}$  donne l’amplitude de probabilité qu’un électron se propage entre l’orbitale de symétrie  $L$  centrée sur  $R_i$  et l’orbitale  $L'$  en  $R_j$ . Si calculée exactement,  $\tau_{iL,jL'}$  tient compte de la diffusion par tous les atomes du système, et de tous les ordres de la diffusion multiple de zéro à l’infini. A partir de  $\tau$  il est facile de calculer la fonction d’onde et la section efficace de l’absorption X. Dans la méthode de la diffusion multiple, le calcul de  $\tau$  est de loin la partie la plus lourde numériquement. Il y a essentiellement deux façons pour effectuer ce

calcul : 1) inversion de matrice et 2) développement en série.

1) On montre que  $\tau$  est donné par l'inverse de la matrice  $M$  suivante :

$$\tau = M^{-1} \quad \text{avec} \quad M_{iL,jL'} = [t_i^{-1}]_{LL'}\delta_{ij} - G_{iL,jL'} ,$$

où  $t_i^{-1}$  est la matrice  $T$  inverse de l'atome  $i$ .

2) On développe  $\tau$  en puissances de  $G_{ij}t_j$ .<sup>1</sup> On obtient la série géométrique :

$$\tau_{ij} = t_i\delta_{ij} + t_iG_{ij}t_j + t_i\sum_k G_{ik}t_kG_{kj}t_j + t_i\sum_{kl} G_{ik}t_kG_{kl}t_lG_{lj}t_j + \dots \quad (6.3)$$

Le premier terme correspond à la diffusion simple, le deuxième à la diffusion double, le troisième à la diffusion triple et ainsi de suite.

Pour des énergies élevées du photoélectron (région EXAFS) l'inversion de matrice (méthode 1) est beaucoup plus lourde numériquement que le développement en série (méthode 2). En effet, pour des énergies élevées, le terme  $G_{ij}t_j$  est petit et la série converge vite. Par conséquent, c'est le développement en série qui est toujours utilisée pour l'EXAFS. Pour des faibles énergies du photoélectron (région XANES) par contre, l'inversion de matrice n'est pas nécessairement plus lourde que le développement en série. Par ailleurs, la convergence de la série (6.3) n'est plus garantie dans cette région d'énergie, ce qui fait que l'inversion de matrice est la seule méthode bien contrôlée pour les spectres XANES.

### 6.2.3 Pourquoi multi-canal ?

La théorie de la diffusion multi-canal est bien connue en physique nucléaire et atomique. Elle a d'abord été développée pour décrire les phénomènes de diffusion inélastique. Quand un électron est diffusé de façon inélastique par un atome, il perd une partie de son énergie qui est transférée à l'atome. Ce dernier se retrouve alors dans un état excité. Chaque état excité de l'atome  $\Phi_\alpha$  (avec énergie  $E_\alpha$ ) donne ainsi lieu à un "canal" de diffusion  $\alpha$  différent, avec une fonction d'onde de l'électron correspondante  $\phi_\alpha$  d'énergie  $\epsilon_\alpha = E_{\text{total}} - E_\alpha$ .

L'extention multi-canal de la théorie de diffusion apparaît donc naturellement quand on tient compte des processus inélastiques. Pourquoi les processus inélastiques sont-ils importants pour l'absorption des rayons X ? Pour répondre à cette question, il est utile de considérer à la fois l'absorption des rayons X et la photoémission (depuis le même niveau de coeur). Le processus physique est le même dans les deux cas : absorption d'un photon et excitation d'un électron depuis un niveau profond vers un état dans le continuum au-dessus du niveau de Fermi. La seule différence est la detection ou non de l'électron excité (c'est-à-dire le photo-électron). Si l'on intègre le spectre de photo-émission sur l'énergie et l'angle d'émission, on obtient la section efficace de photo-absorption [Nat90]. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les spectres de photoémission de cœur contiennent souvent des satellites (de type "shake-up", transfert de charge, multiplets, plasmon, etc.). Ces satellites apparaissent à des énergies cinétiques du photo-électron plus basses que la raie principale, et certains satellites sont dus à la diffusion inélastique entre le photoélectron et les autres électrons du système. En effet, si le photo-électron

---

<sup>1</sup>Pour ne pas trop alourdir les formules, nous avons supprimé ici les indices  $LL'$ . Une somme sur  $L$  est sous-entendue pour tous les produit.

a perdu une partie de son énergie, il a dû la laisser au système des  $N - 1$  autres électrons, qui se trouve donc dans un état excité. L'état final de photoémission est un état de diffusion, où les conditions aux limites sont inversées dans le temps par rapport à une vraie expérience de diffusion des électrons par la matière. On voit donc que les satellites observés en photoémission sont liés aux processus de diffusion inélastique du photoélectron et que la raie principale et les satellites représentent différents canaux d'un problème de diffusion multi-canal. Ces canaux sont couplés entre eux par l'interaction du photoélectron avec le trou et/ou les autres électrons.

### 6.2.4 Diffusion multi-canal pour un atome isolé

On considère un atome (ou ion) isolé avec  $N$  électrons. On cherche à calculer le spectre d'absorption depuis une couche profonde. Dans un premier temps on détermine l'état fondamental de l'atome  $|\Psi_g^N\rangle$  et son énergie  $E_g$ . Ensuite on calcule l'état fondamental et les excitations (de faible énergie) de l'atome ionisé avec un trou sur la couche profonde :

$$H^{N-1}|\Phi_\alpha^{N-1}\rangle = E_\alpha^{N-1}|\Phi_\alpha^{N-1}\rangle \quad (6.4)$$

L'énergie de l'état final d'absorption est donnée par  $E = E_g + \hbar\omega$ , où  $\hbar\omega$  est l'énergie du photon. En diffusion multi-canal on développe la fonction d'onde de l'état final  $\Psi^N$  selon une base d'états propres de l'atome ionisé  $\{\Phi_\alpha^{N-1}\}$  :

$$|\Psi^N\rangle = \mathcal{A} \sum_\alpha |\Phi_\alpha^{N-1}\rangle |\phi_\alpha\rangle \quad (6.5)$$

Ici,  $\mathcal{A}$  représente l'opérateur d'antisymétrisation. Ce développement est connu sous le nom "close coupling expansion". Chaque état  $\Phi_\alpha^{N-1}$  donne lieu à un "canal"  $\alpha$  et pour chaque canal, il existe une autre orbitale du photoélectron  $\phi_\alpha(\mathbf{r})$  avec une autre énergie

$$\epsilon_\alpha = E - E_\alpha^{N-1} . \quad (6.6)$$

Le problème qui reste à résoudre est le calcul des orbitales  $\phi_\alpha$ . On écrit l'hamiltonien total comme la somme de l'hamiltonien de l'atome ionisé  $H^{N-1}$  plus l'hamiltonien mono-électronique du photoélectron  $h$  plus le terme d'interaction  $V$ .

$$H^N = H^{N-1} + h + V$$

$V$  représente l'interaction Coulombienne entre le photo-électron et les  $N - 1$  autres électrons.

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|}$$

L'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde totale à  $N$  électrons s'écrit :

$$0 = (H^N - E)|\Psi^N\rangle = (H^{N-1} + h + V - E)\mathcal{A} \sum_\beta |\Phi_\beta^{N-1}\rangle |\phi_\beta\rangle$$

Pour simplifier on négligera par la suite l'antisymétrisation  $\mathcal{A}$ . On projette l'équation ci-dessus sur un état  $\langle\Phi_\alpha|$  et on intègre sur toutes les coordonnées sauf celles du photoélectrons ( $\mathbf{r}$ ). En utilisant l'équation (6.4) et l'orthonormalité des états propres  $|\Phi_\alpha\rangle$  on obtient alors :

$$0 = \sum_\beta \left[ (h + E_\alpha^{N-1} - E)\delta_{\alpha\beta} + \sum_\beta \langle\Phi_\alpha^{N-1}|V|\Phi_\beta^{N-1}\rangle \right] |\phi_\beta\rangle . \quad (6.7)$$

On définit le potentiel inter-canal par

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \langle \Phi_\alpha^{N-1} | V | \Phi_\beta^{N-1} \rangle \equiv \int \Phi_\alpha^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N-1}) V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}) \Phi_\beta(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N-1}$$

En utilisant l'équation (6.6) on peut réécrire l'équation (6.7) comme suit :

$$(\epsilon_\alpha - h)\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_\beta V_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\phi_\beta(\mathbf{r}) . \quad (6.8)$$

L'équation (6.8) représente un système d'équations de Schrödinger pour les différentes orbitales  $\phi_\alpha$  du photoélectron. Ce sont les équations multi-canal. On voit que les composantes  $\phi_\alpha$  sont couplées entre elles par le potentiel inter-canal  $V_{\alpha\beta}$  qui est dû à l'interaction entre le photoélectron et les autres électrons. Si  $V_{\alpha\beta} = 0$  alors l'équation (6.8) se réduit à une équation de Schrödinger mono-électronique. Si, de plus, on se limite au premier canal, qui correspond à l'état fondamental de l'atome ionisé, on obtient une théorie mono-électronique qui est essentiellement celle du potentiel de trou de coeur.

Une difficulté majeure avec les équations (6.8) est le calcul du potentiel inter-canal  $V_{\alpha\beta}$ . Pour simplifier l'exposé, nous avons négligé l'antisymétrisation de la fonction d'onde total entre le photoélectron et les autres électrons. Toutefois pour des énergies faibles du photoélectron, l'interaction d'échange est forte, et l'antisymétrisation ne doit pas être négligée. Quand on tient compte de l'antisymétrisation, le potentiel inter-canal devient non-local et l'équation (6.8) devient un système d'équations intégral-différentielles. De plus, il s'y ajoute un problème d'orthogonalité entre  $\phi_\alpha$  et les orbitales dans les états  $\{\Phi_\alpha\}$ . Le calcul du potentiel inter-canal et la résolution du système d'équations intégral-différentielles est en principe possible et ce schéma a été appliqué avec un certain succès en physique atomique pour le calcul de la diffusion d'électrons par des atomes de la deuxième période [Smi67]. Cependant, déjà pour ces systèmes très simples (atome isolé, une seule couche ouverte, pas de couplage spin-orbite), le calcul est d'une formidable complexité. C'est pourquoi ce schéma "direct" du problème multi-canal a été remplacé peu de temps après par les méthodes dites de matrice  $R$  [Bur93, Aym96]. Dans ces méthodes on définit un volume "de réaction" et dans ce volume, on développe les orbitales  $\phi_\alpha$  selon une certaine base d'orbitales. Ainsi, le système d'équations intégral-différentielles est remplacé par un problème d'algèbre linéaire, ce qui est beaucoup plus simple d'un point de vue numérique. Plus important encore, dans le schéma de la matrice  $R$ , il n'est pas nécessaire de calculer le potentiel inter-canal ce qui représente une immense simplification.

### 6.2.5 Calcul de la matrice $T$ de diffusion multi-canal

On cherche à calculer la matrice  $T$  multi-canal qui correspond à l'état final d'absorption décrit par les équations (6.4) à (6.6). On utilise les conditions aux limites appropriées à la photoémission. La fonction d'onde est la somme d'une onde libre  $\Psi_0$  (formellement pour  $t \rightarrow \infty$ ) et d'une onde diffusée  $\Psi_{sc}$ . L'onde libre du photoélectron est une onde plane. Puisqu'en absorption on intègre sur tous les angles d'émission du photoélectron, on peut remplacer l'onde plane par une onde sphérique régulière partout :  $J_{\beta L_s}(\mathbf{r}\sigma) \equiv j_l(k_\beta r) Y_L(\hat{x}) \chi_s(\sigma)$ . Ici,  $j_l$  est une fonction de Bessel,  $Y_L$  une harmonique sphérique et  $\chi_s(\sigma) = \delta_{s\sigma}$  la fonction de spin. L'état asymptotique total est donné par le produit simple entre cette fonction du photoélectron et

un état propre de l'atome ionisé  $|\Phi_\beta\rangle$ . On a  $k_\beta^2 \equiv \epsilon_\beta = E - E_\beta$  par conservation d'énergie. La fonction d'onde totale est donnée par

$$|\Psi_{\beta Ls}\rangle = |\Phi_\beta\rangle |J_{\beta Ls}\rangle + \sum_{\alpha} |\Phi_\alpha\rangle |\phi_{\alpha, \beta Ls}^-\rangle. \quad (6.9)$$

On cherche les fonctions  $|\phi_{\alpha, \beta Ls}^-\rangle$ . Les indices  $\beta Ls$  indiquent que ces fonctions dépendent des nombres quantiques de la fonction libre. L'exposant "−" indique que pour  $r \rightarrow \infty$ , les fonctions se comportent comme des ondes sphériques purement entrantes :  $\phi_{\alpha, \beta Ls}^-(r) \sim \exp(-ikr)/r$ . Par conséquent, elles peuvent être développées avec les fonctions de Hankel de seconde espèce :

$$\phi_{\alpha, \beta Ls}^-(r\sigma) = \sum_{L's'} h_l^-(k_\alpha r) Y_{L'}(\hat{x}) \chi_{s'}(\sigma) A_{\alpha L's', \beta Ls}$$

Ici, les coefficients  $A$  sont les amplitudes des ondes diffusées. Par définition, la matrice de diffusion multi-canal  $T_{\alpha Ls, \beta L's'}$  donne, à une constante près, l'amplitude de l'onde diffusée  $|\alpha Ls\rangle$  quand l'onde libre est  $|\beta L's'\rangle$ . A une constante ( $ik$ ) près,  $T$  est donc identique à l'amplitude  $A$ . Avec la définition

$$H_{\alpha Ls}^-(r\sigma) \equiv h_l^-(k_\alpha r) Y_L(\hat{x}) \chi_s(\sigma),$$

l'équation (6.9) devient alors :

$$|\Psi_{\beta Ls}\rangle = |\Phi_\beta\rangle |J_{\beta Ls}\rangle + \sum_{\alpha L's'} |\Phi_\alpha\rangle |H_{\alpha L's'}^-\rangle ik_\alpha T_{\alpha L's', \beta Ls}.$$

En définissant

$$\Phi_{\alpha Ls} \equiv \Phi_\alpha Y_L(\hat{x}) \chi_s(\sigma)$$

on peut encore écrire

$$|\Psi_{\beta Ls}\rangle = \sum_{\alpha L's'} |\Phi_{\alpha L's'}\rangle \frac{1}{r} P_{\alpha L's', \beta Ls}(r)$$

où

$$P_{\alpha L's', \beta Ls}(r) \equiv r j_{l'}(k_\alpha r) \delta_{\alpha L's', \beta Ls} + ik_\alpha r h_{l'}^-(k_\alpha r) T_{\alpha L's', \beta Ls} \quad (6.10)$$

Pour simplifier l'écriture, on regroupe, par la suite, en un seul indice  $\Gamma$  le canal  $\alpha$  et les nombres quantiques  $Ls$  du photoélectron.

## La matrice $R$

On considère un point sur une sphère de rayon  $r_0$  qui délimite le potentiel atomique. Cette sphère sera appelée sphère atomique par la suite. La matrice  $R$  est une généralisation multi-canal des dérivées logarithmiques. Elle est définie par

$$\sum_{\Gamma''} R_{\Gamma\Gamma''} \left. \frac{d}{dr} P_{\Gamma''\Gamma'} \right|_{r=r_0} = P_{\Gamma\Gamma'}(r_0)$$

Avec l'équation (6.10) et sa dérivée par rapport à  $r$ , on peut exprimer la matrice  $T$  en fonction de la matrice  $R$  (ou vice versa). Autrement dit, la matrice  $R$  contient toute l'information sur les propriétés de diffusion multi-canal de l'atome. Il existe une analogie dans la théorie monoélectronique de diffusion par un potentiel de symétrie sphérique : les dérivées logarithmiques des ondes partielles  $(d\phi_l/dr)/\phi_l$  déterminent complètement les déphasages  $\delta_l$  et donc les propriétés de diffusion.

## La méthode de matrice $R$ variationnelle

Il existe plusieurs méthodes pour calculer la matrice  $R$  [Bur93, Aym96]. Ici, nous utilisons la méthode variationnelle (ou méthode “eigen-channel”) [Aym96]. Elle est basée sur le fait remarquable que la dérivée logarithmique satisfait à un principe variationnel [Koh48]. En choisissant comme fonctions d’essai une combinaison linéaire de fonctions de base, la méthode variationnelle conduit à un problème à valeurs propres.<sup>2</sup> Néanmoins, à cause du caractère singulier de l’opérateur  $Q$  ci-dessous, c’est un problème à valeurs propres généralisée (*singular value problem*). La solution fournit les valeurs propres ( $b_k$ ) et les vecteurs propres associés ( $\Psi_k$ ) de la matrice  $R$  :

$$(E - H - L)|\Psi_k\rangle = Q|\Psi_k\rangle b_k . \quad (6.11)$$

Ici  $E$  est l’énergie totale,  $H$  est l’hamiltonien,  $L \equiv \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r_0) \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} r_i$  est l’opérateur dit de Bloch et  $Q \equiv \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r_0)$  est un projecteur sur la surface de la sphère atomique. On cherche des solutions de l’équation (6.11) à l’intérieur de la sphère atomique. Pour ce faire, on développe les  $\Psi_k$  selon une base :

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{\Gamma\nu} |\Psi_{\Gamma\nu}\rangle c_{\Gamma\nu,k} \quad (6.12)$$

avec les fonctions d’essai :

$$|\Psi_{\Gamma\nu}\rangle \equiv \mathcal{A} \left\{ |\Phi_{\Gamma}\rangle \frac{1}{r} P_{\nu}(r) \right\} . \quad (6.13)$$

Autrement dit, on développe les fonctions radiales  $P_{\Gamma\nu}(r)$  selon une base d’orbitales  $P_{\nu}(r)$ . Les orbitales de base ne doivent pas avoir toutes la même dérivée logarithmique à  $r = r_0$ . Idéalement, la base contient des orbitales avec dérivée logarithmique zéro (dites orbitales ouvertes) et des orbitales avec dérivée logarithmique infinie (dites orbitales fermée). La matrice  $R$  est alors donnée par

$$R_{\Gamma\Gamma'} = - \sum_k W_{\Gamma k} \frac{1}{b_k} W_{k\Gamma'}^{-1} \quad \text{avec} \quad W_{\Gamma k} = \langle \Phi_{\Gamma} | \Psi_k \rangle |_{r=r_0}$$

Il est important de noter que les fonctions d’essai (6.13) sont des fonctions complètement antisymétriques, si bien que l’interaction d’échange est correctement incluse dans ce formalisme. Comme on a vu auparavant, la connaissance de la matrice  $R$  permet de calculer la matrice de diffusion multi-canal de l’atome. Une fois que les matrices de diffusion  $T_i$  des différents atomes  $i$  ont été obtenues, le formalisme de la diffusion multiple multi-canal est, d’un point de vue formelle, très proche de celui de la diffusion multiple standard. L’opérateur  $\tau$  multi-canal est donné par

$$\tau_{i\alpha L s, j\alpha' L' s'}(E) = \left[ \delta_{ij} [T_i^{-1}]_{\alpha L s, \alpha' L' s'}(E) - \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ss'} k_{\alpha} G_{iL, jL'}(k_{\alpha}) \right]^{-1} ,$$

où  $k_{\alpha} = \sqrt{\epsilon_{\alpha} - V_0}$  est le vecteur d’onde du photoélectron dans le canal  $\alpha$ . Par la suite on considère le cas où seulement l’atome absorbeur a une structure multi-canal. Autrement dit, ce n’est que pour l’atome absorbeur que l’on tient compte explicitement des corrélations

---

<sup>2</sup>tout comme dans la méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz appliquée à la résolution de l’équation de Schrödinger pour les états localisés, qui est au cœur de la plupart des méthodes de chimie quantique.

électroniques. Tous les autres atomes sont décrits par une approche monoélectronique, ce qui implique :

$$[T_i]_{\alpha L s, \alpha' L' s'} = \delta_{\alpha \alpha'} [t_i]_{L s, L' s'}(k_\alpha) \quad \text{pour } i \neq 0.$$

(Notons que dans l'approximation muffin-tin, on a en plus  $t_{LL'} = \delta_{LL'} t_l$ .) Pour le calcul de l'absorption, on n'a besoin que du bloc  $i = j = 0$ , relative à l'atome absorbeur, de l'opérateur  $\tau$ . Nous avons montré que ce bloc peut être calculé de façon très efficace par un partitionnement de la matrice à inverser ( $\tau^{-1}$ ) entre l'absorbeur et le reste du système. En effet on a :

$$\tau_{0\alpha L s, 0\alpha' L' s'}(E) = \left[ [T_0^{-1}]_{\alpha L s, \alpha' L' s'}(E) - \delta_{\alpha, \alpha'} \delta_{s, s'} \rho_{LL'}(k_\alpha) \right]^{-1} \quad (6.14)$$

où nous avons introduit la réflectivité  $\rho$  du système sans atome absorbeur. La réflectivité est une quantité mono-électronique, à calculer pour tout  $k$ , qui est donnée par :

$$\rho_{LL'} = \sum_{ijL_1L_2} G_{0L, iL_1} \tilde{\tau}_{iL_1, jL_2} G_{jL_2, 0L'} \quad (6.15)$$

Ici,  $\tilde{\tau}$  est le "scattering path operator" standard, c'est-à-dire mono-électronique, du système sans l'atome absorbeur. Le calcul de l'opérateur  $\tau$  multi-canal procède donc par les étapes suivantes :

- calcul de la réflectivité  $\rho_{LL'}(k)$  par diffusion multiple standard (6.15)
- calcul de la matrice  $R$  de l'atome absorbeur. On en déduit la matrice  $T$  multi-canal de l'atome absorbeur ou son inverse  $[T_0^{-1}]_{\alpha L s, \alpha' L' s'}(E)$
- calcul du bloc  $i = j = 0$  de l'opérateur  $\tau$  multi-canal par inversion de la matrice (6.14)

La section efficace de l'absorption est alors donnée par

$$\sigma(\omega) \propto \text{Im} \sum_{\Gamma\Gamma'} M_\Gamma^* \tau_{0\Gamma, 0\Gamma'}(E) M_{\Gamma'} \quad \text{avec } M_\Gamma \equiv \langle \Psi_\Gamma^{\text{in}} | D | \Psi_g \rangle \quad (6.16)$$

Ici,  $D$  est l'opérateur dipolaire et on a  $E = E_g + \hbar\omega$ .  $|\Psi_\Gamma^{\text{in}}\rangle$  est une solution de l'équation de Schrödinger dans la sphère atomique qui peut être calculée à partir des états propres  $|\Psi_k\rangle$  de la matrice  $R$  [Krü04]. J'ai implémenté cette théorie dans un programme informatique. La plus grande partie du code a été écrite nouvellement pour ce besoin. Pour le calcul de la réflectivité (Eq 6.15) j'ai adapté le code de diffusion multiple standard de C. R. Natoli ("CONTINUUM").

## 6.3 Application aux seuils $L_{2,3}$ des éléments de transition

Nous avons appliqué la méthode multi-canal aux spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  des éléments de quatrième série pour différents composés. Ici nous présentons surtout les résultats obtenus pour des composés de Ca et de Ti.

### 6.3.1 Approche mono-électronique contre multiplets atomiques

Les spectres d'absorption aux seuils  $L_{2,3}$  des éléments de la quatrième série sont souvent très mal décrits par les approches mono-électroniques. Le problème le plus frappant est que pour les éléments de début de série (K-Cr) la théorie mono-électronique donne un rapport de

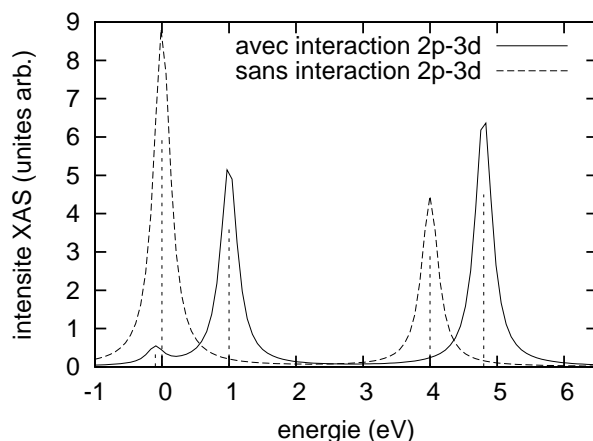


FIG. 6.1 – Spectre d’absorption Ca- $L_{2,3}$  calculé par la méthode des multiplets atomiques, adapté de [Zaa85]. Trait plein : calcul complet. Trait pointillé : calcul où l’interaction 2p–3d a été artificiellement mise à zéro.

branchement (RB) très éloigné de la valeur expérimentale. Le RB est le rapport des intensités entre les seuils  $L_3$  et  $L_2$  :  $RB = I(L_3)/I(L_2)$ . La théorie mono-électronique prévoit un RB “statistique”, c’est-à-dire une valeur de 2, alors que les valeurs expérimentales varient entre 0.8 et 1.2 entre K et V. Un RB statistique reflète simplement les multiplicités des niveaux  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ .

Le RB obtenu dans un calcul de multiplets atomiques, par contre, est en bon accord avec l’expérience. Zaanen et al. [Zaa85] ont étudié ce problème et ont montré que le RB est loin de la valeur statistique à cause de l’interaction de Coulomb et d’échange entre le photo-électron de type 3d et le trou 2p dans l’état final de l’absorption. Dans un calcul de multiplets atomiques appliqué au Ca, on décrit l’état final par la configuration électronique  $(2p^5 3d^1)$ . Le couplage entre les électrons (du même atome) qui est dû à l’interaction de Coulomb et d’échange, est bien pris en compte dans cette approche. La figure 6.1 montre schématiquement le spectre d’absorption Ca- $L_{2,3}$  obtenu par un calcul de multiplets atomiques. On voit que le RB non-statistique vient de l’interaction 2p–3d. Dans une approche mono-électronique le trou dans l’état final est décrit par une seule spin-orbitale. Son moment cinétique  $j_{2p}$  a une valeur bien défini, elle vaut soit 3/2 soit 1/2, pour le seuil  $L_3$  ou  $L_2$ , respectivement. Or, l’analyse des états finals *multi-électroniques* du calcul de multiplets montre que l’interaction 2p–3d mélange fortement les trous  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ . Autrement dit, le moment cinétique du trou  $j_{2p}$  n’est pas un bon nombre quantique ; c’est seulement le moment cinétique total de l’atome  $J = j_{2p} + j_{3d}$  qui a une valeur bien définie (pour un atome isolé). La conclusion de cette analyse est que un bon RB ne peut être obtenu que si on utilise une fonction d’onde multi-électronique (du moins une fonction particule-trou) avec mélange de configurations.

Alors que la méthode des multiplets atomiques donne un bon RB, elle est très limitée quant aux effets provenant de l’environnement de l’atome absorbeur, puisque c’est un modèle pour un atome ou ion isolé. En ajoutant un champ cristallin à l’hamiltonien atomique, on peut, de façon phénoménologique, tenir compte de certains effets des ligands sur les spectres d’absorption X.



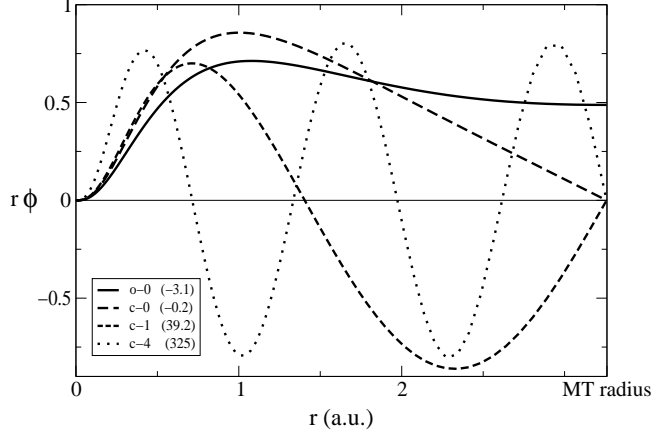


FIG. 6.2 – Quelques orbitales de base ( $nd$ ) pour le développement de l’orbitale du photoélectron dans la sphère atomique dans le cas du Ca0.

En effet, le modèle des multiplets atomiques avec champ cristallin donne de bons résultats pour les spectres d’absorption aux seuils  $L_{2,3}$  du Ca et des éléments de transition dans le cas de composés très ioniques comme le  $\text{CaF}_2$  [dG90]. La raison pour ce bon accord est que dans ces composés ioniques, l’orbitale qu’occupe le photo-électron est très localisée sur l’atome absorbeur et proche d’une orbitale  $3d$  atomique. Par contre, pour les métaux et les composés covalents les résultats du modèle de champ cristallin sont nettement moins bons, parce que les états de valence sont plus délocalisés à cause d’une forte hybridation entre les orbitales  $3d$  et les orbitales des ligands. Dans ces cas, le fait de remplacer ces états hybrides par des orbitales atomiques  $3d$  constitue une mauvaise approximation. Par ailleurs, même dans les cas où le modèle de champ cristallin donnent de bons résultats, il est critiquable parce qu’il fait intervenir un ou plusieurs paramètres ajustables (le nombre de paramètres dépend de la symétrie du problème).

### 6.3.2 Composés du calcium

Nous avons appliqué le formalisme de la diffusion multiple multi-canal, tel que exposé ci-dessus, au calcul de l’absorption X aux seuils Ca  $L_{2,3}$  et ce pour le calcium métallique et les composés CaO et  $\text{CaF}_2$ . Nous avons travaillé avec une fonction d’onde à six électrons. L’état initial est représenté par la configuration électronique ( $2p^6$ ) de l’atome absorbeur. Les fonctions  $\Phi_\alpha$  de l’atome ionisé (voir équation 6.4) sont les six états ( $j, m_j$ ) de la configuration ( $2p^5$ ). Pour le calcul de la matrice  $R$ , l’orbitale du photoélectron est développée, à l’intérieur de la sphère atomique, selon une base d’orbitales de type  $nd$ . Les fonctions d’essai de l’équation (6.13) sont toutes les états possibles des configurations ( $2p^5nd^1$ ). Quelques orbitales de la base ( $nd$ ) sont montrées sur la figure 6.2. Ces orbitales ont été calculées par intégration de l’équation de Schrödinger mono-électronique. Le potentiel a été obtenu par un calcul de la structure électronique du composé dans l’approximation de la densité locale (LDA). Nous avons étudié la convergence en fonction du nombre d’orbitales de base, ce qui est montré sur la Fig. 6.3 dans le cas du CaO. La forme des spectres est bien convergée pour trois orbitales de base (2,1). Seule la

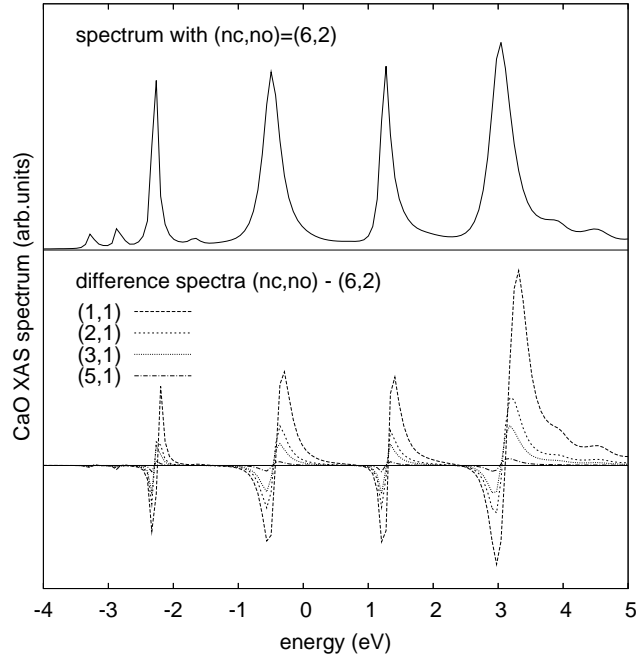


FIG. 6.3 – Etude de convergence du spectre d’absorption du CaO au seuil Ca-L23 en fonction du nombre d’orbitales de base  $(nc, no)$ , où  $nc$  et  $no$  désignent le nombre d’orbitales fermés et ouvertes, respectivement. La partie haute montre le spectre convergé  $(6,2)$ . La partie basse montre la différence entre les spectres  $(nc, no)$  et le spectre convergé.

position globale du spectre convergent un peu plus lentement. Dans notre approche, l’interaction d’échange est correctement traitée grâce à l’utilisation de fonctions d’onde antisymétriques (à l’intérieur de la sphère atomique). Elle tient aussi compte de l’interaction Coulombienne entre les électrons  $2p$  et  $3d$ , ce qui est indispensable pour obtenir un bon rapport de branchement comme nous l’avons vu dans la section précédente. L’interaction de Coulomb peut être développée en multipôles. Le terme monopolaire est fortement écranté par l’ensemble des électrons du système. Comme notre fonction d’onde ne contient que les électrons  $2p$  et  $3d$ , l’écrantage du terme monopolaire ne peut pas être calculé correctement par notre méthode. C’est pourquoi nous avons traité le terme monopolaire de façon phénoménologique, en utilisant un potentiel mono-électronique d’état final où le trou  $2p$  est partiellement écranté. Plus précisément nous avons utilisé un mélange linéaire entre un trou non-écranté et un trou complètement écranté. La figure 6.4 montre les spectres calculés pour le Ca métallique. Pour le spectre (g) le potentiel de l’état fondamental (donc sans trou) a été utilisé comme potentiel mono-électronique. Pour les autres spectres un potentiel d’état final (avec trou  $2p$ ) a été utilisé. Le poids relatif du trou non-écranté est indiqué par les chiffres en parenthèses. Les courbes en trait plein ont été obtenues avec l’hamiltonien complet. Pour le calcul des spectres en pointillé, l’interaction  $2p-3d$  a été mise à zéro ce qui revient à utiliser l’approche monoélectronique. On voit que les spectres correspondant à l’approximation mono-électronique ont un rapport de branchement proche de la valeur statistique (2), qui est très loin de la valeur expérimentale. En revanche l’inclusion de l’interaction  $2p-3d$  donne le bon rapport de branchement. Ces remarques sont valables

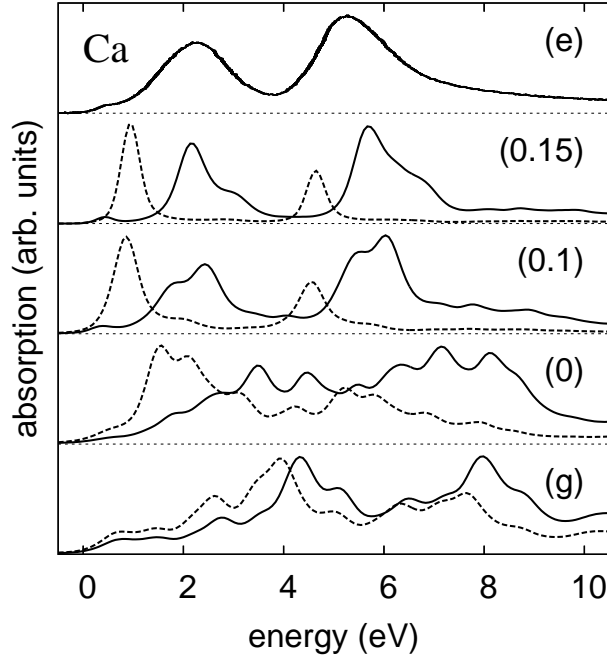


FIG. 6.4 – Spectres d’absorption aux seuils  $L_{2,3}$  du Ca métallique. La courbe (e) est le spectre expérimental [Him91], les autres spectres sont calculés. Les chiffres en parenthèses donne le poids du trou non-écranté dans le potentiel mono-électronique; (g) correspond au potentiel d’état fondamental. Courbes en traits pleins/pointillés sont obtenu avec/sans interaction 2p–3d.

quelque soit le potentiel utilisé. En revanche, le potentiel influe fortement sur la structure fine des spectres. On voit qu’un potentiel d’état final avec une petite partie (10%) de trou non-écranté donne un accord satisfaisant avec le spectre expérimental à condition de tenir compte de l’interaction 2p–3d de type multiplets. La figure 6.4 montre les spectres calculés pour le CaO et le  $\text{CaF}_2$ . Les mêmes conclusions que pour le Ca métallique peuvent être dégagées ici. L’inclusion de l’interaction 2p–3d est indispensable pour obtenir un bon rapport de branchement. Un potentiel d’état final avec 10% de trou non-écranté donne une bonne structure fine des spectres. Le fait que la partie  $L_3$  (et la partie  $L_2$ ) du spectre est éclatée en deux raies est dû au champ de ligands de symétrie octaédrique. Avec un modèle de multiplets atomiques avec champ cristallin on peut reproduire ces spectres avec un aussi bon accord avec l’expérience qu’ici [dG90]. Cependant, dans ce cas le paramètre de champ cristallin doit être ajusté au spectre expérimental. Dans notre méthode, aucun ajustement n’est nécessaire; le calcul tient automatiquement compte du champ de ligands par la diffusion multiple du photo-électron avec les atomes voisins.

### Application à d’autres éléments

Nous avons appliqué essentiellement la même méthode à d’autres éléments de la quatrième période. La fonction d’état final est toujours de type  $2p^5nd^1$ , donc une fonction particule-trou. Pour tenir compte du remplissage partielle de la couche  $d$  dans l’état initial, nous avons introduit

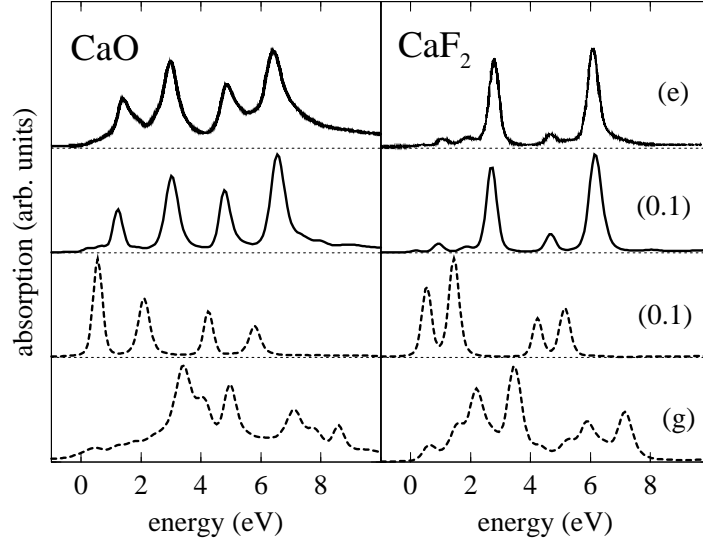


FIG. 6.5 – Spectres d’absorption aux seuils Ca-L<sub>2,3</sub> du CaO et du CaF<sub>2</sub>. Pour la signification des styles de trait et des annotations, voir Fig. 6.4.

le niveau de Fermi en remplaçant l’expression (6.14) par

$$\tau_{0\alpha,0\alpha'} = \left[ [T_0^{-1}]_{\alpha\alpha'} - \delta_{\alpha\alpha'} t_0^{-1} + \delta_{\alpha\alpha'} (t_0^{-1} - \rho) / (1 - f) \right]^{-1} \quad (6.17)$$

Ici,  $f(\epsilon) \equiv [1 + \exp(-\beta(\epsilon - E_F))]^{-1}$  est la fonction de Fermi et nous avons supprimé les nombres quantiques  $Ls$  du photoélectron pour simplifier l’écriture. La expression  $(t_0^{-1} - \rho) / (1 - f)$  est à évaluer pour l’énergie  $\epsilon_\alpha$  du photoélectron dans le canal  $\alpha$ . L’inverse (matricielle) de cette expression est identique au *scattering path operator* de l’atome absorbeur dans l’approximation monoélectronique, multiplié par  $(1 - f)$ . Ce dernier facteur assure le principe de Pauli : des transitions ne peuvent se faire que vers des états inoccupés. Quand les corrélations électroniques s’annulent, on a  $[T_0]_{\alpha\alpha'} \rightarrow \delta_{\alpha\alpha'} t_0$ , et l’équation (6.17) redonne le résultat monoélectronique bien connu (avec niveau de Fermi). Et dans la limite  $E_F \rightarrow -\infty$  (c.a.d. dans la pratique pour des bandes de valence vides) on retrouve le résultat précédent, Eq. (6.14).

### 6.3.3 Composés du titane

Nous avons utilisé la méthode de diffusion multiple multicanal pour calculer les spectres d’absorption X au seuil Ti L<sub>2,3</sub> pour le titanate de strontium (SrTiO<sub>3</sub>) et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dans ses deux polymorphs les plus importants : rutile et anatase. Les structures cristallines de ces trois composés sont montré sur la Fig. 6.6. Dans SrTiO<sub>3</sub> comme dans TiO<sub>2</sub>, le Ti a une coordination octaédrique (TiO<sub>6</sub>) mais seulement pour SrTiO<sub>3</sub>, la symétrie ponctuelle du Ti est  $O_h$ . Le SrTiO<sub>3</sub> a une structure cubique où tous les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont empilés par les sommets. Le TiO<sub>2</sub> (rutile ou anatase) est de symétrie tetragonale et les octaèdres sont connectés partiellement par les sommets et partiellement par les arrêtes. Dans TiO<sub>2</sub>, l’empilement plus complexe des octaèdres ainsi que de faibles distortions locales donnent lieu à une symétrie ponctuelle réduite :  $D_{2h}$  pour le rutile et  $D_{2d}$  pour l’anatase.

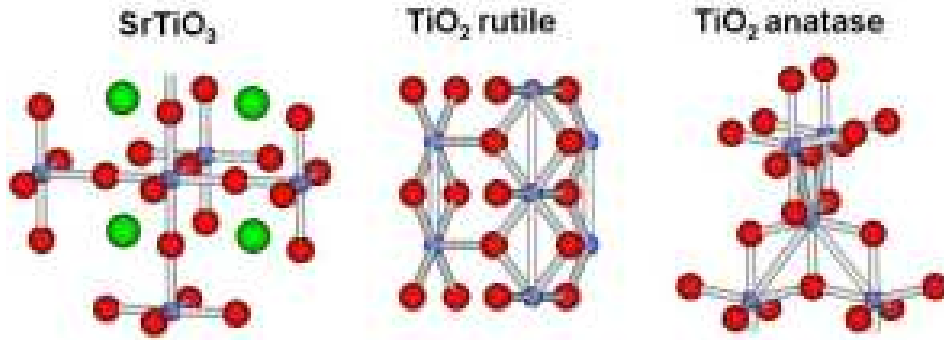


FIG. 6.6 – Les structures de  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  rutile et anatase. Ti en bleu, O en rouge et Sr en vert.

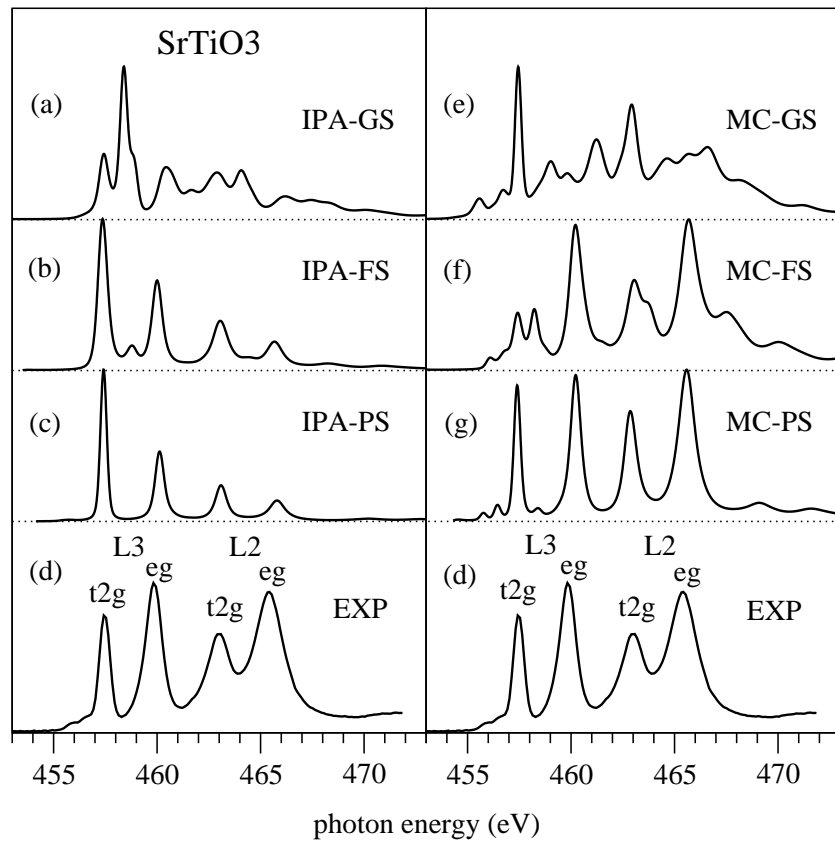


FIG. 6.7 – Spectres d'absorption au seuil  $\text{Ti-L}_{2,3}$  du  $\text{SrTiO}_3$  calculés dans différentes approximations. La signification des label est la suivante. GS = potentiel d'état fondamental (sans trou). FS = potentiel d'état final avec trou complètement écranté. PS = potentiel partiellement écranté avec 10% de trou. IPA = calcul dans l'approximation de particules indépendantes, c.a.d. monoélectronique. MC = calcul multi-canal avec couplage électron-trou. Les spectres ont été normalisé, élargi par une lorentzienne et une gaussienne, et aligné avec l'expérience (EXP).

Les spectres  $L_{2,3}$  présentent une structure riche avec des raies bien définies, voir Fig. 6.7. Pour les trois matériaux, les spectres ont en commun les positions (relatives) des quatre raies principales et des pré-pics. Les raies principales sont généralement attribuées (par ordre croissant en énergie) aux transitions L3-t2g, L3-eg, L2-t2g et L2-eg. En effet, le champ de ligands cubique fait éclater le niveau Ti-3d en deux sous-niveaux de symétrie t2g et eg, et ce pour les deux seuils L3 et L2. Nous allons montrer plus loin que cette attribution des raies est loin d'être exacte, mais une assez bonne approximation en termes de transitions monoélectroniques. Les intensités relatives et les largeurs des raies diffèrent entre  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ , et dans une moindre mesure, aussi entre  $\text{TiO}_2$  rutile et anatase. De plus, les spectres de  $\text{TiO}_2$  présente un doublet de raie (D-E) qui est caractéristique du  $\text{TiO}_2$  et qui a une asymétrie différente entre rutile et anatase. Ces différences sont suffisantes pour identifier les phases expérimentalement à l'aide des spectres Ti  $L_{2,3}$ , ce qui présente un grand intérêt pratique. Ces spectres ont été calculés dans de nombreuses études théoriques utilisant une variété de méthodes : théorie monoélectronique [Bry89, Mat04], multiplet atomiques avec champs cristallin [dG90, dG92], modèles d'amas semi-empirique [Oka93] ou ab initio [Oga01], méthode Bethe-Salpeter [Shi05, Woi07] et TD-DFT [Fro06].

Les approches mono-électroniques donnent des intensités en désaccord écartant avec l'expérience, puisqu'elles négligent le couplage entre les seuils L2 et L3. Les autres méthodes tiennent compte de ce couplage et réussissent à reproduire le spectre du  $\text{SrTiO}_3$ . Les caractéristiques supplémentaires des spectres de  $\text{TiO}_2$  par contre, n'ont jamais été bien décrites jusqu'ici. En particulier l'origine du doublet D-E du  $\text{TiO}_2$  est restée controversée. De Groot et al. [dG92] ont interprété le doublet comme l'effet du champ cristallin non-cubique. Puisque la symétrie du site de Ti est plus faible que octaédrique, la dégénérescence du niveau 3d-eg est levée et on obtient deux sous-niveaux. Cela peut en principe donner lieu à un éclatement en doublet de la raie L3-eg. Dans la méthode du champ cristallin, les paramètres du champ cristallin sont ajustés à l'expérience. Avec trois paramètres ajustables, le spectre du rutile a pu être reproduit [dG92], mais non celui de l'anatase. Ce problème a été revisité quelque temps après par Crocombette et Jollet [Cro94], qui ont montré que les termes non-cubique du champ cristallin sont très faibles. Ainsi, avec des valeurs réalistes des paramètres de champ cristallin, des calculs de multiplets atomiques ne donnent d'éclatement D-E ni dans le rutile ni dans l'anatase. Ils ont également montré qu'un modèle d'amas  $\text{TiO}_6$ , donne, avec des paramètres réalistes, la même réponse : pas d'éclatement D-E.

Nous avons calculé les spectres Ti-L23 par la méthode de diffusion multiple multi-canal avec une fonction d'onde particule-trou ( $2p^5nd^1$ ). Un potentiel de cœur partiellement écranté est utilisé avec le même pourcentage de part non-écranté (10%) que dans le cas du Ca. Le niveau de Fermi a été introduit selon Eq. (6.17). La seule autre différence par rapport au cas du Ca est que nous avons modifié les potentiels de l'approximation de densité locale (LDA), par un schéma "LDA+U" simplifié, afin de corriger la sous-estimation du gap par la LDA dans les trois composés étudiés. En effet nous avons ajouté une constante  $\Delta E$  au potentiel pour le calcul des ondes partielles de type Ti-d. Cela peut-être vu comme un cas très simple de l'approximation LDA+U dans la formulation dite depuis la limite atomique [Czy94] avec un remplissage isotrope des états  $d$ , ou  $\Delta E = (5 - n_d)(U - J)/10$ . Nous avons utilisé une valeur constante de  $\Delta E = 2$  eV pour les trois composés, ce qui augmente la largeur du gap de  $\sim 1.5$  à

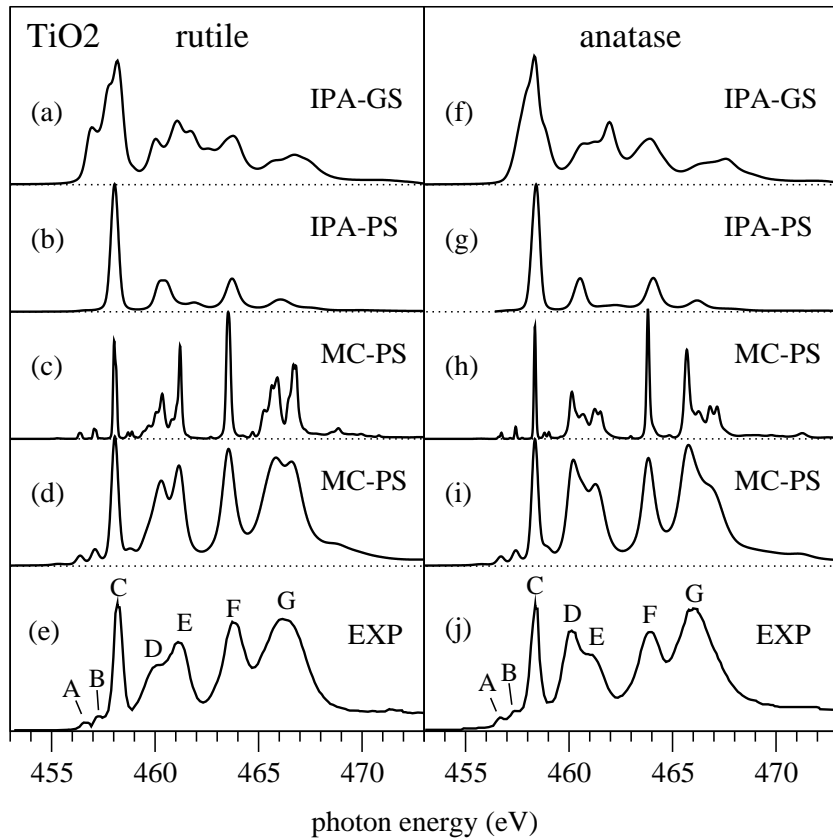


FIG. 6.8 – Spectres d’absorption au seuil  $\text{Ti-L}_{2,3}$  du  $\text{TiO}_2$  (à droite) calculés dans différentes approximations, voir légende de la figure précédente. Les spectres (c,h) sont les versions non-élargies des spectres (d,i).

$\sim 3.0$  eV, en accord avec l’expérience. Sans cette correction du gap, les intensités de quelques raies dans les spectres  $\text{Ti-L}_{2,3}$  sont en moins bon accord avec l’expérience.

Les spectres calculés sont montrés sur les Figs 6.7,6.8. Différents choix du potentiel de trou de cœur et l’inclusion ou non du couplage multi-canal (l’interaction particule-trou) sont comparés. Pour les spectres du  $\text{SrTiO}_3$  sur la Fig. 6.7 on voit que le potentiel du trou a une influence très importante sur les spectres. Seul le potentiel partiellement (PS) donne le bon nombre et les bonnes positions des raies principales. En approximation monoélectronique (IPA) les intensités des raies sont en désaccord total avec l’expérience. En calcul multi-canal (MC) en revanche, on obtient un rapport de branchement en accord avec l’expérience. Comme pour le composés de calcium, le spectre partiellement écranté avec couplage multi-canal (PS-MC) est en très bon accord avec l’expérience. Toutes ces observations sont également valables pour les spectres du  $\text{TiO}_2$  qui sont montrés sur la Fig. 6.8. Il faut utiliser le potentiel partiellement écranté (PS) et tenir compte du couplage particule-trou par un calcul multi-canal (MC) pour obtenir un spectre en accord avec l’expérience. Et l’accord est alors excellent. En effet, tous les pics, y compris les pré-pics A,B et le doublet caractéristique du  $\text{TiO}_2$  D-E sont très bien reproduits en position et en intensité. L’asymétrie du doublet D-E est correctement inversée entre rutile et anatase. Le seul petit désaccord concerne la raie G, qui est plus élargie dans l’expérience que dans le calcul.

Dans notre calcul trois types d'élargissement sont pris en compte. L'élargissement expérimental et celui de la durée de vie du trou sont pris en compte de façon phénoménologique a posteriori. La troisième source d'élargissement est la formation de bandes, qui est un résultat direct du calcul de diffusion multiple. Le fait que la raie G n'est pas assez élargie pourrait signifier qu'il existe d'autres sources (intrinsèques) d'élargissement, probablement des excitations de transfert de charge [Ike09]. Les courbes (c) et (h) montrent les spectres MC-PS avant élargissement avec lorentzienne et gaussienne. L'élargissement vu sur ces spectres est purement dû à la formation des bandes (ou, autrement dit, à la diffusion multiple du photoélectron). On voit que les raies A, B, C et F sont non-élargies, ce sont des états finals localisés, c.a.d. excitoniques. Les structures D-E et G, en revanche, sont de vraies bandes, et correspondent donc à des états délocalisés.

Pour mieux comprendre l'origine du splitting D-E nous avons étudié les spectres du TiO<sub>2</sub> rutile en fonction de la taille du cluster utilisé dans le calcul de diffusion multiple. Cette étude est montrée sur la Fig. 6.9 (a). En comparant les spectres de l'atome isolé (1) avec celui d'un seul octaèdre TiO<sub>6</sub> (7), on voit que l'hybridation des orbitales Ti-3d avec les premiers voisins d'oxygène fait éclater chacune des raies L3 et L2 en deux, et donne lieu à la structure en quatre raies principales, qui est commune au SrTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>. Cependant, il n'y a pas de doublet D-E. Pour les spectres de l'anatase (non montrés ici) nous avons pu faire le même constat. Autrement dit, au niveau d'un cluster TiO<sub>6</sub> (avec les positions atomiques exactes) il n'y a presque pas de différences entre les trois structures SrTiO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> rutile et anatase. Comme on peut le voir sur la Fig. 6.9 (a), le doublet D-E n'est correctement reproduit qu'à partir d'une taille de cluster de l'ordre de 60 atomes. Cette étude montre donc clairement que le splitting D-E est un effet de la structure électronique à longue portée plutôt qu'un effet local de champs de ligands. J'espère que ce résultat permet de clore la controverse sur cette question qui a commencé à la fin des années 1980 avec les premiers spectres de haute résolution du TiO<sub>2</sub> [Bry89].

Sur la Fig. 6.9 (b,c) nous montrons la décomposition du spectre de rutile (avec un cluster de 293 atomes) par rapport à la symétrie ponctuelle de l'onde du photoélectron. Nous définissons une matrice de projection orbitale de la section efficace d'absorption :

$$\sigma_{mm'}^{(l=2)} \propto \sum_{\alpha\sigma, \alpha'\sigma'} M_{\alpha 2m\sigma}^* \text{Im}\tau_{\alpha 2m\sigma, \alpha' 2m'\sigma'}^{00} M_{\alpha' 2m'\sigma'} .$$

Ici,  $m$  est une des cinq orbitales  $d$ . A partir de cette matrice, nous projetons sur n'importe quelle symétrie orbitale  $\Gamma$  par

$$\sigma_{\Gamma} = \sum_{mm' \in \Gamma} \sigma_{mm'}^{(l=2)} .$$

Selon le choix des orbitales  $m$ , il faut rajouter une transformation unitaire dans cette formule. Sur la figure. 6.9 (b) nous montrons la décomposition du spectre selon la symétrie approchée  $O_h$ , donc  $\Gamma \in \{t2g, eg\}$ . On voit que l'attribution standard des quatre raies principales (en L3-t2g, L3-eg, L2-t2g et L2-eg, voir Fig. 6.7) reflète effectivement le caractère dominant des états finals. Néanmoins, toutes les raies sauf (F) sont des mélanges de  $t2g$  et  $eg$ , ce que l'on peut voir immédiatement en regardant la courbe correspondant au terme d'interférence  $t2g - eg$ . Cette interférence n'est pas due au fait que la symétrie du rutile n'est pas exactement  $O_h$ , mais elle est uniquement un effet de la corrélation particule-trou, qui ne mélange pas seulement



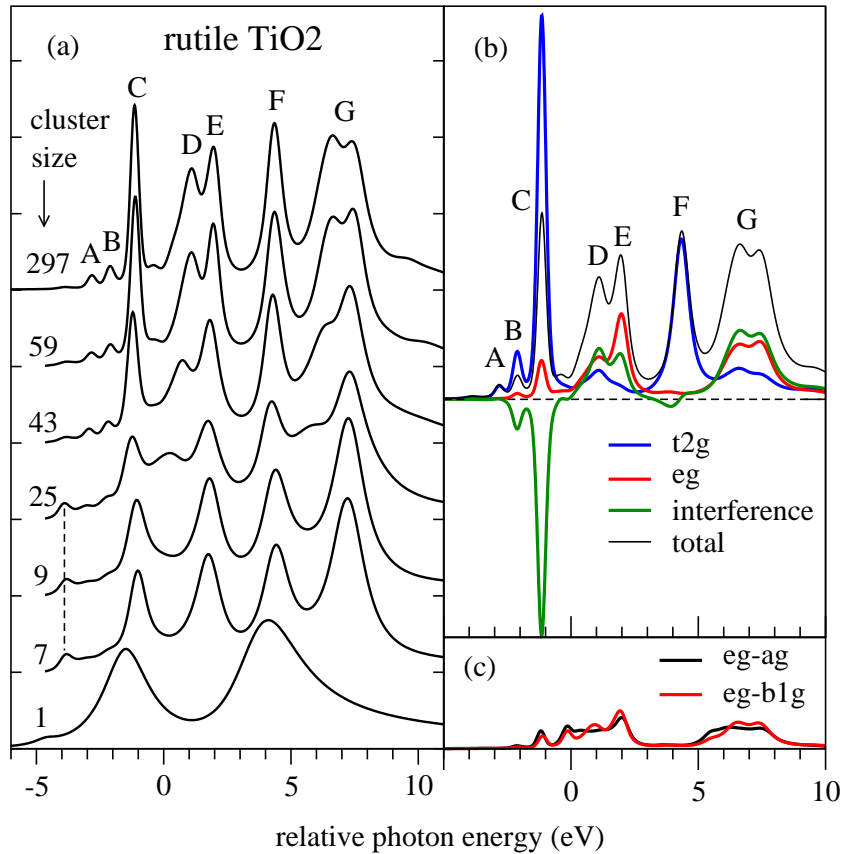


FIG. 6.9 – (a) Spectres d’absorption au seuil Ti-L<sub>2,3</sub> du TiO<sub>2</sub> rutile calculé avec la multi-canal et le potentiel partiellement écranté en fonction de la taille de l’amas. (b,c) Décomposition du spectre en terme de symétrie ponctuelle de l’onde du photoélectron, selon les représentations irréductibles du groupe (approché)  $O_h$  (b) et du groupe exacte  $D_{2h}$  (c).

les raies L3 et L2 (donc les nombres quantiques du trou), mais aussi les différents symétries  $d$  (les nombres quantiques du photoélectron). Sur la figure. 6.9 (c) nous avons projeté le spectre sur les orbitales  $eg - ag$  et  $eg - b1g$  où le deuxième caractère indique la symétrie exacte  $D_{2d}$ . On voit qu’il y a pratiquement pas de différence entre ces deux projections. Cela montre que les termes non-cubiques du champs cristallin sont très faibles et qu’elles ne sont pas liés au splitting D-E.

## 6.4 Conclusions et perspectives

En conclusion nous avons présenté une nouvelle méthode de calcul pour l’absorption de rayons X dans les solides. Elle combine une description précise de la structure électronique à longue portée avec la prise en compte du mélange de configurations dû à des corrélations de type multiplets atomique entre l’électron et le trou. Ainsi nous avons pu obtenir, pour la première fois par un calcul ab initio, des spectres L23 des certains éléments 3d en très bon accord avec l’expérience. Cela ouvre la possibilité d’utiliser les spectres L23 dans des analyses

quantitatives de composés nouveaux.

A part les composés de Ca et de Ti, j’ai appliqué la méthode multi-canal aux seuils L23 d’autres éléments de la 4e série, K [Hat11], V, Fe [Krü09], et tout récemment aux seuils Ce-M45 et Th-O45 [résultats non-publiés]. Dans tous ces cas sauf Fe-L23, on observe une très nette amélioration des spectres par rapport à la théorie mono-électronique. De façon plus générale, on peut s’attendre à une importante amélioration si (a) le couplage spin-orbite du niveau de cœur est comparable à l’interaction d’échange entre l’orbitale initiale et l’orbitale finale et que (b) la couche d’état final est vide ou peu remplie.

Si la condition (b) n’est pas vérifiée (comme pour Fe-L23 par exemple), la théorie particule-trou telle que nous l’avons développée ici, n’est pas adaptée, parce qu’elle ne tient pas correctement compte de l’interaction d’échange entre le photoélectron et les autres électrons dans la couche d’état final. Pour remédier à ce problème j’ai essayé de généraliser la méthode aux multiplets atomiques d’une configuration électronique  $3d^n$  avec  $n$  quelconque, mais sans grand succès jusqu’à présent. Récemment, j’ai développé un nouveau schéma, où l’interaction d’échange entre le photoélectron et les autres électrons est prise en compte en champ moyen, ce qui donne lieu à une interaction particule-trou effective. Ce nouveau schéma sera bientôt testé numériquement.

Pour s’affranchir de l’approximation “muffin-tin” du potentiel, nous avons aussi l’intention d’utiliser une version non-muffin-tin de la diffusion multiple [Hat07] dans la partie mono-électronique du problème. Une autre possibilité consiste à intégrer la présente méthode dans d’autres codes de calcul (plus populaires) pour l’absorption X (par ex. FDMNES, PARATEC, FEFF).

Les méthodes théoriques pour l’absorption des rayons X s’appliquent aussi à la spectroscopie de perte d’énergie d’électrons (EELS). Comme les seuils K des éléments 3d ne sont pas observables en EELS, les seuils L23 sont la première source d’information pour ces éléments. Récemment j’ai calculé les spectres EELS Ti-L23 du  $\text{TiO}_2$  anatase dans une collaboration avec M. Cheynet du laboratoire SIMAP, Grenoble, qui a fait des expériences de haute résolution (article [42] de ma liste des publications). La spectroscopie EELS se développe actuellement très vite. Dans notre équipe SIOM/ICB une activité EELS vient de commencer dans le cadre d’une étude de l’oxyde de cérium (seuils Ce-M45). Je compte m’impliquer fortement dans ce projet par le calcul de spectres EELS, et ce notamment avec la méthode multi-canal présentée ici.

Je note finalement que le code informatique que j’ai développé, a été mis à la disposition de la communauté scientifique. En mars 2010, nous avons organisé un atelier de “dissémination” de codes à l’institut LNF-INFN, Frascati, Italie dans le cadre du programme européen LighTnet. J’y ai présenté la méthode de calcul et j’ai distribué mon logiciel aux participants.

# Chapitre 7

## Conclusion générale

L'étude des propriétés microscopiques des surfaces d'oxyde et des films adsorbés de métaux de transition est intéressante d'un point de vue fondamentale ainsi que pour certaines applications technologiques. A travers les travaux resumés dans ce mémoire, j'ai cherché à contribuer à la compréhension des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ces systèmes par modélisation quantique. D'un côté, j'ai calculé ces propriétés directement par des méthodes de premiers principes (DFT) et d'un autre côté, j'ai simulé des spectroscopies électroniques et de rayons X qui représentent d'importantes sondes microscopiques de ces propriétés. Pour les spectroscopies, j'ai développé de nouvelles approches théoriques et des codes de calcul.

L'essentiel de mes travaux sont de nature théorique, mais j'ai souvent collaboré de façon étroite avec des expérimentateurs. C'était déjà le cas pendant mes années de postdoc et de chercheur contractuel (1998-2003), quand je faisais partie de groupes théoriques (à l'ISSP de Tokyo et à l'ESRF de Grenoble). Mes travaux de cette période ont été fortement motivés par les échanges que j'ai pu avoir avec des expérimentateurs. Depuis 2003, je fais partie de l'équipe SIOM/ICB qui est de caractère essentiellement expérimentale. Cet environnement est naturellement très propice pour la synergie entre expérience et théorie et c'est très motivant pour un théoricien. Sans surprise, le nombre de mes travaux qui contiennent une partie expérimentale, est en forte progression depuis 2003. Toutefois, j'essaie d'avancer également sur des sujets plus théoriques, comme le montre le travail méthodologique présenté dans le chapitre 6.

# Bibliographie

- [Agn03] S. Agnoli, C. Castellarin-Cudia, M. Sambì, S. Surnev, G. Ramsey, G. Granozzi and F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **546**, 117 (2003).
- [Alb01] T. Albaret, F. Finocchi, C. Noguera and A. De Vita, *Phys. Rev. B* **65**, 035402 (2001).
- [And84] O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [Aym96] M. Aymar, C. H. Greene and E. Luc-Koenig, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 1015 (1996).
- [Bal91] R. Ballou, C. Lacroix and M. D. Nunez Regueiro, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1910 (1991).
- [Ber05] A. Berkó, A. Magonu and J. Szökő, *Langmuir* **21**, 4562 (2005).
- [Bru09] S. Bruyère, V. Potin, M. Gillet, B. Domenichini and S. Bourgeois, *Thin Solid Films* **517**, 6565 (2009).
- [Bry89] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J. M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi and H. Kuroda, *J. Phys. : Condens. Matter* **1**, 797 (1989).
- [Bur93] P. G. Burke and K. A. Berrington, *Atomic and Molecular Processes : an R-matrix approach*, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia (1993).
- [Cha01] K. V. R. Chary, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. S. Lakshmi and K. R. Reddy, *Appl. Catal. A* **208**, 291 (2001).
- [Che04] J. Chen, D. J. Huang, A. Tanaka, C. F. Chang, S. C. Chung, W. B. Wu and C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **69**, 085107 (2004).
- [Cow81] R. D. Cowan, *Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley, CA (1981).
- [Cro94] J. P. Crocombette and F. Jollet, *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, 10811 (1994).
- [Czy94] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [Des09] N. A. Deskins, R. Rousseau and M. Dupuis, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1458 (2009).
- [dG90] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **41**, 928 (1990).
- [dG92] F. M. F. de Groot, M. O. Figueiredo, M. J. Basto, M. Abbate, H. Petersen and J. C. Fuggle, *Phys. Chem. Minerals* **19**, 140 (1992).
- [Die03] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [Dom04] B. Domenichini, V. Blondeau-Patissier, M. J. Casanove, G. D. Lian and S. Bourgeois, *J. Cryst. Growth* **263**, 256 (2004).

- [Dom06] B. Domenichini, G. A. Rizzi, P. Krüger, M. Della Negra, Z. S. Li, M. Petukhov, G. Granozzi, P. J. Moller and S. Bourgeois, *Phys. Rev. B* **73**, 245433 (2006).
- [DV06] C. Di Valentin, G. Pacchioni and A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 166803 (2006).
- [Fro06] G. Fronzoni, R. D. Francesco, M. Stener, and M. Causa, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9899 (2006).
- [Gao08] C. L. Gao, W. Wulfhekel and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267205 (2008).
- [Gar04] J. Garcia and G. Subias, *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, R145 (2004).
- [GP07] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann and J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* **62**, 219 (2007).
- [Har80] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W. H. Freeman and Co., San Francisco (1980), appendix.
- [Hat07] K. Hatada, K. Hayakawa, M. Benfatto and C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **76**, 060102 (2007).
- [Hat11] K. Hatada, K. Hayakawa, P. Krüger, C. R. Natoli and D. Sébilleau (2011), under revision.
- [Him91] F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, A. B. McLean, L. J. Terminello, F. M. F. de Groot, M. Abbate, J. C. Fuggle, J. A. Yarmoff, B. T. Thole and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **43**, 6899 (1991).
- [Hu95] H. Hu and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **99**, 10911 (1995).
- [Ike09] H. Ikeno, F. M. F. de Groot, E. Stavitski and I. Tanaka, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 104208 (2009).
- [Kit03] J. R. Kitchin, M. A. Barteau and J. G. Chen, *Surf. Sci.* **526**, 323 (2003).
- [Koh48] W. Kohn, *Phys. Rev.* **74**, 1763 (1948).
- [Kre93] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [Kre94] G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
- [Kre96] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [Krü98] P. Krüger, *Magnétisme et spectroscopie de photoémission de films adsorbés*, Ph.D. thesis, Université de Strasbourg I (1998).
- [Krü04] P. Krüger and C. R. Natoli, *Phys. Rev. B* **70**, 245120 (2004).
- [Krü07] P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini and A. Morgante, *Surf. Sci.* **601**, 3952 (2007).
- [Krü08] P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, A. M. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini and A. Morgante, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 055501 (2008).
- [Krü09] P. Krüger, *J. Phys. : Conf. Ser.* **190**, 012006 (2009).
- [Kui97] P. Kuiper, B. Searle, L.-C. Duda, R. Wolf and P. van der Zaag, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **86**, 107 (1997).
- [Kur00] P. Kurz, G. Bihlmayer and S. Blügel, *J. Appl. Phys.* **87**, 6101 (2000).

- [Kur01] P. Kurz, G. Bihlmayer, K. Hirai and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1106 (2001).
- [Lan81] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 440 (1981).
- [LF04] P. Le Fèvre, J. Danger, H. Magnan, D. Chandesris, J. Jupille, S. Bourgeois, M.-A. Arrio, R. Gotter, A. Verdini and A. Morgante, *Phys. Rev. B* **69**, 155421 (2004).
- [Lin05] R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montanari, G. Thornton and N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246102 (2005).
- [Mag10] H. Magnan, P. Le Fèvre, D. Chandesris, P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, A. Verdini, L. Floreano and A. Morgante, *Phys. Rev. B* **81**, 085121 (2010).
- [Mat04] M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, L. Dubrovinskaia, B. Johansson and R. Ahuya, *Phys. Rev. B* **70**, 115101 (2004).
- [Mor07] B. J. Morgan and G. W. Watson, *Surf. Sci.* **601**, 5034 (2007).
- [MS99] H. Mostefa-Sba, B. Domenichini and S. Bourgeois, *Surf. Sci.* **437**, 107 (1999).
- [Nat90] C. R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M. F. Ruiz López and D. L. Foulis, *Phys. Rev. B* **42**, 1944 (1990).
- [Oga01] K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama, T. Ishii, I. Tanaka and H. Adachi, *Phys. Rev. B* **64**, 115413 (2001).
- [Oka93] K. Okada and A. Kotani, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **62**, 131 (1993).
- [Pet07] M. Petukhov, G. A. Rizzi, B. Domenichini, G. Granozzi and S. Bourgeois, *Surf. Sci.* **601**, 3881 (2007).
- [Rad97] O. Rader, E. Vescovo, M. Wuttig, D. D. Sarma, S. Blügel, F. J. Himpsel, A. Kimura, K. S. An, T. Mizokawa, A. Fujimori and C. Carbone, *Eur. Phys. Lett.* **39**, 429 (1997).
- [Sam01] M. Sambri, M. D. Negra and G. Granozzi, *Thin Solid Films* **400**, 43 (2001).
- [Sch98] J. Schwitalla and H. Ebert, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4586 (1998).
- [Sch99] P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf and G. Gewinner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **104**, 127 (1999).
- [Scv00] D. Spišák and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **61**, 12728 (2000).
- [She98] J. Shen, P. Ohresser, C. V. Mohan, M. Klaua, J. Barthel and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1980 (1998).
- [Shi98] E. L. Shirley, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 794 (1998).
- [Shi05] E. L. Shirley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 1187 (2005).
- [Shu07] A. K. Shukla, P. Krüger, R. S. Dhaka, D. I. Sayago, K. Horn and S. R. Barman, *Phys. Rev. B* **75**, 235419 (2007).
- [Smi67] K. Smith, R. J. W. Henry and P. G. Burke, *Phys. Rev.* **157**, 51 (1967).
- [Tan75] Y. Tanaka and N. Uryû, *J. Phys. Soc. Japan* **39**, 825 (1975).
- [Ver39] E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939).
- [Woi07] J. C. Woicik, E. L. Shirley, C. S. Hellberg, K. E. Anderson, S. Sambasivan, D. A. Fischer, B. D. Chapman, E. A. Stern, P. Ryan, D. L. Ederer and H. Li, *Phys. Rev. B* **75**, 140103(R) (2007).

- [Yan84] A. Yanase and K. Siratori, J. Phys. Soc. Japan **53**, 312 (1984).
- [Zaa85] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier and J. C. Fuggle, Phys. Rev. B **32**, 4905 (1985).
- [Zha91] Z. Zhang, S.-P. Jeng and V. E. Henrich, Phys. Rev. B **43**, 12004 (1991).

# Annexes



# Annexe A

## Publications sélectionnées

### A.1 Publication I

Magnetism of 3d transition metal monolayers on Cu(111) and Ag(111),

P. Krüger, M. Taguchi, and S. Meza-Aguilar,

Phys. Rev. B **61** (2000) 15277.

# Magnetism of 3d transition-metal monolayers on Cu(111) and Ag(111)

P. Krüger

*European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble, France*

M. Taguchi

*Abdus Salam ICTP, Condensed Matter Section, P.O. Box 586, 34100 Trieste, Italy*

S. Meza-Aguilar

*Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS UMR 7504, 67037 Strasbourg, France*

(Received 10 November 1999; revised manuscript received 10 February 2000)

We have studied the magnetism of 3d transition-metal monolayers (ML's) adsorbed on the Cu(111) and Ag(111) substrates by means of *ab initio* electronic structure calculations in several collinear magnetic orders. In comparison with the ML's on Cu(100) and Ag(100), we find many similarities but also interesting differences. The Ni ML's on Cu (111) and Ag(111) are nonmagnetic in contrast to the Ni ML's on Cu(100) and Ag(100), which are ferromagnetic. The Co and Fe ML's on Cu(111) and Ag(111) are ferromagnetic. The middle-of-the-series elements V, Cr, and Mn, usually present antiferromagnetic nearest-neighbor coupling, which is completely frustrated in a fcc (111) ML (triangular lattice). Among the collinear spin structures considered here, we find the following ground states: V/Cu(111) nonmagnetic, V/Ag(111) ferrimagnetic with two up and one down spin in the  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  magnetic unit cell, Cr/Cu(111), Cr/Ag(111), and Mn/Cu(111) row-by-row antiferromagnetic, and Mn/Ag(111) two-rows-by-two-rows antiferromagnetic. We interpret the results in terms of localized spin models and discuss the possibility of more complex, in particular noncollinear magnetic orders. Comparison with inverse photoemission spectroscopy experiments for V and Mn ML's on Ag(111) yields reasonable agreement.

## I. INTRODUCTION

In the last decade, magnetic properties of ultrathin transition-metal (TM) films have been a subject of intense research activity. The issues are both fundamental and technological: the effects of reduced dimensionality on itinerant magnetism on the one hand and possible applications in magnetic recording devices on the other hand. For the study of spontaneous (in contrast to substrate-induced) two-dimensional itinerant magnetism, the prototype system is a 3d-TM monolayer (ML) adsorbed on a nonmagnetic substrate. Low-index noble metal surfaces, such as Cu(100), Ag(100), and Au(100), have often been used as substrate because they present a high degree of structural perfection and the growth conditions of the TM film can be well controlled. In the monolayer range, various artificial structures could be stabilized on these surfaces: adsorbed and embedded monolayers [e.g., Mn/Ag(100) and Ag/Mn/Ag(100) (Ref. 1)] as well as ordered surface alloys [e.g., MnCu/Cu(100) (Ref. 2)].

Since the magnetic properties of 3d-TM's depend sensitively on the details of atomic structure, it is worthwhile to study TM ML's of different crystallographic orientation in order to reveal the effects from the change of symmetry and coordination number. Square lattice ML's on noble-metal fcc (100) substrates have been studied extensively. Relatively few works, however, have considered triangular ML's on the fcc (111) surfaces, especially as far as *ab initio* calculations are concerned. This is somewhat surprising since one may expect the growth conditions to be equally good for both surface orientations and the stability to be even higher for the

triangular ML's due to their maximal coordination of 6. In this respect, let us mention the work by Shen *et al.*,<sup>3</sup> who succeeded in growing isotropic fcc Fe films on Cu(111) up to a thickness of 6 ML's. Fcc Fe films on Cu(100), on the contrary, are tetragonally distorted in this thickness range.

By means of *ab initio* calculations, the magnetism of 3d TM ML's on Cu(100) and Ag(100) has been studied by Blügel and Dederichs.<sup>4,5</sup> They showed that on Cu(100) the Fe, Co, and Ni ML's are ferromagnetic with moments comparable to the bulk metals, while the Cr and Mn ML's are  $c(2 \times 2)$  antiferromagnetic with strongly enhanced moments compared to the bulk. For the ML's on Ag(100), the same spin orderings were obtained but the moments are larger than on Cu(100). The V ML was found antiferromagnetic on Ag(100) and nonmagnetic on Cu(100).

Triangular TM ML's have been studied within *ab initio* calculations for several systems.<sup>6-8</sup> However, to our knowledge, only in the work of Ref. 9 on 3d TM ML's on C(0001), nonferromagnetic spin orders were considered, which is crucial for the middle-of-the-row TM elements V, Cr, and Mn. These elements tend towards antiferromagnetic nearest-neighbor coupling, which is completely frustrated on the triangular lattice. Therefore noncollinear spin orders may arise and longer ranged spin couplings become important. The determination of the ground-state spin order may then be a nontrivial problem even in localized spin models (Ising<sup>10</sup> or Heisenberg<sup>11</sup> models).

In this paper, we report *ab initio* band-structure calculations for 3d TM ML's on Cu(111) and Ag(111) in several collinear spin structures. In Sec. II we outline the computational method and comment on the choice of the spin struc-

tures. In Sec. III we present the results, make comparison with  $3d$  TM ML's on Cu(100) and Ag(100),<sup>4,5</sup> and interpret the results as far as possible within localized spin models. In Sec. IV we present calculated inverse photoemission spectra for V and Mn monolayers on Ag(111) and compare them with available experimental data by Drube and Himpsel.<sup>12</sup> In the last section, we draw some conclusions of this work.

## II. COMPUTATION

The spin-polarized electronic structure is calculated by means of the tight-binding linear-muffin-tin orbital method in the atomic sphere approximation (ASA).<sup>13</sup> For the evaluation of the interatomic contribution of the electrostatic potential only the monopole terms are retained (i.e., the Madelung potential). It has been pointed out (see, e.g., Ref. 14) that the dipole terms must be included in order to obtain accurate values for such quantities as the surface energy or potential barrier at the surface. However, for magnetic moments and energies, which are the only quantities we are interested in here, we believe that the dipole corrections are not very important. Indeed, we generally find good agreement with full potential methods. As far as the total-energy is concerned, we only calculate its difference between different magnetic states in a fixed atomic structure. The (spin integrated) charge distribution is little sensitive to the magnetic order. Therefore the electrostatic energy (and any errors to it) should mainly cancel out when the total-energy difference is taken. We have used the generalized gradient approximation (GGA) to density-functional theory with the Langreth-Mehl-Hu<sup>15</sup> exchange-correlation (XC) potential.

The overlayer-surface system is modeled using the repeated slab geometry. We take a seven-layer fcc (111) slab, consisting of five Cu or Ag layers and one TM ML on each side. The slabs are separated by five layers of empty spheres. This is sufficient to prevent interaction between different slabs, which is controlled through vanishing band dispersion in the direction perpendicular to the slab and vanishing charge in the central layer of empty spheres. We have determined the equilibrium lattice constant of fcc Cu (3.59 Å) and fcc Ag (4.04 Å), in good agreement (−1%) with experiment. We used these calculated values for the Cu and Ag slabs. We did not, however, calculate the equilibrium interlayer distance  $d$  at the TM-Cu (or TM-Ag) interface, because the ASA is known to yield bad results for energy changes that are related to anisotropic deformations.<sup>16</sup> Instead, we estimated the quantity  $d$  on the assumption of approximately constant atomic volume (see the Appendix for details). We thus took  $d(\text{TM-Cu})=d_0(\text{Cu})$  and  $d(\text{TM-Ag})=d_0(\text{Ag})-15\%$ , where  $d_0$  denotes the distance between two (111) layers in the substrate. Magnetic moments and energies of transition metals in the ML range can be quite sensitive to interfacial relaxation for certain systems [e.g., a Co ML on W(110) (Ref. 17)]. This does not seem to be the case here, as we checked by comparing the present results with a preliminary study<sup>18</sup> on V and Cr ML's on Ag(111), where  $d(\text{TM-Ag})=d_0(\text{Ag})$  was used. In the latter case, the magnetic moments and energies are somewhat larger than the present values. Yet for both the V and the Cr ML, the order of stability of the different spin structures is the same for both values of  $d$ , and the magnetic moments of the most

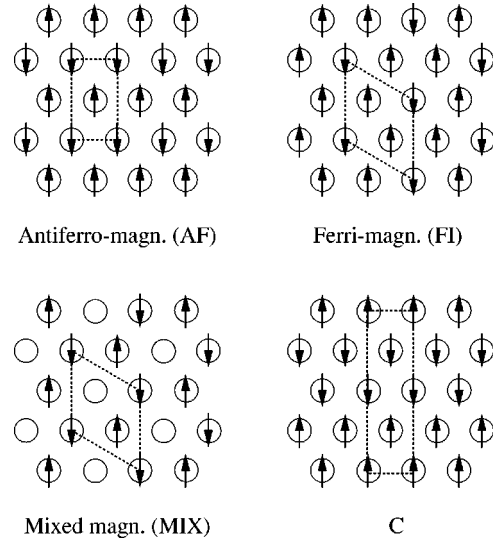


FIG. 1. Scheme of the considered spin structures (other than ferromagnetic). Circles represent transition-metal atoms and arrows indicate the signs of their magnetic moments. Dotted lines delimit the magnetic unit cells.

stable solutions differ by less than 5%.

The  $k$ -space integrations were done with the tetrahedron method.<sup>19</sup> We increased the number of  $k$  points until the moments were converged to  $\pm 0.02\mu_B$  and the magnetic energies to  $\pm 1$  meV. Since the different magnetic states have different unit cells and symmetry, it would be misleading to compare the numbers of  $k$  points of the irreducible wedges of the different magnetic Brillouin zones (for which the calculations were actually performed). Instead, we refer to the number of  $k$  points in the entire first Brillouin zone of the two-dimensional, nonmagnetic, i.e.,  $p(1\times 1)$  unit cell. We used about 580 such  $k$  points for all spin structures.

In order to check the convergence of our results as a function of slab thickness we repeated the calculations for the Fe/Cu system in the ferromagnetic and antiferromagnetic state (see Fig. 1), using an 8-ML-thick Cu(111) film. Compared to the 5-ML Cu(111) film, the magnetic energies were smaller by 3 meV for both ferromagnetic and antiferromagnetic states, while the magnetic moments differed by less than  $0.01\mu_B$ . Thus we estimate our overall numerical error to less than  $0.05\mu_B$  for the moments and less than 5 meV for the magnetic energies.

*Choice of spin structures.* We are considering the same spin structures as in Ref. 9. Apart from the ferromagnetic state (FO), these are the antiferromagnetic (AF), ferrimagnetic (FI) and mixed-magnetic (MIX) structures depicted in Fig. 1. The choice of these three is motivated by the fact that they represent all possible ground states of the extended Ising model with antiferromagnetic nearest-neighbor (NN) and arbitrary next-nearest-neighbor interaction (NNN) and which includes a repulsive on-site term ( $\Delta \sum_i S_i^2, \Delta \geq 0, S_i = 0, \pm 1$ ). This model was studied by Ballou, Lacroix, and Nunez Regueiro.<sup>20</sup> (For  $\Delta=0$  and  $S_i \neq 0$ , the usual Ising model is obtained.) A positive  $\Delta$  describes a situation where the formation of a magnetic moment is energetically unfavorable, and where a magnetic solution is stabilized by intersite magnetic couplings only. Such a situation may arise close to the magnetic phase transition, and, in case of frus-

TABLE I. Local magnetic moments and magnetic energies per transition-metal atom in the different spin structures (see Fig. 1). In the FI structure, FI+ (FI-) refers to the majority (minority) spins. The moments are absolute values in units of  $\mu_B$ . The magnetic energies are defined as  $E(\text{nonmagnetic}) - E(\text{magnetic})$  and given in units of meV. The exchange coupling constants have been obtained by fitting the relative energies on an Ising model (see text).

	V	Cr	Mn	Fe	Co	V	Cr	Mn	Fe	Co
	Monolayers on Cu(111)					Monolayers on Ag(111)				
Magnetic moments ( $\mu_B$ , abs. values)										
FO	(0.23)	(0.27)	3.04	2.64	1.70	1.41	3.80	3.69	2.78	1.73
AF		2.29	3.10	2.50	1.32	2.48	3.88	3.70	2.79	1.64
FI+		2.06	3.22	2.49	1.46	2.37	3.97	3.69	2.68	1.66
FI-		2.60	3.03	2.33	1.41	2.42	3.69	3.75	2.95	1.62
MIX		2.28	2.92	2.73	1.60	2.31	3.60	3.84	2.94	1.75
Magnetic energies (meV)										
FO	(-2)	(2)	282	544	245	56	573	1051	808	288
AF		85	478	391	77	172	890	1071	641	153
FI		57	393	351	98	202	877	1038	615	163
MIX		52	227	290	75	118	481	675	485	114
Exchange coupling constants (meV)										
$J_1$		<0	-28	48	37	<0	-79	3	48	31
$J_2$		-7	-21	-10	5	7.5	-3	-8	-6.5	2.5

tration, may lead to mixed magnetic structures.<sup>20,21</sup>

### III. RESULTS AND DISCUSSION

The magnetic moments and energies of all the obtained magnetic solutions are listed in Table I and shown graphically in Figs 2 and 3. From Fig. 2 we see that for a given ML, the modulus of the magnetic moments is roughly independent of the spin order. Exceptions to this rule are the FO states of Cr/Cu(111) and V/Ag(111), which have considerably smaller moments than the other magnetic states. For precisely the same systems, the MIX state is more stable than the FO state, while in all other cases, the MIX state is the least stable magnetic state. This means that for Cr/Cu(111) and V/Ag(111) it is energetically favorable to suppress one-third of the moments such that there are no frustrated (i.e., ferromagnetic) NN couplings left, rather than leaving all NN couplings frustrated. This, as well as the reduced moments in the FO state, indicates that these two systems are antiferromagnets close to the magnetic phase transition. We have

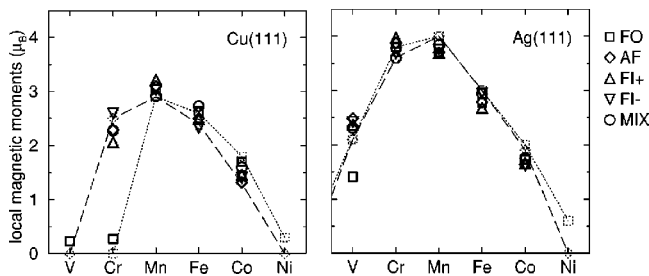


FIG. 2. Symbols in solid lines: local magnetic moments of the different magnetic states (see Fig. 1). This data is identical with that in Table I. The results given in Refs. 4 and 5 for the monolayers on the corresponding (100) substrates are also shown as dotted lines (ferromagnetic state) and broken lines [ $c(2 \times 2)$  antiferromagnetic state].

fitted the magnetic energies of the AF, FI, and MIX states onto the extended Ising model with NN and NNN interactions (see Sec. II above). For both Cr/Cu(111) and V/Ag(111), however, we obtain a negative  $\Delta$ , which is not defined for the extended Ising model. This means that the systems are not close enough to the magnetic transition to be described by this model.

The FO solutions of the V and Cr ML's on Cu(111) have very small magnetic moments and are practically degenerate with the nonmagnetic state ( $\pm 2$  meV). Their existence is thus very questionable. This is further supported by the fact that these solutions converged to the nonmagnetic state, when we used the local-density approximation (LDA) rather than the GGA (and the corresponding LDA equilibrium lattice constant of Cu, 3.54 Å). We therefore consider them as spurious, which implies that V/Cu(111) is nonmagnetic.

As can be seen in Fig. 3, the Fe and Co ML's have a FO ground state on both substrates. All nonferromagnetic states are much higher in energy. The AF state is lowest in energy

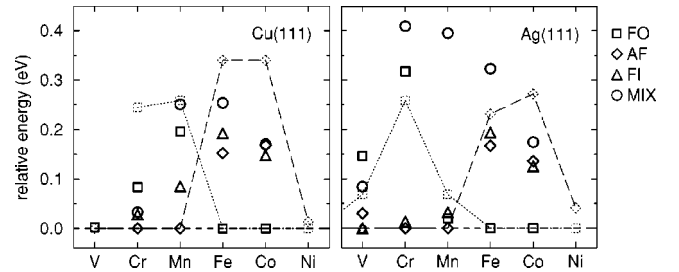


FIG. 3. Symbols in solid lines: relative energies per transition-metal atom of the different magnetic states (see Fig. 1). Except for a change of the origin of the energy scales, the data are the same as that in Table I. The results given in Refs. 4 and 5 for the monolayers on the corresponding (100) substrates are also shown as dotted lines (ferromagnetic state) and broken lines [ $c(2 \times 2)$  antiferromagnetic state].

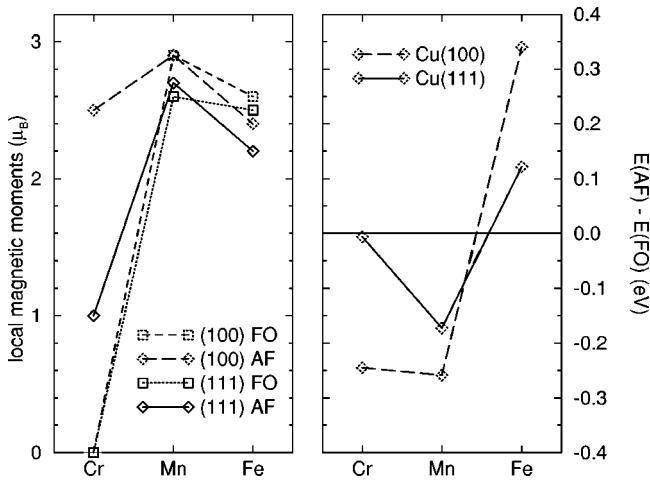


FIG. 4. Magnetic moments and energy difference per transition-metal atom between the ferromagnetic (FO) and antiferromagnetic (AF) states for Cr, Mn, or Fe monolayers on Cu substrates. Comparison between the (100) (from Refs. 4 and 5) and the (111) oriented surfaces. All results in this figure were obtained within the local-density approximation.

for the Mn and Cr ML's on both substrates. For V/Ag(111), the FI state is lowest in energy. However, for V, Cr, Mn on Ag(111), and Cr on Cu(111), the FI-AF energy difference is very small with  $-30$ ,  $13$ ,  $33$ , and  $28$  meV per TM atom, respectively. Surprisingly, the FO state of Mn/Ag(111) is also only  $20$  meV per Mn atom above the AF state. While these energy differences are larger than the numerical errors ( $<5$  meV), they are of the same order as other energy scales that are relevant in experiments: the thermal energy at room temperature and possibly that of structural imperfections (monatomic steps, atomic diffusion into the substrate, etc). Therefore comparison with experiment might be difficult in these systems (see also the discussion in Sec. IV).

For comparison, we also show in Figs. 2 and 3 the results of Refs. 4 and 5 for  $3d$  TM ML's on Cu(100). Except for Ni, the moments of the (100) ML lie almost on the same line as the (111) ML's and the energy difference between the FO and AF solution follows the same tendencies along the  $3d$  series. It must be noted, however, that our results have been obtained within the GGA, while in Refs. 4 and 5 the LDA and slightly different lattice constants were used ( $3.52$  Å for fcc Cu). If we compare (100) and (111) ML's using the same XC potential and the same lattice spacings, we find that the moments and magnetic energies are smaller in the case of the (111) ML's. This can be seen from Fig. 4, where we compared the results of Refs. 4 and 5 for Cr, Mn, and Fe ML on Cu(100) with the corresponding ML's on Cu(111), this time calculated within the LDA (with the Barth-von Hedin<sup>22</sup> XC potential) and the corresponding equilibrium lattice constant of  $3.54$  Å. Considering first Mn and Fe, we see that the moments of the (111) ML's are about 10% smaller and the FO-AF energy difference is only roughly half that of the (100) ML's. In the case of Cr, a FO solution can neither be obtained on Cu(100) nor on Cu(111), but the AF solutions are quite different. While the  $c(2 \times 2)$  AF state of the (100) ML is clearly ground state with a magnetic energy of  $0.25$  eV per atom and a large moment of  $2.5\mu_B$ , the AF state of the (111) ML is almost degenerate with the nonmagnetic

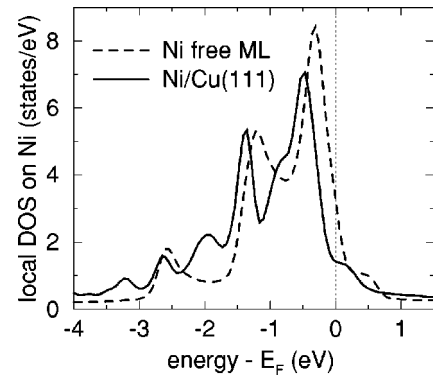


FIG. 5. Local density of states of the nonmagnetic state of a Ni (111) monolayer. Comparison between a monolayer adsorbed on Cu(111) and a free one that has the same lattice constant.

state and its moment is only  $1.0\mu_B$ . These large differences are a direct consequence of the frustration of the NN antiferromagnetic coupling, as we showed in Ref. 9 for unsupported triangular Cr ML's. Let us note that while the numerical values of the magnetic energies differ considerably between LDA and GGA, the order of stability is the same in all cases that we have checked, including Cr/Cu(111).

Another important difference between the ML's on the (100) surfaces and those on the (111) surfaces is that Ni/Cu(111) and Ni/Ag(111) are nonmagnetic, whereas the Ni/Cu(100) and Ni/Ag(100) are ferromagnetic with moments of  $0.3$  and  $0.6\mu_B$ , respectively. For the Cu substrates, this result was already found by Tersoff and Falikov,<sup>23</sup> who used a parametrized tight-binding method. We have also calculated unsupported Ni (111) ML's with the same lattice constant as Ni/Cu(111) and Ni/Ag(111). For both values of the lattice constant, we found a FO ground state with a magnetic moment of  $0.8\mu_B$ . This means that the vanishing of ferromagnetism in Ni/Cu(111) and Ni/Ag(111) is due to a cooperative effect between the specific electronic structure of a Ni (111) ML and the hybridization with the noble-metal substrate. In Fig. 5 we have compared the local density of states (DOS) of a Ni ML on Cu(111) with that of an unsupported one. In the adsorbed ML, the hybridization with the Cu(111) substrate induces a shift of the high-energy peak to slightly lower energy. This, in turn, causes a decrease of the DOS at the Fermi level by more than a factor of 2, such that the Stoner criterion for ferromagnetism is no longer satisfied.

In order to interpret the energy results in terms of exchange couplings between neighboring atoms, we have fitted the relative energies of the FO, AF, and FI states onto the (normal) Ising model with NN and NNN interactions. The energy is given by  $E = -J_1 \sum_1 \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_2 \sigma_i \sigma_j$ , where  $\sigma_i = \pm 1$  is the spin on site  $i$ , the first (second) sum runs over NN (NNN) pairs, and  $J_1, J_2$  are the corresponding coupling constants. We have  $J_1 = [E(FI) - E(FO)]/4N$  and  $J_2 = [E(AF) - E(FI)]/4N$ , where  $N$  is the number of sites (i.e., TM atoms). Using the energies from our *ab initio* calculations, we obtain for  $J_1$  and  $J_2$  the values that are listed at the bottom of Table I. Since the FO states of Cr/Cu(111) and V/Ag(111) have much reduced magnetic moments, they should not be used for a fit onto the Ising model, in which the spins have fixed length. Therefore we cannot obtain meaningful values of  $J_1, J_2$  for these two systems. It is obvious,



however, that  $J_1$  is negative (antiferromagnetic NN coupling), since the FO state is clearly less stable than both AF and FI. Note that the  $J_2/J_1$  ratio is very large for the Mn ML's [0.75 for Mn/Cu(111) and  $-2.7$  for Mn/Ag(111)]. This means that the NNN interactions can by no means be neglected. Even more surprisingly, in the case of Mn/Ag(111), the NN coupling is found to be weakly ferromagnetic.

The zero-temperature phase diagram of the Ising model on the triangular lattice with NN and NNN interactions was studied by Tanaka and Uryû.<sup>10</sup> The ground state is: FO for  $J_1 > 0, J_2 > -J_1/2$ ; FI for  $J_1 < 0, J_2 > 0$ ; AF for  $J_1 < 0, J_2 < 0$ ; while for the remaining parameter space, i.e.,  $J_1 > 0, J_2 < -J_1/2$ , it is a two-rows-by-two-rows antiferromagnetic state called “C” in Ref. 10 (see Fig. 1). For all systems except Mn/Ag(111), the Ising model with the parameters in Table I gives the same ground-state spin structure as the *ab initio* calculation. The parameter values of Mn/Ag(111), however, lie in the C phase. For this system, we therefore performed *ab initio* calculations in the spin structure C, too. The magnetic moments are  $\mu = \pm 3.65\mu_B$  (Ref. 24) and the magnetic energy is 1082 meV, which is 11 meV higher than that of the AF state. Thus, for a Mn ML on Ag(111), the C state is ground state among the considered magnetic structures as it is expected from the Ising model.

We shall now briefly discuss the possibility of noncollinear magnetic order within the classical Heisenberg (or XY) model, which is the most simple extension of the Ising model that allows for noncollinear spin states. The classical Heisenberg (XY) model is obtained from the Ising model by letting the spins  $\sigma_i$  take on any orientation in three-dimensional (two-dimensional) space. For  $J_1 < 0, J_2 = 0$ , the ground state is a noncollinear state where any two NN spins form an angle of  $2\pi/3$ .<sup>11</sup> We shall denote it by “120°.” It has the same magnetic unit cell as the FI state, and the FI state goes over to the 120° state if one majority spin in the magnetic unit cell is turned by  $+\pi/3$  (counterclockwise) and the other one by  $-\pi/3$  (clockwise). Considering NN and NNN interactions as before, the 120° state has an energy per site of  $3J_1/2 - 3J_2$ . This is lower than all Ising model ground states (i.e., FO, AF, FI, and C) if and only if  $J_1 < 0, J_2 > J_1/8$ . This region covers completely the FI phase and a small part of the AF phase. From the Heisenberg model with the parameters in Table I we therefore expect the 120° state to be ground state for V/Ag(111), Cr/Ag(111), and, if  $J_1 < -56$  meV, also for Cr/Cu(111). For simplicity we have restricted our discussion to Ising and Heisenberg models with NN and NNN interactions only. If longer ranged exchange couplings are sufficiently strong, it is clear, however, that various other collinear or noncollinear spin structures may become ground state.<sup>25</sup>

#### IV. COMPARISON WITH INVERSE PHOTOEMISSION EXPERIMENTS

Inverse photoemission spectroscopy (IPES) measurements of V and Mn films on Ag(111) in the ML and sub-ML range were reported some time ago by Drube and Himpsel.<sup>12</sup> The experiments were done with normally incident electrons, i.e., the unoccupied electronic states with  $k_{\parallel}=0$  were probed. In Figs. 6 and 7 we show the local DOS of Mn and

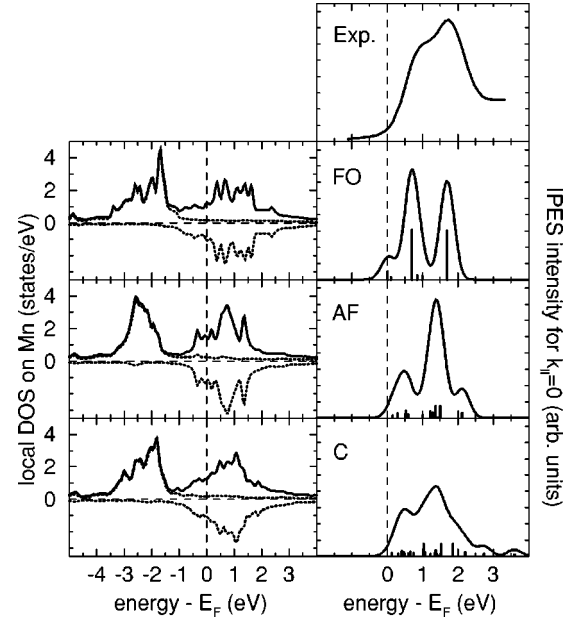


FIG. 6. Mn/Ag(111). Local density of states (DOS) on Mn (left) and the Mn contribution to the inverse photoemission spectra (IPES) for  $k_{\parallel}=0$  (right). Comparison between the experimental IPES (Expt.) from Ref. 12 and calculated IPES in different magnetic structures (see Fig. 1). For the calculated IPES Gaussian broadening with 0.47 eV FWHM was used. Solid lines: spin-integrated data. Dotted lines: locally spin-projected DOS.

V ML's on Ag(111) for different magnetic states as well as, for the unoccupied states, the contribution from  $k_{\parallel}=0$ . The latter can directly be compared with experimental IPES data where the Ag contribution has been subtracted. Such data is also shown in Figs. 6 and 7 (taken from Ref. 12).

Let us first look at the local DOS and its *local* spin polarization. In the Mn ML, the unoccupied *d* states are almost entirely of minority spin type. In the V ML, the states be-

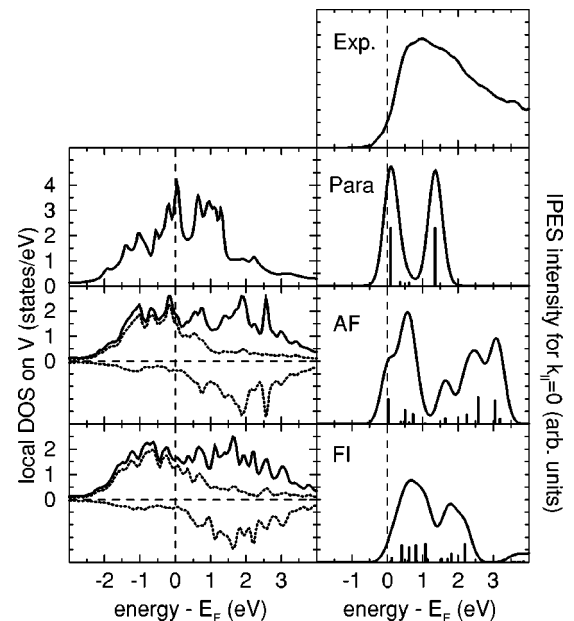


FIG. 7. Same as Fig. 6 for V/Ag(111). For the FI state, a weighted average of the two inequivalent sites is shown.

tween the Fermi level ( $E_F$ ) and  $E_F+1$  eV are only weakly spin polarized, but the states above  $E_F+1$  eV are mostly of minority-spin type. This is valid for all obtained magnetic solutions and confirms the interpretation given in the experimental paper,<sup>12</sup> namely that the IPES states are of minority-spin type, which, however, must be understood as local spin polarization.

The experimental IPES line shape of the Mn ML shows two peaks at 0.9 and 1.8 eV above  $E_F$ . In Ref. 12, the two-peak structure was interpreted as being due to a crystal-field splitting. This could not clearly be proven, however, because *ab initio* results were only available for Mn impurities in Ag and ferromagnetically ordered Mn ML's on Ag(100). In our calculated IPES spectrum for the FO state we indeed observe a clear crystal-field splitting. The high-energy peak mainly comes from (minority-spin)  $d_{yz}$  and  $d_{zx}$  orbitals, which correspond to the irreducible representation  $E_1$  in the  $D_{6h}$  point group of the triangular ML.<sup>26</sup> The low-energy peak mainly comes from (minority-spin)  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  orbitals ( $E_2$ ). [The states of  $d_{3z^2-r^2}$  character ( $A_1$ ) lead to broad features below  $E_F$ .] For all other magnetic orders, the crystal-field splitting is considerably ‘‘smeared out’’ because of the lower symmetry of the magnetic superstructure. Note that the peak positions in the FO spectrum, 0.7 and 1.7 eV, agree remarkably well with the experimental spectrum. If a finite background is subtracted from the latter, the intensity of the two peaks becomes approximately equal (see Ref. 12), which is also in agreement with the FO line shape. The line shape of the AF state agrees much less with the experimental spectrum.

In the  $C$  state, which has lowest energy among the considered states, line shape and splitting are in quite good agreement with experiment, but the peak positions are by 0.5 eV too low. We shall suggest two possible explanations for this discrepancy. In low-dimensional TM systems, intrasite  $d$ - $d$  electron correlation is increased compared to the bulk TM's. For a Mn-Cu surface alloy on Cu(100), this was shown experimentally by Rader *et al.*<sup>27</sup> We expect it also to be true for a Mn ML on Ag(111). Such correlations increase the splitting between occupied and unoccupied parts of the  $d$  band. The fact that electronic structure methods using the LDA (or the GGA) cannot reproduce these correlation effects correctly, might explain why the peaks of the calculated IPES are too low in energy. Another possible explanation are structural imperfections of the samples. In particular, interdiffusion could have occurred at the Mn-Ag interface. This would lead to a decrease of the Mn-Mn coordination, a reduced  $d$ -band dispersion and thus to a more atomiclike line shape. Furthermore, this might change the order of stability between the different magnetic states, since the energy differences are very small in Mn/Ag(111), and the magnetic coupling strengths  $J_{1,2}$  are very sensitive to structural changes [as can be seen from a comparison with Mn/Cu(111) where the NN Mn-Mn distance is 12% smaller].

The experimental IPES line shape of the V ML has very little structure. It mainly consists of one big asymmetric hump between 0.5 and 3 eV above  $E_F$ . A crystal-field splitting is clearly visible in the calculated spectra for the paramagnetic state (‘‘Para’’) and the FO state (not shown), but was not observed experimentally. While none of the calculated line shapes reproduces the experimental one satisfacto-

rily, the spectrum of the FI state comes closest to it. As we found the FI state to be lowest in energy, this is in agreement with our calculations.

## V. CONCLUSIONS

In summary, we have studied the magnetic structure of  $3d$  TM ML's on Cu(111) and Ag(111) by means of *ab initio* calculations in various collinear spin structures. The choice of the spin structures was motivated by known results on localized spin models, which were also used for a simple interpretation of the results and their limitations (especially with respect to noncollinear spin order). We systematically compared our results with those for ML's on Cu(100) or Ag(100), in order to reveal the specific properties of  $3d$  TM's on a triangular lattice. In the light of this comparison the most interesting results are the following. (i) The Ni ML's are nonmagnetic both on Cu(111) and on Ag(111). (ii) In the Mn ML's the NNN exchange coupling is as large or even larger than the NN coupling. (iii) For Mn/Ag(111) the NN coupling is weakly ferromagnetic which leads to a complex two-rows-by-two-rows antiferromagnetic structure. (iv) For the ML's on Cu(111), the AF-FO energy difference is considerably decreased as compared to ML's on Cu(100), which is due to the frustration of the NN antiferromagnetic coupling on the triangular lattice. The effect is largest for Cr/Cu(111) which comes close to the nonmagnetic transition.

For V/Ag(111) and Mn/Ag(111) we calculated the IPES for  $k_{||}=0$  and compared them with available experimental results. The calculated spectra for the magnetic state of lowest energy agree reasonably well with the experimental ones.

We have discussed the problem of noncollinear magnetic order in the framework of the Heisenberg model, from which we expect V/Ag(111), Cr/Ag(111) and probably Cr/Cu(111) to have ground states with  $120^\circ$  magnetic order. However, the Heisenberg model provides only a very crude description of the magnetism of TM's. A very interesting extension of this work would be to check these conjectures by *ab initio* calculations for noncollinear magnetism (see, for example, Ref. 28).

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank C. Demangeat, C. Lacroix, and J.-C. Parlebas for stimulating discussions and careful reading of the manuscript.

## APPENDIX: ESTIMATION OF THE INTERLAYER DISTANCE AT THE INTERFACE

For the TM-Cu interface, we took the same interlayer spacing as that between two Cu(111) layers since the bulk atomic volumes of the  $3d$ -TM's from V to Ni are all approximately the same as that of Cu. (The Wigner-Seitz radii differ from that of Cu by between  $-3\%$  and  $+5\%$ .) As mentioned in the Introduction, in the case of thin Fe films on Cu(111), the absence of relaxation was also observed experimentally.<sup>3</sup> The atomic volume of fcc Ag, however, is considerably larger than that of the  $3d$  elements. (The Wigner-Seitz radius is larger by  $7-16\%$ .) Therefore for the TM-Ag interfacial distance we took into account an inward

relaxation of 15%, i.e.,  $d(\text{TM-Ag}) = d_0(\text{Ag}) - 15\%$ . This value was determined as follows: for the Wigner-Seitz radii of the TM atoms we took the same value as in the TM/Cu(111) calculations (i.e., that of fcc Cu).  $d/(\text{TM-Ag})$  is

then naturally chosen as the mean value between  $d_0/(\text{Ag})$  and the (111) interlayer distance of a (hypothetical) pseudo-morphically grown fcc Cu film that is vertically distorted such that the Cu atomic volume is kept constant.

- 
- <sup>1</sup>P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf, and G. Gewinner, *Surf. Sci.* **400**, 95 (1998).
- <sup>2</sup>M. Wuttig, Y. Gauthier, and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 3619 (1993).
- <sup>3</sup>J. Shen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1980 (1998).
- <sup>4</sup>S. Blügel and P. H. Dederichs, *Europhys. Lett.* **9**, 597 (1989).
- <sup>5</sup>S. Blügel, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **63**, 595 (1996).
- <sup>6</sup>J. C. Boettger, *Phys. Rev. B* **48**, 10 247 (1993).
- <sup>7</sup>L. Zhong, R. Wu, A. J. Freeman, and G. B. Olson, *J. Appl. Phys.* **81**, 4479 (1997).
- <sup>8</sup>J. Redinger, S. Blügel, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B* **51**, 13 852 (1995).
- <sup>9</sup>P. Krüger, A. Rakotomahevitra, J. C. Parlebas, and C. Demangeat, *Phys. Rev. B* **57**, 5276 (1998).
- <sup>10</sup>Y. Tanaka and N. Uryû, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 825 (1975).
- <sup>11</sup>D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, J. W. Nagele, and D. P. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 433 (1984).
- <sup>12</sup>W. Drube and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **35**, 4131 (1987).
- <sup>13</sup>O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984); O. K. Andersen, Z. Pawłowska, and O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986). The standard TB-LMTO-ASA code (version 47) developed by O. K. Andersen *et al.* at M.P.I. Stuttgart, Germany, was used.
- <sup>14</sup>H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **43**, 9538 (1991).
- <sup>15</sup>D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 446 (1981); C. D. Hu and D. C. Langreth, *Phys. Scr.* **32**, 391 (1985).
- <sup>16</sup>M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **40**, 2009 (1989).
- <sup>17</sup>B. Weimert, J. Noffke, and L. Fritsche, *Surf. Sci.* **289**, 397 (1993).
- <sup>18</sup>M. Taguchi, C. Demangeat, J. C. Parlebas, and P. Krüger, *Computat. Mater. Sci.* (to be published).
- <sup>19</sup>P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16 223 (1994).
- <sup>20</sup>R. Ballou, C. Lacroix, and M. D. Nunez Regueiro, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1910 (1991).
- <sup>21</sup>C. Pinettes and C. Lacroix, *Solid State Commun.* **85**, 565 (1993).
- <sup>22</sup>U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- <sup>23</sup>J. Tersoff and L. M. Falikov, *Phys. Rev. B* **26**, 6186 (1982).
- <sup>24</sup>In the spin structure  $C$  of the free (111) ML two sites in the magnetic unit cell that have the same spin orientation are equivalent due to a  $C_2$  point symmetry. Since the  $C_{3v}$  point symmetry of the fcc (111) surface is incompatible with  $C_2$ , the  $C_2$  symmetry is broken in the adsorbed ML. Consequently, the magnetic moments differ slightly between the two up (or down) spins; we actually obtained the values  $\pm 3.66$  and  $\pm 3.64\mu_B$ . However, these variations are smaller than the numerical error and therefore not significant.
- <sup>25</sup>M. Kaburagi and J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 718 (1978).
- <sup>26</sup>In fact,  $\mathcal{D}_6$  is the point group of the *free* monolayer; upon adsorption on a fcc (111) surface the point symmetry is lowered to  $C_{3v}$ . However, this perturbation seems to be too weak to affect the crystal field significantly.
- <sup>27</sup>O. Rader *et al.*, *Europhys. Lett.* **39**, 429 (1997).
- <sup>28</sup>J. Sticht, K.-H. Höck, and J. Kübler, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 8155 (1989).



## A.2 Publication II

Calculation of core-level photoemission spectra of Mn films on Ag(001),

P. Krüger and A. Kotani,

Phys. Rev. B **68** (2003) 035407.

# Calculation of core-level photoemission spectra of Mn films on Ag(001)

P. Krüger

European Synchrotron Radiation Facility, Boîte Postale 220, 38043 Grenoble, France

A. Kotani\*

The Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwanoha 5-1-5, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

(Received 18 November 2002; revised manuscript received 3 March 2003; published 3 July 2003; publisher error corrected 11 July 2003)

We report a theoretical study of Mn  $2p$  photoemission spectra for Mn thin films adsorbed on Ag(001), for which large satellites have recently been observed. Band structure calculations are performed to determine the ground-state electronic structure. The band structure information is then used to construct a realistic impurity model that includes full atomic multiplet interaction and coupling to the Mn- $3d$  and Ag- $4d$  bands. The model is applied to various Mn/Ag thin film structures, whereby only the most relevant model parameter, the hybridization strength, is varied using a simple scaling law. Good agreement with experiment is obtained for all systems. It is found that the satellite structure is due to the presence of  $(2p^5 3d^5)$  and  $(2p^5 3d^6 L)$  final states, where the ligand hole  $L$  is mainly in the majority spin Mn band of the neighbors. It is shown that atomic multiplet effects cause an apparent spin-orbit splitting that is greater for  $(2p^5 3d^5)$  than for  $(2p^5 3d^6)$  final states, which leads to a 1 eV larger main line to satellite splittings for the  $2p_{1/2}$  lines than for the  $2p_{3/2}$  lines in agreement with experiment.

DOI: 10.1103/PhysRevB.68.035407

PACS number(s): 79.60.Dp, 73.61.At, 75.70.Ak

## I. INTRODUCTION

Transition metals in novel low-dimensional structures often have electronic and magnetic properties that are very different from those of bulk materials. Electron correlation effects can be strongly enhanced, as revealed by the appearance of satellite structures in the core level or, more rarely, valence band photoemission spectra.<sup>1</sup> Large satellites have been observed in Mn  $2p$  core-level photoemission of Mn films on the Cu(001),<sup>1</sup> Ni(110),<sup>2</sup> and Ag(001) (Ref. 3) substrates in the submonolayer and monolayer coverage range. In the case of the Mn/Cu and Mn/Ni systems, a theoretical analysis was carried out for  $c(2 \times 2)$  surface alloys (with 0.5 monolayer Mn coverage) within the Zaanen-Westra-Sawatzky charge transfer model<sup>4</sup> using MnCu<sub>8</sub> and MnNi<sub>7</sub> clusters, respectively. Very good agreement with experiment was obtained.<sup>2</sup> However, final state multiplet effects were neglected and no attempt was made to link the model parameters to *ab initio* calculations.

Various new thin film structures of Mn on Ag(001), such as an “ideal” adsorbed monolayer (Mn/Ag) and a “buried” monolayer (Ag/Mn/Ag), were grown and extensively studied by Schieffer *et al.*<sup>3,5-7</sup> The Mn  $2p$  photoemission of the 0–2 monolayer (ML) films show a pronounced satellite structure. The satellites are located at about 4 and 5 eV higher binding energy than the  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  main lines, respectively. Upon decreasing the film coverage their intensity increases continuously and even exceeds that of the “main” lines in the sub-ML regime. In this context it is also instructive to recall some older experiments on Mn impurities in a Ag host. In 1980, Höchst *et al.*<sup>8</sup> measured the Mn  $2p$  photoemission in Mn<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> alloys as a function of  $x$ . In the dilute limit  $x \rightarrow 0$ , the spectrum shows a two-peak structure with very broad, but simple  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  lines. For a critical concentration range ( $0.1 < x < 0.2$ ) a four-peak satellite structure develops, which is similar to the one in the Mn/Ag thin film.

Höchst *et al.* attributed the satellites to a chemical shift between Mn atoms with different local environments in the alloy. Whether this interpretation is correct can only be answered on the basis of a microscopic model which would require precise knowledge of the local structure around the Mn atoms. Such information is, unfortunately not available. In the theoretical analysis in this paper, we will therefore consider only the dilute limit ( $x \rightarrow 0$ ). In this case it is quite certain that all the Mn atoms are surrounded only by Ag atoms which occupy perfect fcc lattice sites.

The situation is more favorable in the case of the thin film systems where precise structural data have been obtained by surface sensitive methods such as LEED (Refs. 2,6) and photoelectron diffraction.<sup>6</sup> In particular, the ordered  $(2 \times 2)$  MnCu surface alloy as well as the “ideal” Mn ML/Ag(001) could be grown with high structural quality. In both systems, (ideally) all Mn atoms are structurally equivalent, i.e., they see the same local environment. Consequently, chemical shifts cannot occur<sup>3</sup> and the satellite structures must be an intrinsic effect, due to electron correlation.<sup>1,3</sup>

Pursuing this idea, we present here a theoretical study of the electronic properties and core-level photoemission spectra of Mn thin films on Ag(001) by combining band structure, atomic multiplet and impurity model calculations. Our main purpose is to propose a model for Mn  $2p$ -photoemission spectra valid for the various Mn/Ag thin film structures as well as for Mn impurities in Ag. Rather than studying isolated systems, we shall focus on the evolution of the spectral shape as a function of the local structure. We use model calculations, but keep the number of adjustable parameters to a minimum. By varying only one parameter (hopping integrals) through a simple scaling law and keeping all other parameters fixed, we are able to reproduce the experimental spectra for all the Mn/Ag thin film structures and Mn impurities in Ag. A first study on this subject with preliminary results was presented elsewhere as a

conference proceedings.<sup>9</sup> From that work, we shall recall a small number of results for the sake of clarity and completeness of the present work.

The paper is organized as follows. In Sec. II the ground state electronic structure of the thin films is studied by means of *ab initio* band structure calculations. In Sec. III the Mn 2*p* photoemission spectra are calculated using the atomic multiplet method. An impurity model is introduced in Sec. IV and the results for the photoemission spectra are discussed in Sec. V. Finally, some conclusions from the present work are drawn.

## II. GROUND STATE PROPERTIES FROM BAND STRUCTURE CALCULATIONS

We have calculated the electronic structure of four representative systems that were realized experimentally in Ref. 3: (a) an adsorbed Mn monolayer (ML) on Ag(001), (b) a “buried” one [i.e., Ag/Mn/Ag(001)], (c) an adsorbed bilayer Mn/Mn/Ag(001), and (d) bulk body-centered-tetragonal (bct) Mn, which represents a thick epitaxial Mn film on Ag(001).<sup>10</sup> We used the tight-binding linear-muffin-tin orbitals method<sup>11</sup> in the atomic sphere approximation within the local (spin) density approximation (LDA).<sup>12</sup> The films are modeled in the repeated slab geometry with five Ag(001) layers as the substrate, the adsorbed film on both sides, and three layers of empty spheres to separate two subsequent slabs. See, e.g., Ref. 13 for further computational details. For the thin films [systems (a),(b),(c)], we assume that all atoms occupy perfect Ag fcc lattice sites, and we use the experimental lattice constant (4.09 Å). For bulk bct Mn [system (d)], we use the lattice constants  $a = a(\text{Ag})$  (by epitaxy) and  $c/a = 1.16$  as observed experimentally for 10–15 ML thick Mn/Ag films.<sup>7</sup>

We assume the in-plane  $c(2 \times 2)$  antiferromagnetic (AFM) order for the Mn ML's (a,b), which is supported by total energy electronic structure calculations<sup>14,15</sup> and in the case of (a) also by experimental findings.<sup>7</sup> For bilayer (c) and bulk bct Mn (d), we assume, mainly for simplicity, the (001) layer-by-layer AFM structure. Semiempirical band structure calculations<sup>16</sup> partly support this choice for (d), but also indicate that the real magnetic structure might be more complex, since several different AFM orders are competing for the ground state. The details of the AFM order have, however, only a small effect on the photoemission spectra. Therefore, other choices for the magnetic structure of systems (c) and (d) would not change the conclusions of the present work.

**Results.** The occupation number of the Mn 3*d* orbitals and the magnetic moments for the different systems are shown in Fig. 1 with round symbols. In the case of the bilayer (c), the average values of the two inequivalent Mn atoms are shown. The differences are small, just about the symbol size. The Mn *d*-electron number is  $5.5 \pm 0.1$  for all systems, increasing slightly from the adsorbed ML over the buried ML to the bilayer. In the opposite way the magnetic moment decreases slightly from the adsorbed ML to the bilayer ( $4.1$ – $3.75 \mu_B$ ) and then strongly for bulk Mn ( $2.6 \mu_B$ ). The moments are in good agreement with other theoretical studies.<sup>14–17</sup> The partial *d*-density of states (DOS) on the Mn

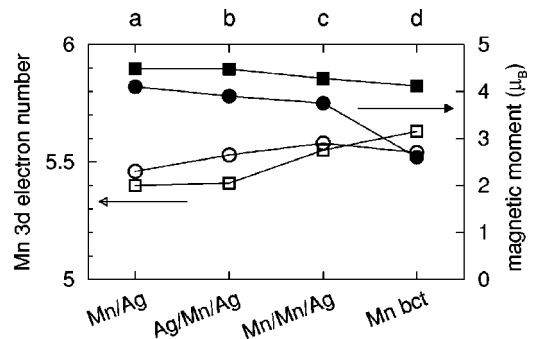


FIG. 1. Mn 3*d*-orbital occupation number (open symbols) and magnetic moment (filled symbols) from band structure (circles) and impurity model calculations (squares).

atoms (3*d*) and on interface Ag atoms (4*d*) are shown in Fig. 2. The contributions from all other valence band orbitals included in the basis set (Mn 4*s*, 4*p*, and Ag 5*s*, 5*p*, 4*f*) have a negligible small DOS.

The DOS shows the following features. (i) In the thin film systems [(a),(b),(c)], the Mn 3*d* band is clearly split into upper and lower antiferromagnetic subbands, centered at about 0.5 and  $-2.5$  eV, respectively. The subbands are (locally) completely spin polarized. In bulk bct Mn (d), the spin polarization of the subbands is considerably reduced. (ii) The Ag 4*d* band is centered at  $-5$  eV and about 3 eV wide. It is only weakly mixed with the Mn3*d* bands; in particular the upper antiferromagnetic subband is of almost pure Mn 3*d* character. (iii) The band width of the Mn subbands increases from roughly 1 eV in the adsorbed ML (a) and buried ML (b), 2 eV in the bilayer (c), to about 3 eV in the bulk. The Mn *d* band width is the aspect of the DOS that varies most strongly between the different systems and it reflects the change in the hybridization of the Mn 3*d* orbitals in the different local environments.

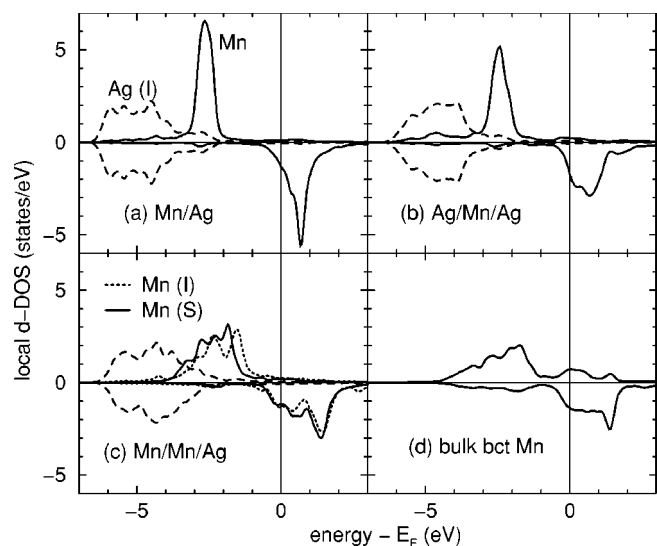


FIG. 2. Spin-resolved local density of states (DOS) on Mn 3*d* orbitals (solid lines) and Ag-4*d* orbitals (broken line). Positive (negative) DOS stands for locally majority (minority) spin and  $I(S)$  for interface (surface) atom.

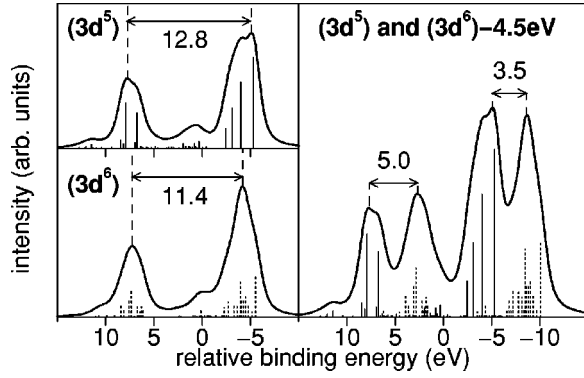


FIG. 3. Mn  $2p$  photoemission spectra from atomic multiplet calculations for the  $(3d^5)$  and  $(3d^6)$  ground state configurations and the superposition of them with the  $(3d^6)$  spectrum shifted by 4.5 eV to lower binding energy.

### III. ATOMIC MULTIPLY EFFECTS

The  $2p$  photoemission spectra of transition metals (and compounds) are strongly influenced by atomic multiplet and core-hole screening effects.<sup>18</sup> A computational method based on *ab initio* electronic structure calculations able to take into account these core-hole effects is still missing for extended systems. We therefore use an impurity model. It includes full atomic multiplet interactions as well as a simple model for electron delocalization.

We calculate the isotropic photoemission spectrum in the sudden approximation. It is given by Fermi's golden rule

$$I(\varepsilon_B) = \sum_{f,m\sigma} |\langle f | c_{m\sigma} | g \rangle|^2 \delta(E_f - E_g - \varepsilon_B). \quad (1)$$

Here,  $g$  denotes the  $N$ -electron ground state and  $f$  labels the possible  $(N-1)$ -electron final states (without the photoelectron). The operator  $c_{m\sigma}$  destroys a  $2p$  core electron with orbital quantum number  $m=0, \pm 1$  and spin  $\sigma = \pm 1/2$ . The binding energy  $\varepsilon_B$  is the difference between the photon energy and the kinetic energy of the photoelectron. Line spectra are calculated numerically from Eq. (1) using Lanczos methods.<sup>19</sup> The continuous spectra are produced through convolution with a Lorentzian and a Gaussian function of 1 eV FWHM each; these broadening functions simulate finite core-hole lifetime and experimental resolution, respectively.

In order to clearly distinguish between intra-atomic (multiplet) and extra-atomic (essentially core-hole screening) effects, we start by considering the atomic limit. In Ref. 9, we have performed atomic multiplet calculations<sup>20</sup> of the  $2p$  photoemission spectrum for the divalent  $(3d^5)$  and monovalent  $(3d^6)$  Mn ion in spherical symmetry. We recall these results here (left panels of Fig. 3) in order to focus on some formerly unrecognized features.

While the overall line shape is quite similar for the  $(3d^5)$  and the  $(3d^6)$  spectrum, there is one important difference. The binding energy difference between the peak positions of the  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  (broadened) main lines defines an "apparent"  $2p$  spin-orbit splitting, that is indicated in the figures. The  $(3d^5)$  splitting (12.8 eV) is more than 1 eV larger than the  $(3d^6)$  one (11.4 eV), and both are clearly bigger

than the one-electron value ( $3\zeta_p/2 = 10.3$  eV). Due to the asymmetry of the main lines, the precise value of the apparent spin-orbit splitting depends somewhat on the broadening function, but for any reasonable broadening we get a difference of  $1.0 \pm 0.5$  eV between the splittings of  $(3d^5)$  and  $(3d^6)$ .

Because of the  $2p$ - $3d$  Coulomb interaction, the (average)  $2p$  binding energy is lower for the  $(3d^6)$  than for the  $(3d^5)$  configuration. In the most simple atomic theory, the energy difference is given by the monopole Slater integral  $F_{pd}^0 \equiv F^0(2p, 3d)$ . Wave function relaxation and solid state effects such as polarization and screening drastically reduce  $F_{pd}^0$  from its bare atomic value ( $\sim 35$  eV) to a few eV. We shall take  $F_{pd}^0$  as an adjustable parameter. The LDA ground state  $d$ -electron number is  $5.5 \pm 0.1$  for all systems (see Fig. 1). Therefore,  $(3d^5)$  and  $(3d^6)$  configurations are the dominating contributions to the ground state and should have roughly the same weight. The most simple model for the photoemission spectra is to superimpose the  $(3d^5)$  and  $(3d^6)$  atomic spectra with equal weight. This is, of course, too crude an approximation since it neglects the contributions of all other electronic configurations [ $(d^4)$ ,  $(d^7)$ , as well as  $(d^5)$  and  $(d^6)$  low spin multiplets]. More importantly even, it neglects the configuration mixing of  $(d^5)$  and  $(d^6)$  in the final state, which can strongly affect the photoemission line shape, especially the relative peak intensities.<sup>21</sup> It is nonetheless instructive to look at this simple superposition of atomic spectra for  $(3d^5)$  and  $(3d^6)$  configuration, because it shows the multiplet effects alone. The superposed spectrum with  $F_{pd}^0 = 4.5$  eV is shown on the right hand side of Fig. 3. It fits surprisingly well the experimental spectra of Mn/Ag(001) in the submonolayer coverage range.<sup>3</sup> In good qualitative agreement with experiment, the  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  lines are split into doublets with roughly equal weight and a splitting of 3.5 and 5 eV, respectively. The above analysis strongly suggests that the difference in the splitting of about 1 eV is due to the difference of the apparent spin-orbit splitting between the  $(3d^5)$  and  $(3d^6)$  atomic spectra, i.e., an atomic multiplet effect. The hybridization of the  $3d$  orbitals can, of course, not be neglected. As seen in the preceding section, the Mn  $3d$  band width (and hence the  $3d$  hybridization) is the one aspect of the electronic structure that changes most strongly between the different systems. The  $3d$  hybridization will be taken into account in an impurity model approach.

### IV. DEFINITION OF THE IMPURITY MODEL

We use an Anderson impurity model<sup>22</sup> including full atomic multiplet interaction. The Hamiltonian reads

$$H = H_0 + \sum_{km\sigma} [\varepsilon_{k\sigma} b_{km\sigma}^+ b_{km\sigma} + (t_k d_{m\sigma}^+ b_{km\sigma} + \text{H.c.})]$$

with

$$H_0 = F_{dd}^0 n_d (n_d - 1) / 2 + (\varepsilon_d - F_{pd}^0 \bar{n}_p) n_d + H_{\text{multiplet}}.$$



Here,  $d_{m\sigma}^+$  and  $b_{km\sigma}^+$  are fermionic creation operators for  $d$  states on the Mn impurity and in the band, respectively;  $n_d \equiv \sum_{m\sigma} d_{m\sigma}^+ d_{m\sigma}$  counts the  $3d$  electrons, while  $\bar{n}_p$  counts the  $2p$  holes (=0 in ground and =1 in final state). The band energies  $\varepsilon_{k\sigma}$  and hopping integrals  $t_k$  are assumed isotropic (i.e.,  $m$  independent) for simplicity. It is shown in the Appendix that the anisotropy of the hopping integrals has a very small effect on the photoemission spectra. The bands states are labeled by  $k=X\nu$ , where  $X$  stands for the Ag  $4d$  or the (spin-split) Mn  $3d$  band and  $\nu$  runs through the (discrete) energy points. We assume rectangular bands with the following energy discretization:  $\varepsilon_\nu = \varepsilon_0 + W(2\nu - 1 - N)/(2N)$ ,  $\nu = 1 \cdots N$ , where  $\varepsilon_0$  denotes the center and  $W$  the width of the band  $X$ . The parameters  $\varepsilon_0$  and  $W$  are estimated from the DOS in Fig. 2. The broadened photoemission spectra are sufficiently converged with as few as one level per eV, as shown in the Appendix. The hopping integrals are taken as spin independent and constant over the band and given by  $t_\nu(X) = t(X)/\sqrt{N}$ , where  $t(X)$  is the total hybridization strength between the band  $X$  and an impurity  $d$  orbital. For given  $X$ , its square is calculated as

$$t^2 = \sum_i [t_0 \times (R_0/R_i)^5]^2. \quad (2)$$

Here the sum runs over all nearest neighbor atoms of type  $X$  at distances  $R_i$ . The basic hopping parameter  $t_0$  characterizes the hybridization strength between an impurity  $d$  orbital and the  $d$  orbitals on a nearest neighbor site on the fcc Ag lattice ( $R_0 = 2.89 \text{ \AA}$ ). It is of the order of the Slater-Koster integral ( $dd\sigma$ ), which can be estimated, according to Ref. 23, to 0.40 eV for Mn-Mn pairs. We take the values  $t_0(\text{Mn}) = 0.40 \text{ eV}$  and  $t_0(\text{Ag}) = 0.25 \text{ eV}$ . Although we have slightly adjusted the parameters  $t_0$  to obtain better agreement with experiment,<sup>25</sup> we stress that we keep the same values for all the systems. For the nearest neighbor distances  $R_i$  we use the structural data from Ref. 7. For more than one ML thick films, relaxation of the interlayer distance is appreciable: -7% for the bilayer and -19% for the thick film. This leads to a sizeable enhancement of  $t$  due to the  $(R_0/R_i)^5$  factor in Eq. (2), which is commonly adopted for  $dd$  hopping integrals.<sup>23</sup>

In order to connect the energy scale of the atomic many electron states with that of the band states, we have to fix the impurity  $d$  level  $\varepsilon_d$ , or, more conveniently, a charge transfer energy. We define the charge transfer energy  $\Delta_0 \equiv E(d^6S) - E(d^5d)$ , where  $\varepsilon_F$  denotes a hole in the band at the Fermi level  $\varepsilon_F = 0$ . We take the value  $\Delta_0 = -0.5 \text{ eV}$  for all systems, chosen such that the ground state  $d$ -electron numbers agree (approximately) with those of the band structure calculation, see Fig. 1. The remaining parameters are  $F_{pd}^0$  and  $F_{dd}^0$ .<sup>26</sup> The former is taken as a free parameter to fit the experimental main line to satellite splitting. We use  $F_{pd}^0 = 4.5 \text{ eV}$  which is in good agreement with Refs. 1,2. For Mn impurities in Ag,  $F_{dd}^0 \sim 1 \text{ eV}$  was estimated from valence band XPS and BIS spectroscopy by van der Marel *et al.*<sup>27</sup> This value might seem too small in view of the chosen value of  $F_{pd}^0$  and the fact that the ratio  $F_{dd}^0/F_{pd}^0$  has quite

TABLE I. Energy parameter values (in eV) used in the calculations. Indices  $p$  and  $d$  denote the  $2p$  and  $3d$  shell, labels  $S$  and  $I$  the surface and interface Mn layer, respectively.

Atomic multiplet parameters							
$\zeta_p$	$F_{dd}^2$	$F_{dd}^4$	$F_{pd}^2$	$G_{pd}^1$	$G_{pd}^3$		
6.85	9.77	6.12	5.59	4.14	2.36		
System independent impurity model parameters							
$F_{dd}^0$	$F_{pd}^0$	$\Delta_0$	$\varepsilon_0$ (Ag)	$t_0$ (Ag)	$\varepsilon_0$ (Mn $\uparrow$ )	$\varepsilon_0$ (Mn $\downarrow$ )	$t_0$ (Mn)
1.0	4.5	-0.5	-5.0	0.25	-2.5	0.5	0.40
System dependent impurity model parameters							
System	$W$ (Ag)	$t$ (Ag)	$W$ (Mn)	$t$ (Mn)			
Impurity in Ag	3	0.866	0	0			
1 Mn atom / Ag	3	0.5	0	0			
Free Mn ML	0	0	1	0.8			
Mn / Ag	3	0.5	1	0.8			
Ag / Mn / Ag	3	0.707	1	0.8			
Mn / Mn / Ag (S)	0	0	2	1.25			
Mn / Mn / Ag (I)	3	0.707	2	1.25			
Mn bct	0	0	3	2.0			

systematically been estimated to 70–80 % for transition metal compounds.<sup>4,28</sup> Whether this ratio also applies to Mn thin film systems is not clear to us, and can probably not be decided from the analysis of the  $2p$  photoemission spectra alone. The parameter  $F_{dd}^0$  has some influence on the line shape, in particular on the main line to intensity ratio, but its effect is weak compared to that of  $F_{pd}^0$ ,  $\Delta_0$ , and  $t$ . Here we use  $F_{dd}^0 = 1 \text{ eV}$  according to Ref. 27. We have checked that the qualitative features of the spectra and the trend between systems are not changed if we use a larger value such as  $F_{dd}^0 = 3 \text{ eV}$ . A more precise estimation of  $F_{dd}^0$  is postponed to further studies including other core-level spectroscopies, such as x-ray absorption from the Mn  $2p$  shell. Note that the parameters  $\Delta_0$ ,  $F_{dd}^0$ ,  $F_{pd}^0$ ,  $t_0(\text{Mn})$ , and  $t_0(\text{Ag})$  are kept constant for all the considered systems. The only changes are the hopping strengths  $t(X)$  which are calculated from  $t_0(X)$  and the structural data in Ref. 7 by the use of formula (2). The model parameters are summarized in Table I. For the ground state calculation we take into account the electronic configurations ( $d^4k$ ), ( $d^5$ ), ( $d^5kk'$ ), ( $d^6k$ ), and ( $d^7kk'$ ). For the photoemission final state, we use the same configurations with one  $2p$  core hole.

Note that some preliminary results, obtained within a simplified model, were already reported in Ref. 9. The present results are considerably improved mainly due to the following new features of the approach: systematic extraction of the model parameters from band structure results with comparison of ground state properties; use of a much larger configuration interaction basis, including, in particular the ( $2p^53d^7$ ) configuration in the final state, which has a strong effect on the line shape; the taking account of surface relaxation and nonzero band widths.

## V. RESULTS OF IMPURITY MODEL CALCULATIONS

The ground state impurity- $d$  electron number and magnetic moment are shown in Fig. 1 for direct comparison with

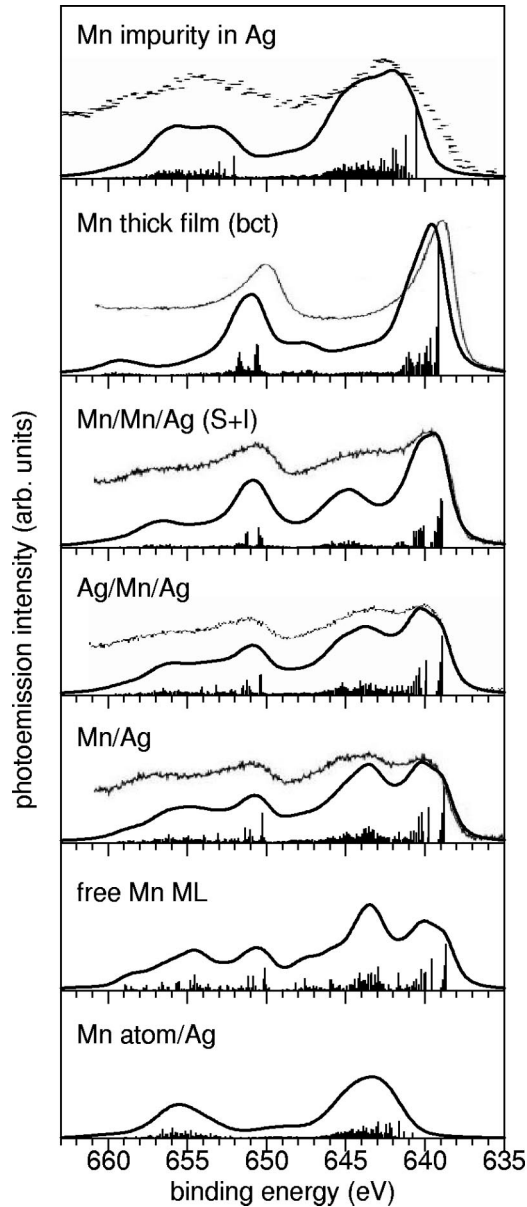


FIG. 4. Photoemission spectra for various Mn-Ag structures calculated within the impurity model along with experimental spectra (raw data) from Ref. 8 (Mn impurity in Ag) and Ref. 3 (all others). The theoretical relative binding energy scale has been shifted rigidly by 648.2 eV.

the band structure results. For the  $d$ -electron number, the agreement is not surprising, since it was obtained by fit of  $\Delta_0$ . The magnetic moments are always higher than those calculated *ab initio*. For the thin films (a)-(c) the differences are small ( $\sim 10\%$ ) and the trend from (a) to (c) is respected. For bulk Mn (d), however, the difference is large ( $\sim 40\%$ ). The strong reduction of the magnetic moment in bulk Mn is a genuine band effect, which is very difficult to reproduce in the impurity approach starting from the atomic Hund's rule ground state.

The photoemission spectra calculated in the impurity model are shown in Fig. 4. Let us first look at the spectra of Mn impurity in Ag. It shows very broad (5–6 eV)  $2p_{3/2}$  and

$2p_{1/2}$  lines, which are centered at 3–4 eV higher binding energy than the corresponding lines of bulk Mn (see panel below). This is in good qualitative agreement with experiment, although in the experimental spectrum the peaks are more triangular shaped and the binding energy shift with respect to the bulk Mn spectrum is a little larger (4–5 eV). Next we consider the Mn/Ag systems in the 1–2 ML coverage range: Mn/Ag, Ag/Mn/Ag, and Mn/Mn/Ag. The experimentally observed satellite structure is well reproduced both as far as the relative peak positions and intensities are concerned. (Note that all experimental spectra are raw data without background subtraction.) In agreement with experiment,<sup>3</sup> the calculated satellite intensity decreases slightly from Mn/Ag to Ag/Mn/Ag and more strongly from Mn/Ag to Mn/Mn/Ag. For comparison, we also calculated the spectra of a free ML and that of a single Mn atom on Ag. From these, one can see that the low energy peak (the “main” line) is essentially due to the presence of Mn neighbors, while the Ag neighbors play a much weaker role. This is partly because of  $t_0(\text{Mn}) > t_0(\text{Ag})$ , and partly due to the fact that the Ag  $4d$  band lies 2.5 eV below the majority spin Mn  $3d$  band. As a consequence, the  $(3d^6\overline{\text{Ag}})$  configurations contribute much less to the ground state than  $(3d^6\overline{\text{Mn}})$ . As for the final states, the  $(2p^53d^6\overline{\text{Ag}})$  states have energies around the  $(2p^53d^5)$  ones, since  $\Delta_0 - \varepsilon_0(\text{Ag}) - F_{pd}^0 = 0$ , whereas the  $(2p^53d^6\overline{\text{Mn}})$  states lie clearly below them:  $\Delta_0 - \varepsilon_0(\text{Mn}\uparrow) - F_{pd}^0 = -2.5$  eV. Therefore, to first order approximation, the satellites are due to poorly screened  $(2p^53d^5)$  final states with some Ag-screened  $(2p^53d^6\overline{\text{Ag}})$  contribution, whereas the main lines are due to Mn-screened  $(2p^53d^6\overline{\text{Mn}})$  states. Note also that in all cases there are small differences between the fine structures of the  $2p_{3/2}$  and the  $2p_{1/2}$  parts of the spectrum. These differences are caused by the mixing of the  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$  holes through the  $2p$ - $3d$  Coulomb and exchange interaction, i.e., multiplet effects. In particular, the main-line to satellite splitting is, in all cases, slightly larger for the  $2p_{1/2}$  than for the  $2p_{3/2}$  part of the spectrum (the difference is about 1 eV in experiment and 0.5 eV in the calculation). As we have shown in Sec. III, this feature can, at least partly, be explained by the difference in apparent spin-orbit splitting between the  $(2p^53d^5)$  and  $(2p^53d^6)$  atomic spectra. Let us finally comment on the spectrum of the thick Mn film. In qualitative agreement with experiment, the  $2p_{3/2}$  main line is asymmetric and narrower than those of the thin films and the satellite has almost disappeared. The agreement is not perfect, however, in the experimental spectrum the satellites have completely vanished and the asymmetry of the main line is stronger. The discrepancies are probably related to the fact that for the Mn bulk system, the band features dominate and the ground (and hence also the final) state cannot be well described in the impurity model, as already pointed out in the beginning of this section.

## VI. CONCLUSIONS

The aim of the present paper has been to understand the origin of the experimentally observed satellite structure in

Mn  $2p$  photoemission spectra of ultrathin Mn films on Ag, and in particular their evolution with film thickness. The spectra have been calculated in an impurity model including full atomic multiplet interactions. Most model parameters have been estimated from *ab initio* calculations. The different Mn/Ag systems have been modeled by varying only one parameter, the hybridization strength, through a simple scaling law. The calculated spectra reproduce well the experimental ones in the whole range of systems from Mn impurities in Ag to bulk bct Mn. The satellite structure in the ultrathin films is due to a final state charge transfer process, mainly from the Mn- $d$  majority spin states on the neighbor atoms to the empty minority spin states of the emitter atom. This leads to the presence of  $(2p^53d^5)$  and  $(2p^53d^6)$  final states which are separated by 4–5 eV due to the  $2p$ - $3d$  Coulomb interaction. The intensity ratio between these two types of final states essentially reflects the degree of Mn  $3d$  hybridization, which increases strongly with film thickness. While atomic multiplet effects are not directly visible as spectral fine structure, we have shown that they cause a small difference (1 eV) between the apparent spin-orbit splitting of  $(2p^53d^5)$  and  $(2p^53d^6)$  final states, which has been observed experimentally.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank P. Schieffer, C. Krembel, M.-C. Hanf, G. Gewinner, and J.-C. Parlebas for fruitful discussions. Financial support by the Synchrotron Radiation Research Theory Network and by the Center National de la Recherche Scientifique through the PICS program is gratefully acknowledged.

#### APPENDIX: EFFECT OF ANISOTROPIC HYBRIDIZATION AND ENERGY BAND DISCRETIZATION

Here we show the validity of two approximations used in the impurity model calculations: (i) the spherical approximation for the hopping integrals and (ii) the discretization of the band levels.

(i) We take the example of a free-standing Mn monolayer, where the local structure around a Mn atom is far from spherically symmetric. The point group is  $D_{4h}$ . The LDA band width of the Mn  $3d$  antiferromagnetic subbands is less than 1 eV. This small band dispersion can be neglected: as shown in (ii) below, one level per eV gives sufficiently converged spectra. Each impurity  $d$  orbital with good point symmetry can couple to only one particular linear combination of the degenerate ligand  $d$  orbitals. The corresponding hopping integrals  $t(\Gamma)$  can easily be calculated in the two-center approximation as a function of the Slater-Koster integrals.<sup>24</sup> We find  $t^2(A_1) = (dd\sigma)^2 + 3(dd\delta)^2$ ,  $t^2(B_1) = 3(dd\sigma)^2 + (dd\delta)^2$ ,  $t^2(B_2) = 4(dd\pi)^2$ , and  $t^2(E) = 2(dd\pi)^2 + 2(dd\delta)^2$ . The irreducible representations  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , and  $E$  correspond to the  $d$ -orbital symmetries on the impurity site

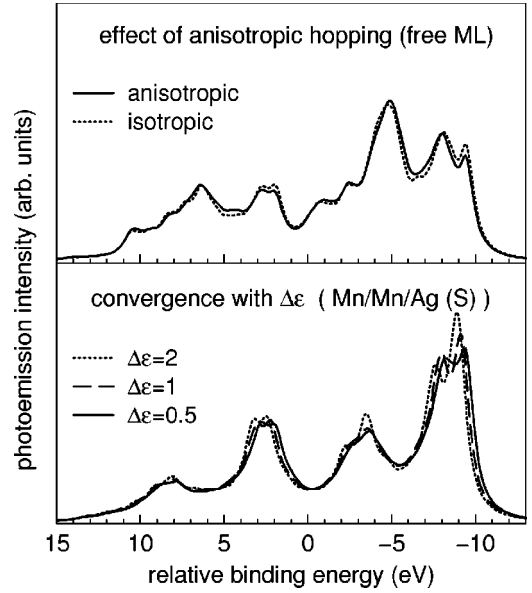


FIG. 5. Upper panel: Effect of anisotropy of hopping integrals in case of free Mn monolayer. Lower panel: convergence as a function of band level spacing  $\Delta\epsilon$  in the case of the surface layer of Mn/Mn/Ag. Here, no Gaussian but only Lorentzian broadening of 1 eV FWHM has been used, in order to see small changes of the line shape more clearly.

$(3z^2-r^2)$ ,  $(x^2-y^2)$ ,  $(ixy)$ , and  $(x\pm iy)z$ , respectively. The spherical averaged hopping integral is given by  $t_0^2 = \sum_{\Gamma} g(\Gamma)t^2(\Gamma)/20 = [(dd\sigma)^2 + 2(dd\pi)^2 + 2(dd\delta)^2]/5$ , where  $g(\Gamma)$  is the dimension of  $\Gamma$  and the division factor 20 is the number of nearest neighbors (4) times the number of  $d$  orbitals (5). We use Harrison's rules  $(dd\pi)/(dd\sigma) = -0.54$ ,  $(dd\delta) = 0$ . We choose  $(dd\sigma) = 0.771$  eV which gives  $t_0 = 0.4$  eV. In the upper panel of Fig. 5 the photoemission spectrum calculated using ligand field symmetry [i.e., with  $t(\Gamma)$ ] is compared with the one calculated using the spherical approximation (i.e., with  $t_{mm'} = t_0\delta_{mm'}$ ). As it is obvious from the figure, the anisotropy of the hybridization has a very small effect on the photoemission line shape and can safely be neglected.

(ii) The bands are described by a few ( $N$ ) discrete levels  $\epsilon_\nu$ , and the hopping integrals are rescaled as  $t_\nu = t_0/\sqrt{N}$ . We now show that in our model, this procedure gives sufficiently converged photoemission spectra with as few as one level per eV. We take the example of the surface layer of a Mn bilayer on Ag, denoted as Mn/Mn/Ag ( $S$ ). These atoms have only Mn nearest neighbors, and the antiferromagnetic subband width is 2 eV. The lower panel of Fig. 5 shows that the spectra hardly change when going from a band level spacing  $\Delta\epsilon$  of 2 eV (i.e., only  $N=1$  level) to 0.5 eV. The spectra are indeed sufficiently converged for  $\Delta\epsilon=1$  eV. This also shows that the relevant parameter is the total hopping strength  $t_0$ , while the band width has a minor influence on the spectra.

- \*Present address: RIKEN/SPring-8, 1-1-1, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan, and Photon Factory, IMSS, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan.
- <sup>1</sup>O. Rader, E. Vescovo, M. Wuttig, D. D. Sarma, S. Blügel, F. J. Himpsel, A. Kimura, K. S. An, T. Mizokawa, A. Fujimori, and C. Carbone, *Europhys. Lett.* **39**, 429 (1997).
- <sup>2</sup>O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, and A. Kimura, *Phys. Rev. B* **64**, 165414 (2001).
- <sup>3</sup>P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf, and G. Gewinner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **104**, 127 (1999).
- <sup>4</sup>J. Zaanen, C. Westra, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **33**, 8060 (1986).
- <sup>5</sup>P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf, and G. Gewinner, *Phys. Rev. B* **57**, 1141 (1998).
- <sup>6</sup>P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf, and G. Gewinner, *Surf. Sci.* **400**, 95 (1998).
- <sup>7</sup>P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf, G. Gewinner, and Y. Gauthier, *Phys. Rev. B* **62**, 2944 (2000).
- <sup>8</sup>H. Höchst, P. Steiner, and S. Hufner, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **38**, 201 (1980).
- <sup>9</sup>P. Krüger, *Physica B* **318**, 310 (2002).
- <sup>10</sup>Note that parts of the band structure results for systems (a) and (d) had already been reported in Ref. 9.
- <sup>11</sup>O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984). The TB-LMTO-ASA code version 47 written by G. Krier *et al.* at the MPI für Festkörperphysik, Stuttgart, Germany, was used.
- <sup>12</sup>U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- <sup>13</sup>P. Krüger, M. Taguchi, and S. Meza-Aguilar, *Phys. Rev. B* **61**, 15 277 (2000).
- <sup>14</sup>S. Blügel and P. H. Dederichs, *Europhys. Lett.* **9**, 597 (1989).
- <sup>15</sup>R. Abt and S. Blügel, *Philos. Mag. B* **78**, 659 (1998).
- <sup>16</sup>P. Krüger, O. Elmouhssine, C. Demangeat, and J.-C. Parlebas, *Phys. Rev. B* **54**, 6393 (1996).
- <sup>17</sup>O. Elmouhssine, G. Moraitis, J.-C. Parlebas, C. Demangeat, P. Schieffer, M. C. Hanf, C. Krembel, and G. Gewinner, *J. Appl. Phys.* **83**, 7013 (1998).
- <sup>18</sup>See, e.g., *Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems*, edited by J. Kanamori and A. Kotani (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- <sup>19</sup>R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang, *ARPACK USERS GUIDE: Solution of Large Scale Eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods* (SIAM, Philadelphia, 1998).
- <sup>20</sup>R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, edited by D. H. Sharp and L. M. Simmons, Jr. (University of California Press, Berkeley, 1981), p. 464.
- <sup>21</sup>G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **23**, 4369 (1981).
- <sup>22</sup>O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983).
- <sup>23</sup>W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, edited by P. Renz and K. Sargent (W. H. Freeman, San Francisco, 1980), Appendix.
- <sup>24</sup>J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- <sup>25</sup>The isotropic approximation can be defined as  $(t_0)^2 \equiv \sum_{mm'} t_{mm'}^2 / 25 = [(dd\sigma)^2 + 2(dd\pi)^2 + 2(dd\delta)^2] / 5$ . Here,  $t_{mm'}$  is the hybridization between two  $d$  orbitals with  $l_z$ -quantum numbers  $m, m'$ , on nearest neighbor sites. We have  $t_0 = \chi(dd\sigma)$  with  $\chi = 0.56$  in Harrison's or  $\chi = 0.62$  in Andersen's parametrization (Ref. 23). Thus, our choice  $t_0$  (Mn) = 0.4 eV corresponds to  $(dd\sigma) \sim 0.7$  eV, while Ref. 23 gives  $(dd\sigma) = 0.4$  eV for Mn-Mn pairs at fcc Ag nearest neighbor distance.
- <sup>26</sup>Other authors working with the Anderson impurity model, often indicate the multiplet averaged two-electron Coulomb energies  $U_{dd}$  and  $U_{pd}$  rather than the Slater integrals  $F_{dd}^0$  and  $F_{pd}^0$ . The relationship between these quantities is  $U_{dd} = F_{dd}^0 - 2(F_{dd}^2 + F_{dd}^4)/63 = F_{dd}^0 - 0.504$  eV and  $U_{pd} = F_{pd}^0 - G_{pd}^1/(15 - 3G_{pd}^3)/70 = F_{pd}^0 - 0.377$  eV (Ref. 20).
- <sup>27</sup>D. van der Marel, C. Westra, G. A. Sawatzky, and F. U. Hillebrecht, *Phys. Rev. B* **31**, 1936 (1985).
- <sup>28</sup>A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992).



### A.3 Publication III

Adsorption and diffusion of a molybdenum atom on the TiO<sub>2</sub>(110) surface : A first principle study,

A. Md. Asaduzzaman and P. Krüger,

Phys. Rev. B **76** (2007) 115412.

# Adsorption and diffusion of a molybdenum atom on the TiO<sub>2</sub>(110) surface: A first-principles study

Abu Md. Asaduzzaman\* and Peter Krüger†

*Institut Carnot de Bourgogne, UMR 5209, Université de Bourgogne-CNRS, 21078 Dijon, France*

(Received 19 December 2006; revised manuscript received 27 June 2007; published 12 September 2007)

A study on the structure and energetics of a single molybdenum atom adsorbed on the TiO<sub>2</sub>(110) surface is reported. All possible adsorption sites have been determined. Moreover, it is found that incorporation of the Mo atom into the first surface layer leads to considerably more stable structures than on any adsorption site. Different channels for migration of the molybdenum atom have been identified. The diffusion barriers of these channels have been determined. The results on structure and energetics are discussed by analyzing the electronic properties of the Mo/TiO<sub>2</sub>(110) systems.

DOI: [10.1103/PhysRevB.76.115412](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.115412)

PACS number(s): 68.35.Fx, 68.43.Bc

## I. INTRODUCTION

Titanium oxide is one of the transition metal oxides that has attracted much research interest for over more than a quarter of a century. This is partly due to the ability of photoactive TiO<sub>2</sub> to split water,<sup>1,2</sup> partly because it is a substrate for metal catalyst<sup>3,4</sup> and cluster growth. Growth techniques of materials over supported materials operate under conditions far away from thermodynamic equilibrium. Particularly for growth at low temperatures or for structures with the length scale smaller than the adatom diffusion length, features driven by the growth kinetics have been observed.<sup>5,6</sup> Oxide-supported metal catalysts have widely been prepared by vapor deposition of relevant metals on oxide films.<sup>7,8</sup> The deposited metal particles can easily rearrange and sinter during the course of thermally activated catalytic reactions, even at moderate temperature. This may lead to a decrease in their catalytic activity, which is a drawback of oxide-supported metal catalysts. However, still many fundamental aspects of growth are not fully understood.

The study of Au on TiO<sub>2</sub> becomes a prototype for the study of oxide-supported metal catalysts. A huge number of studies both experimentally and theoretically have been carried out on Au on the TiO<sub>2</sub> surface. However, the study of other metals on oxide surfaces is important for their different characteristics. The catalytic behavior of transition metals such as W, Mo, and Ta and their compounds such as oxides, nitrides, and carbides at the nanoscale have received much attention in both fundamental and applied research.<sup>9,10</sup> Oxide-supported Mo can be used as a catalyst in different organic reactions like hydrocarbon conversion or in pharmaceutical industry.

Adatoms on a solid surface occupy well-defined binding sites. The diffusion of (either chemically or physically) adsorbed atom between two binding sites can be described as a hopping between these two sites. Domenichini *et al.*<sup>11,12</sup> carried out experimental studies of Mo on the TiO<sub>2</sub> surface. They reported the formation from monolayer to multilayer molybdenum film. In another experimental study, Berkó *et al.*<sup>13</sup> studied the cluster formation of Mo deposited on the TiO<sub>2</sub> surface.

In order to better understand these experimental findings, the microscopic processes involved in the Mo film growth

(adsorption, surface diffusion, and nucleation) need to be investigated. A key mechanism in growth is the cation surface diffusion, which is considered to be the rate limiting process. It is very difficult to access the surface diffusion experimentally. In particular, neither of the above mentioned experimental studies reported any diffusion mechanism.

To get more insight and understanding of the underlying process for the formation of Mo thin film on the TiO<sub>2</sub>(110) surface, we have carried out a systematic study on the adsorption and diffusion of a single Mo atom on TiO<sub>2</sub>. We start with examining the local energy minima adsorption sites for the Mo atom on TiO<sub>2</sub>. We then determine the diffusion barriers of the single adatom between different binding sites, which provides insightful information to the growth behavior of small Mo particles. A few of the present results have already been published in the mainly experimental paper,<sup>14</sup> namely, the Mo adsorption energies at several sites. They have to be considered as preliminary, however, since several theoretical aspects such as spin polarization had been disregarded. Here, we present a more detailed theoretical investigation of the problem.

## II. COMPUTATIONAL PROCEDURE

All our calculations were performed using the plane-wave code Vienna *ab initio* simulation package<sup>15</sup> (VASP) within density functional theory and the generalized gradient approximation “Perdew-Wang 91.” We used ultrasoft pseudopotentials that are provided in the package.<sup>16</sup> A cutoff energy of 400 eV was chosen for the plane-wave basis. This value is well above the recommended minimum cutoffs for ultrasoft potentials of the elements involved. The systems were modeled in a supercell approach. A (2 × 4) supercell and a slab of nine atomic layers that is separated from its periodic images by vacuum space of 10 Å was used. The Mo atom and atoms from the seven layers close to the interface were allowed to relax, whereas atoms from the remaining two layers were kept in their bulk positions. Because of the large size of the supercell, we have chosen to use the  $\Gamma$  point only. We have performed both spin-polarized and non-spin-polarized calculations. We have found that the ground state is magnetic with appreciable magnetic moment (1–3  $\mu_B$ ) on the Mo atom.

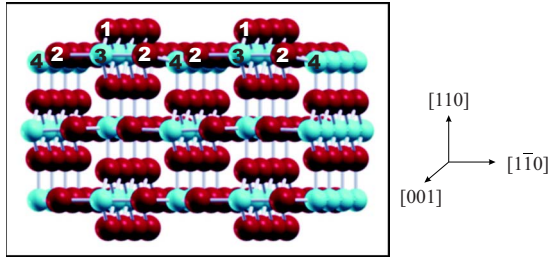


FIG. 1. (Color online) Ball and stick representation of a relaxed  $\text{TiO}_2$  surface. Black (red) and gray (green) balls represent oxygen and titanium atoms, respectively. Numbers 1, 2, 3, and 4 refer to the bridging oxygen, in-plane oxygen, sixfold titanium, and fivefold titanium, respectively.

However, as we shall show below [Fig. 5(b)], the exchange splitting and thus the magnetic energy are very small. Hence, as far as structural information (geometry and structural energies) is concerned, the differences between spin-polarized and non-spin-polarized calculations are negligible. Therefore, we present here the results of the non-spin-polarized calculations unless stated otherwise. We also tested using different numbers of atomic layers (15) or different vacuum spaces (up to 16 Å). In all cases, we found only negligible changes in energetics and structure. To determine the reaction pathways and diffusion barriers, constrained minimization along the corresponding reaction coordinate has been applied.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

The very first step of our study was to optimize the geometrical parameters of bulk  $\text{TiO}_2$ . The values are within 1% of the corresponding experimental ones. The theoretical values have been used throughout the study.

The (110) surface consists of two types of Ti atoms: sixfold coordinated [Ti(6)] and fivefold coordinated [Ti(5)] Ti atoms, and two types of oxygen atoms: twofold coordinated bridging oxygen and threefold coordinated in-plane oxygen atoms. The calculated, fully relaxed surface is shown in Fig. 1. Ti(6) moves outward by 0.12 Å and Ti(5) moves inward by 0.19 Å. On the other hand, bridging oxygen moves inward by 0.08 Å and in-plane oxygen moves outward by 0.12 Å. These values are in good agreement with most theoretical studies<sup>17,18</sup> as well as with recent experimental ones.<sup>19</sup>

Examining the various possible adsorption sites for Mo atom on the  $\text{TiO}_2$  surface, we focus on the five sites labeled 1–5 in Fig. 2. Three sites (1–3) are found to be clear local energy minima, whereas sites 4 and 5 are saddle points or extremely shallow local minima.

Site 1 located between two bridging oxygen and one in-plane oxygen atoms on a basal plane is found to be the most stable adsorption site. The other adsorption sites are between two bridging oxygen atoms (2), between two in-plane oxygen and one bridging oxygen atoms (3), between two in-plane oxygen atoms (4), and on the top of a Ti(5) atom (5). The adsorption energies at sites 2, 3, 4, and 5 are 0.10, 2.00,

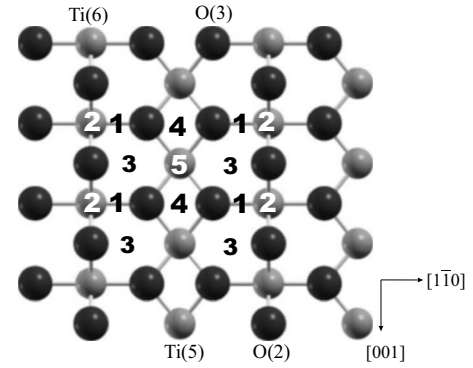


FIG. 2. Top view of the  $(2 \times 4)$  supercell. Different possible adsorption sites are labeled 1–5. Site 1 is the most stable one. Black and gray balls represent oxygen and titanium atoms, respectively. O(2) and O(3) stand for bridging oxygen and in-plane oxygen, respectively.

3.77, and 4.90 eV, respectively, higher than that at site 1. We shall concentrate on the local minimum adsorption sites (1–3) in the following.

Upon adsorption of a single Mo atom, the substrate atoms relax. On site 3, a small relaxation of the atoms surrounding the adsorbed Mo takes place. Remarkably, for Mo adsorption at sites 1 and 2, we find a very large relaxation of the Ti(6) atom closest to the adsorbed atom. For site 1, this Ti(6) atom has moved 1.08 Å downward (in the  $[\bar{1}\bar{1}0]$  direction) and 0.65 Å away from the bridging oxygen row as shown in Fig. 3(a). For site 2, Ti(6) has moved downward by 1.2 Å. For site 1, the bond distance between Mo and the nearest in-plane oxygen atom is 1.86 Å, and that with the nearest two bridging oxygen atoms is 1.79 Å. For site 2, the distance between Mo and the nearest in-plane oxygen atom is 2.04 Å, and that with the nearest bridging oxygen atom is 1.79 Å. For both sites, we note that the bond distance between Mo and in-plane oxygen is longer than that between Mo and the bridging oxygen. This agrees with a general trend which states that the bond distance increases with the coordination numbers of the partner atoms.<sup>20</sup> The coordination number of

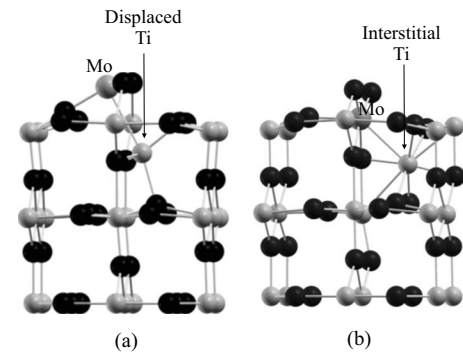


FIG. 3. Perspective view of the two most stable structures. (a) adsorption site 1 and (b) substitutional site of Mo (bigger gray ball) on  $\text{TiO}_2$  surface. Representation is as in Fig. 2. Note that both Mo and the displaced and/or interstitial Ti share the same crystallographic (001) plane.

the bridging oxygens is one less than that of the in-plane oxygen.

For other metal adatoms on  $\text{TiO}_2(110)$ , the same or other sites have been found most stable in different theoretical studies. Pillay and Hwang<sup>21</sup> and Vijay *et al.*<sup>22</sup> reported that the most stable sites for a Au adatom are sites 3 and 2 (in this order). For a Na adatom, Albaret *et al.*<sup>23</sup> found that the two most stable adsorption sites are sites 1 and 3, with an energy difference of 0.24 eV. In these systems, the adsorption induced displacements of the substrate atoms were found to be small in all cases. In this respect, the very large inward displacement that we have found for Ti(6) is a feature of metal adsorption on  $\text{TiO}_2$ .

In site 1 structure, the Mo atom and the displaced Ti atom are at about the same distance from the Ti(6) site of the clean surface and both have a threefold oxygen coordination. The fact that in both Ti and Mo dioxides, the cations occupy exclusively octahedral sites suggests that such a threefold coordination may not be the most stable structure. Moreover, in site 1 structure, the Ti(6) atom has moved in the direction of an empty oxygen octahedron, i.e., an interstitial site for Ti ions. If one continues this atomic displacement further, one ends up naturally with a structure where Mo has substituted the Ti(6) atom and the latter has moved to the interstitial site. This “substitutional site” is shown in Fig. 3(b). It is 0.87 eV lower in energy than adsorption site 1, and thus, the most stable structure that we have found.

On site 1, there are three oxygen (two bridging and one in-plane) atoms available to take part in bonding with Mo. Although the same number of oxygen (two in-plane and one bridging) atoms are available for bonding with Mo at site 3, the nature of the bonding is different and, therefore, the energetics. From classical arguments of bond formation, a metal forms stronger bonds with more electronegative elements. In the present study, we have found that Mo forms a stronger bond (shorter bond distance) with bridging oxygen than with in-plane oxygen atoms. Considering the environment of in-plane and bridging oxygen atoms (in-plane oxygen has less tendency to gain electrons as it is bonded to one more Ti atom than bridging oxygen), our results agree with the standard expectation of bond formation. That is the reason for the higher energy for adsorption of Mo on site 3 despite having three oxygen surrounding the Mo atom. Strong repulsion between Mo and Ti(6) caused the inside movement of the latter. From Bader charge analysis,<sup>25</sup> we found that the Mo atom has lost  $+2.11e$  and  $+2.81e$  at adsorption site 1 and substitutional site, respectively. This shows that oxidation of Mo is stronger at the substitutional site. Thus, our finding that the Mo atom is more stable at substitutional site than at adsorption site 1 can be understood from the fact that it is more oxidized at the substitutional site. The charge analysis, moreover, shows that most of the charge from the Mo atom transfers to neighboring bridging oxygen and displaced Ti(6) atoms (interstitial Ti for the substitutional case). The Bader charges are  $+0.15e$  ( $+0.22e$ ) for oxygen and  $+0.26e$  ( $+0.28e$ ) for Ti in the case of adsorption site 1 (substitutional site). Earlier experimental studies<sup>11–13</sup> also reported such oxidation tendency of Mo on the  $\text{TiO}_2$  surface.

Figure 4 shows the local density of states (LDOS) of sur-

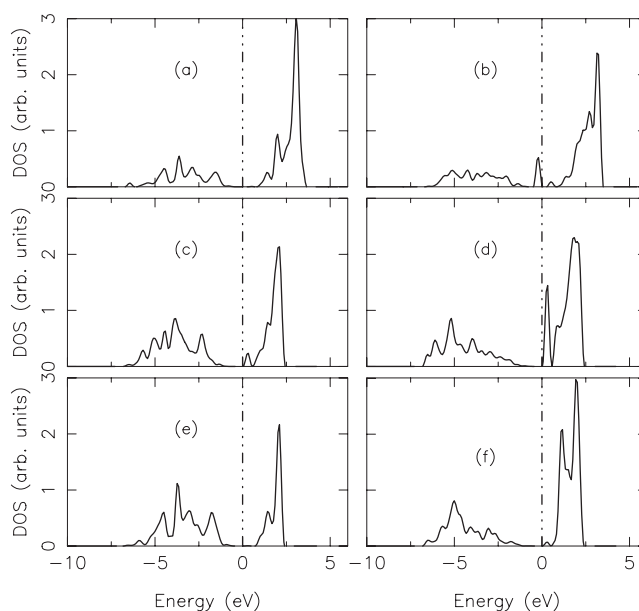


FIG. 4. Local density of states of surface Ti atoms. (a) is for Ti(6) of the clean surface, (b) is for displaced Ti(6) upon adsorption of Mo on site 1, and (c)–(f) are for the structure with substitutional Mo. (c) Ti(6) nearest to Mo, (d) interstitial Ti, (e) Ti(6) most distant from Mo, and (f) Ti(5) nearest to Mo and interstitial Ti.

face Ti atoms. (a) is the LDOS of the Ti(6) atom of the clean surface, (b) is the LDOS of the displaced Ti(6) atom upon adsorption of Mo at site 1, and (c), (d), (e), and (f) are the LDOS of the nearest neighbor (of Mo) Ti(6), interstitial Ti, the most distant (from Mo) Ti(6), and Ti(5) atoms for Mo in the substitutional site, respectively. A noticeable feature of the displaced and interstitial Ti atoms [Figs. 4(b) and 4(d)] is that upon adsorption of a Mo atom, an excess state appears at the Fermi level. This state is associated with the increase of the total number of valence electrons upon adsorption. The presence of this excess state shows that some of the charge lost by the Mo atom is localized on the displaced Ti atom.

In order to shed some light on the nature of the adatom-substrate bonding, we have plotted in Fig. 5(b) the partial Mo 4*d* density of states (DOS) (solid line) along with the O 2*p* DOS on the bridging oxygen neighbors (broken line) in the case of adsorption site 1. For comparison, the Mo 4*d* DOS of a free Mo atom is shown in Fig. 5(a). It can be seen that spin polarization and exchange splitting of the Mo 4*d* states are strongly reduced upon adsorption on  $\text{TiO}_2$ . This is consistent with our observation that, as far as energetics and structure are concerned, spin polarization can be disregarded in this system. It can also be seen from Fig. 5 that upon adsorption, the Mo 4*d* DOS is spread over a wide energy range including that of the  $\text{TiO}_2$  valence band (from  $-7.5$  to  $-2.5$  eV). The Mo 4*d* DOS overlaps strongly with the O 2*p* DOS of the three nearest neighbor oxygen atoms. [In Fig. 5(b), only the contribution of the two bridging oxygen is shown.] The overlap between Mo 4*d* and O 2*p* DOS is particularly large for states at the bottom of the valence band ( $\sim -7$  eV) and at the top of the conduction band ( $\sim +2$  eV), as can be expected for the formation of bonding and antibonding molecular orbitals from Mo 4*d* and O 2*p*. Figure 5



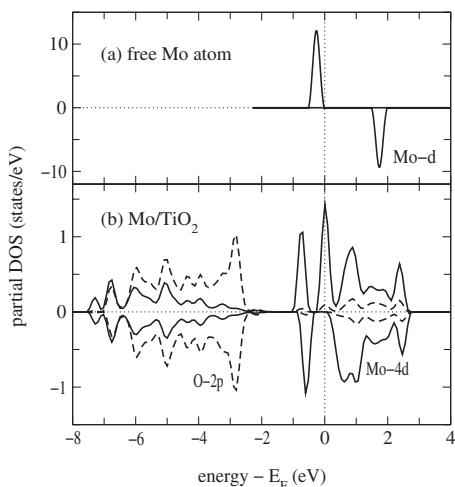


FIG. 5. Partial density of states (DOS) (a) for a free Mo atom and (b) for Mo/TiO<sub>2</sub> at absorption site 1. A positive (negative) sign is used for the majority (minority) spin DOS. The Mo 4d DOS is shown as a solid line. In (b), the O 2p DOS of one of the two equivalent bridging oxygen neighbors of Mo is shown as a broken line.

thus shows that the Mo adatom strongly bonds to its oxygen neighbors by forming ionocovalent bonds with a substantial part of covalency.

The large atomic displacements we found for adsorption site 1 may look surprising in view of the fact that they do not occur for alkaline or noble metal adatoms on TiO<sub>2</sub>.<sup>23</sup> However, for those elements, bonding is mainly due to *s* electrons and, thus, nondirectional. This is in contrast to the transition

element Mo with its 4*d* valence orbitals which strongly participate in the Mo–O bonds, as can be seen by the considerable Mo 4*d* to O 2*p* hybridization [see Fig. 5(b)]. Strong adatom oxidation accompanied by considerable atomic displacement seems to be quite a general feature of transition metal adatoms on TiO<sub>2</sub>(110). This comes out from test calculations that did with 3*d* transition metal adatoms. Let us also note that the large displacement of the Ti(6) atom for Mo adsorption at site 1 [Fig. 3(a)] seems to be related to the fact that the Ti(6) atom can quite easily move out of its surrounding oxygen octahedron in the direction of the interstitial site (empty oxygen octahedron), as seen from the very low barrier for Mo diffusion to the substitutional site (see Fig. 7).

The potential energy surface of a single Mo adatom is shown in Fig. 6. In the calculation, we have fixed the coordinates parallel to the (110) surface of the Mo atom, while its [110] coordinate and the positions of all other atoms are fully relaxed. The diffusion barriers from site 1 to another site 1 (site 1' in Fig. 6) along [001] and [11̄0] directions are 2.09 and 3.77 eV, respectively. In searching the diffusion barrier along the [001] direction, we have found that the saddle point of the diffusion barrier from site 1 to 1' along [001] is actually a shallow local minimum (of 0.10 eV), namely, adsorption site 3. The reaction path and energy barrier for Mo diffusion from site 1 to the substitutional site are shown in Fig. 7. In the calculation, the [11̄0] coordinate of the Mo atom was fixed at various intermediate values between the initial and final states. All other coordinates were fully relaxed. In this particular process, not only the Mo atom but also the substituted Ti(6) atom show a big displacement. Therefore, we have shown the positions of both atoms. The

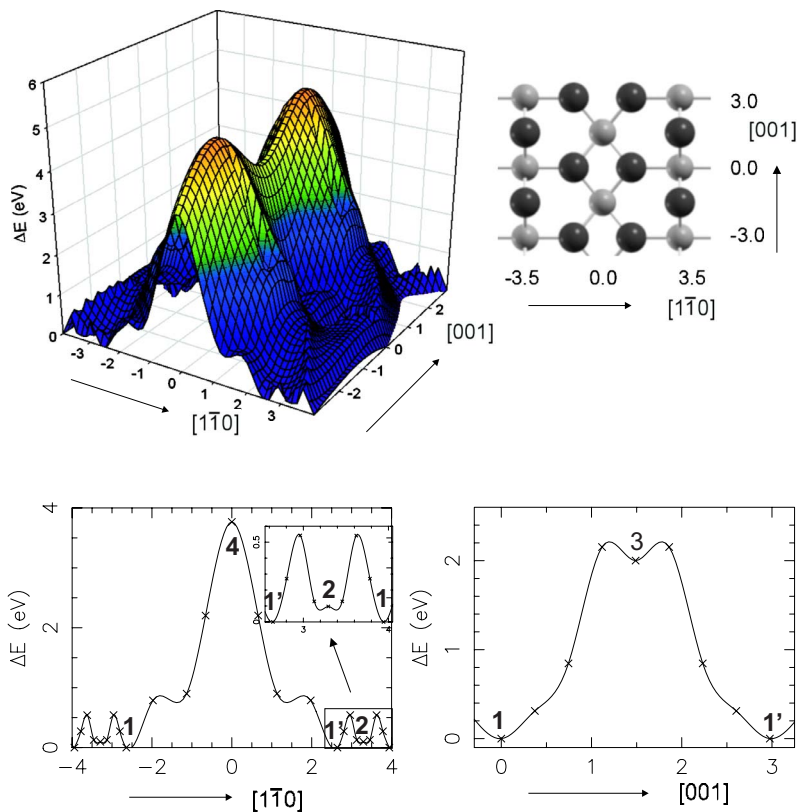


FIG. 6. (Color online) Potential energy surface for the diffusion of a single Mo atom on the TiO<sub>2</sub> surface. The relative adsorption energies,  $\Delta E$  in eV, are calculated with respect to the adsorption site 1. The upper right panel represents the surface as in Fig. 2. The lower panels show the cuts of the potential energy surface along [11̄0] and [001] including site 1.

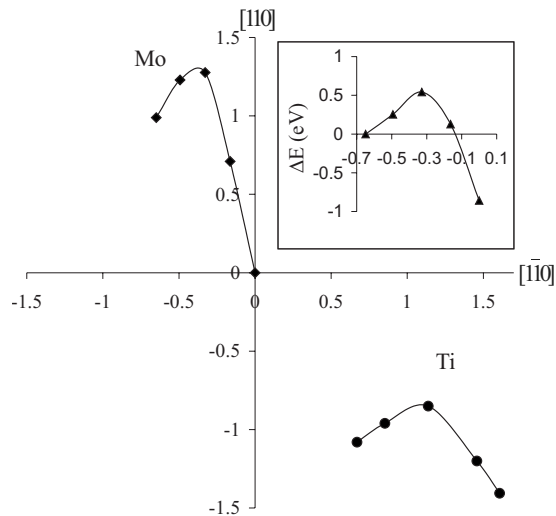


FIG. 7. Diffusion barrier of a single Mo atom from adsorption site 1 to the substitutional site. The positions of the Mo atom and sixfold Ti atom are plotted along the reaction path in (001) plane. The unit length is 1 Å. The substitutional site of Mo has been taken as the origin of the coordinate frame. The inset shows the energy barrier, with the X axis being the  $[1\bar{1}0]$  coordinate of the Mo atom. The relative adsorption energies (in eV) are calculated with respect to adsorption site 1.

height of the energy barrier is 0.54 eV from site 1 and 1.41 eV from the substitutional site.

The diffusion of an adatom strongly depends on the interaction between the adatom and the surface. Mo has a strong tendency to form ionic bonds by donating electrons to neighboring atoms. Then, the preferential channel for Mo diffusion is the one from (most stable) adsorption site 1 to the substitutional site, because along this channel Mo keeps two bridging oxygen nearest neighbors, which are the strongest electron acceptors. In the case of surface diffusion along the  $[1\bar{1}0]$  direction, Mo atom has few or no oxygen atoms as neighbors with which it can form ionic bonds, and hence, the diffusion barrier along this channel is high. This argument is also valid partially for the diffusion channel along the  $[001]$  direction. However, along this channel, the Mo atom always has neighboring oxygen atoms which bind strongly and, therefore, the diffusion barrier is lower than that along  $[1\bar{1}0]$ .

In transition state theory, the diffusion rate of an atom is given by

$$\nu_{i \rightarrow j} = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{i \rightarrow j}}{k_B T}\right).$$

Here, the prefactor  $\nu_0$  is called the attempt frequency,  $\Delta E_{i \rightarrow j}$  is the diffusion barrier from site  $i$  to site  $j$ ,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $T$  is the temperature. With the values we have obtained for the different diffusion barriers, it is easy to

see that at low temperature (room temperature or below), Mo diffusion from adsorption site 1 to the substitutional site is appreciable, while diffusion along any other channel is completely negligible. In order to illustrate this point, we have calculated a few diffusion rates using the typical value<sup>26</sup> of  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  for the attempt frequency. For instance, at 0 °C, the diffusion rate from site 1 to substitutional site is around  $1100 \text{ s}^{-1}$ , along  $[001]$  direction is about  $10^{-26} \text{ s}^{-1}$ , and along  $[1\bar{1}0]$  direction is about  $2.5 \times 10^{-57} \text{ s}^{-1}$ . The diffusion rate exceeds  $1 \text{ s}^{-1}$  only at 540 °C along the  $[001]$  direction and at 1200 °C along the  $[1\bar{1}0]$  direction. Our findings on Mo diffusion on  $\text{TiO}_2$  can explain some surprising experimental results by Berkó *et al.*<sup>13,24</sup> These authors found in a STM study that the amount of Mo on the surface is low after Mo deposition at room temperature, but it increases very strongly upon annealing to about 400 °C. At room temperature, the diffusion channel from site 1 to substitutional site is open. This diffusion decreases the amount of Mo on the surface. At higher temperature (400 °C) on-surface diffusion channels become available and so Mo atoms can form clusters at the surface which, if sufficiently large, have a lower binding energy per atom than the substitutional site. Such cluster formation will, therefore, decrease the number of substitutional Mo atoms in favor of surface Mo atoms.

#### IV. CONCLUSION

We have presented a systematic study on the adsorption and diffusion of a single Mo atom on the  $\text{TiO}_2(110)$  surface. The threefold hollow site between two bridging oxygen and one in-plane oxygen atoms is the most stable adsorption site. Mo adsorption causes appreciable relaxation of substrate atoms. In particular, the Ti atom closest to the Mo adatom shows a large inward displacement. These structural findings have been rationalized through an analysis of the electronic structure of the system. They have been related to the strong tendency of Mo for oxidation, which leads to a charge transfer mainly to bridging oxygen and neighboring Ti(6). From the idea of the inward displacement of Ti, we have found that the substitutional Mo is more stable than on-surface adsorption. The diffusion barrier between the most stable on-surface adsorption site and substitutional site is much lower than any on-surface diffusion barrier. Therefore, it is the dominating diffusion channel at room temperature. For temperature around 500 °C, appreciable on-surface diffusion becomes also possible, which leads to cluster formation on the surface.

#### ACKNOWLEDGMENTS

One of the authors (A.A.) gratefully acknowledges the financial support from the Conseil Régional de Bourgogne, France. We thank B. Dominichini and F. Baras for fruitful discussions.

\*abu.asaduzzaman@u-bourgogne.fr

†pkruger@u-bourgogne.fr

- <sup>1</sup>A. Fujishima and K. Honda, *Nature (London)* **238**, 37 (1972).
- <sup>2</sup>A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **95**, 735 (1995).
- <sup>3</sup>M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153 (1997).
- <sup>4</sup>M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998).
- <sup>5</sup>M. Kawabe and T. Sugaya, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **28**, L1077 (1989).
- <sup>6</sup>Y. Horikoshi, M. Kawashima, and H. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **25**, 1868 (1986).
- <sup>7</sup>C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **27**, 1 (1997).
- <sup>8</sup>C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 231 (1998).
- <sup>9</sup>F. Solymosi, R. Németh, and A. Széchenyi, *Catal. Lett.* **82**, 213 (2002).
- <sup>10</sup>S. T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (Blackie, Glasgow, 1996).
- <sup>11</sup>B. Domenichini, P. Krüger, L. Brevet, S. Bourgeois, Z. Li, and P. J. Møller, *Appl. Surf. Sci.* **244**, 403 (2005).
- <sup>12</sup>B. Domenichini, V. Blondeau-Patissier, M. J. Casanove, G. D. Lian, and S. Bourgeois, *J. Cryst. Growth* **263**, 256 (2004).
- <sup>13</sup>A. Berkó, A. Magonu, and J. Szökő, *Langmuir* **21**, 4562 (2005).
- <sup>14</sup>B. Domenichini, G. A. Rizzi, P. Krüger, M. Della Negra, Z. Li, M. Petukhov, G. Granozzi, P. J. Møller, and S. Bourgeois, *Phys. Rev. B* **73**, 245433 (2006).
- <sup>15</sup>G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994); *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996); G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- <sup>16</sup>G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
- <sup>17</sup>N. M. Harrison, X.-G. Wang, J. Muscat, and M. Scheffler, *Faraday Discuss.* **114**, 305 (1999).
- <sup>18</sup>S. P. Bates, G. Kresse, and M. J. Gillan, *Surf. Sci.* **385**, 386 (1997).
- <sup>19</sup>R. Lindsay, A. Wander, A. Ernst, B. Montanari, G. Thornton, and N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 246102 (2005).
- <sup>20</sup>C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1996).
- <sup>21</sup>D. Pillay and G. S. Hwang, *Phys. Rev. B* **72**, 205422 (2005).
- <sup>22</sup>A. Vijay, G. Mills, and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **118**, 6536 (2003).
- <sup>23</sup>T. Albaret, F. Finocchi, C. Noguera, and A. De Vita, *Phys. Rev. B* **65**, 035402 (2001).
- <sup>24</sup>András Berkó (private communication); see also Ref. 13, Fig. 5, 0.09 ML, A and B.
- <sup>25</sup>G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* **36**, 354 (2006).
- <sup>26</sup>G. L. Saux, P. Krüger, B. Domenichini, L. Imhoff, and S. Bourgeois, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5399 (2006).

## A.4 Publication IV

Molybdenum Clusters on a TiO<sub>2</sub>(110) Substrate Studied by Density Functional Theory,

P. Krüger,

J. Phys. Chem. C **113** (2009) 5308.



# Molybdenum Clusters on a TiO<sub>2</sub>(110) Substrate Studied by Density Functional Theory

Peter Krüger\*

Institut Carnot de Bourgogne UMR 5209, Université de Bourgogne–CNRS, 21078 Dijon, France

Received: December 10, 2008; Revised Manuscript Received: January 27, 2009

A theoretical study on molybdenum clusters adsorbed on a rutile TiO<sub>2</sub>(110) substrate is reported. Using density functional theory, equilibrium geometries, atomic charges, and total energies have been calculated for clusters containing up to five Mo atoms. Isolated Mo atoms are strongly oxidized and repel each other. The Mo oxidation state is considerably lowered as soon as the first short Mo–Mo bond is formed. The relative stability of different cluster geometries can be understood from the competition between Mo–Mo and Mo–O bonding. Some low-energy structures for two and three Mo atoms involve large displacements of a substrate oxygen atom. The most stable five-atom cluster, a square-based pyramid, is identified as the nucleus of epitaxial growth of body-centered cubic molybdenum films on TiO<sub>2</sub>(110).

## I. Introduction

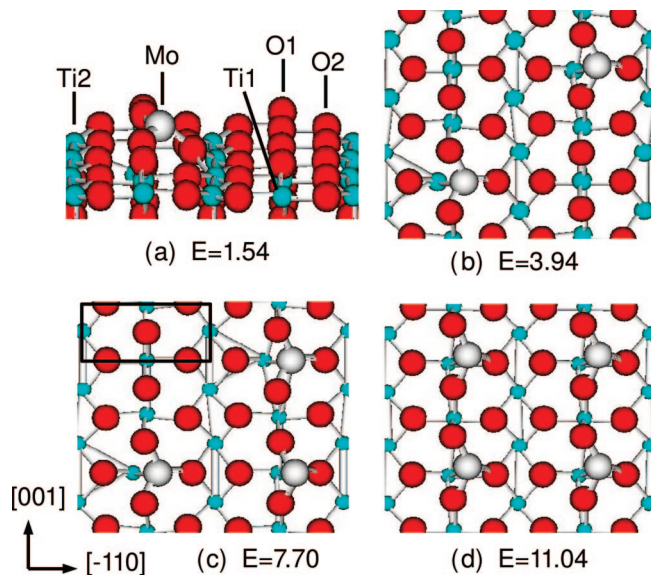
Titanium dioxide has a wealth of technological applications related to its catalytic and photocatalytic properties.<sup>1</sup> The TiO<sub>2</sub> surfaces, and especially rutile (110), are among the best studied oxide surfaces and therefore often used as model systems in surface science.<sup>2</sup> Oxide-supported metal clusters are interesting for various applications, e.g., heterogeneous catalysis.<sup>3,4</sup> The transition elements in the middle of the 3d and 4d series display the biggest range of oxidation states, and thus their electronic and catalytic properties may change dramatically as a function of the structural and chemical environment of the metal atom. When molybdenum is adsorbed on a TiO<sub>2</sub> surface at submonolayer coverage, it is strongly oxidized, as was shown experimentally using photoelectron spectroscopy.<sup>5–7</sup> The high oxidation state is due to the fact that, upon adsorption, the Mo atom forms strong bonds with several substrate O atoms: either three O atoms in case of the most stable on-surface adsorption site or even six O atoms if the adsorbed Mo atom substitutes a 6-fold Ti atom in the surface layer.<sup>7</sup> With increasing coverage, the molybdenum film becomes progressively reduced until the bulklike Mo<sup>0</sup> oxidation states is reached for a coverage of a few equivalent monolayers.<sup>5</sup> The oxidation state of the Mo overlayer, which roughly speaking reflects the ratio between ionic Mo–O bonds and metallic Mo–Mo bonds, can thus be easily tuned by the amount of deposited metal. The growth and morphology of Mo films on TiO<sub>2</sub>(110) was also investigated using scanning tunneling microscopy (STM) experiments.<sup>8,9</sup> The film morphology may strongly depend on the deposition and annealing temperature, but in all cases, a cluster growth mode was observed. While STM measurements easily reveal the shape of the clusters at the nanometer scale, the atomic structure of individual clusters is much more difficult to extract from STM images. This gap can be filled by first-principles calculations, which have become an invaluable tool for structural analysis that is independent and complementary to experiment. It is well-known that the interface properties of supported thin films are strongly determined by the processes occurring in the very beginning of the growth, that is, atomic adsorption, diffusion, and formation of small clusters in the submonolayer coverage range. Previously, we have presented a first-principles study on

adsorption and diffusion of a single Mo atom on TiO<sub>2</sub>(110).<sup>10</sup> Here we study the formation of small Mo clusters with up to five atoms.

## II. Computational Section

The calculations were done in density functional theory with the generalized gradient approximation “Perdew–Wang 91” for the exchange correlation functional. We used the plane-wave code VASP (Vienna ab initio simulation package)<sup>11</sup> and the ultrasoft pseudopotentials provided in the VASP package.<sup>12</sup> For bulk TiO<sub>2</sub> and bulk Mo, we have compared the ultrasoft pseudopotentials against the projector-augmented wave potentials of the VASP package. The two types of potentials gave virtually identical results for electronic and structural properties. This was monitored by the valence density of states and the optimized lattice constants, which were all found equal between the two approaches within 0.2%. The TiO<sub>2</sub>(110) surface was modeled by a slab of nine atomic layers (i.e., three TiO<sub>2</sub> trilayers). Two periodic images of the slab were separated by a vacuum space of 10 Å. The atoms in the two layers furthest from the surface were kept in their bulk positions. All other atomic coordinates were free to relax in the structural optimization. The convergence criterion for the latter was that all atomic forces be smaller than 0.02 eV/Å. The energy cutoff of the plane-wave basis was 400 eV. The adsorbed clusters were modeled using a 2 × 4 surface supercell (11.9 × 13.2 Å). In the structural optimization, the Brillouin zone was sampled with the  $\Gamma$ -point only, but for the final calculation of total energies and charge distribution, four k-points on a 2 × 2 × 1 Monkhorst–Pack grid were used. These computational details are essentially the same as in our previous studies on a single Mo atom,<sup>10</sup> 3d metal atoms,<sup>13</sup> and V clusters<sup>14</sup> on TiO<sub>2</sub>(110). In ref 10 we showed that for structural quantities such as adsorption site and energy, spin-polarization is negligible for a single adsorbed Mo atom. From this experience and the fact that a free Mo dimer is nonmagnetic,<sup>15</sup> spin-polarization can safely be neglected for adsorbed Mo clusters. All atomic configurations discussed below are equilibrium structures in the sense that all atomic positions are fully relaxed. Thus, they correspond to local minima of the potential energy surface. As we have tried many initial configurations in the structural optimization, we believe that the global energy minimum is

\* E-mail: pkruger@u-bourgogne.fr.



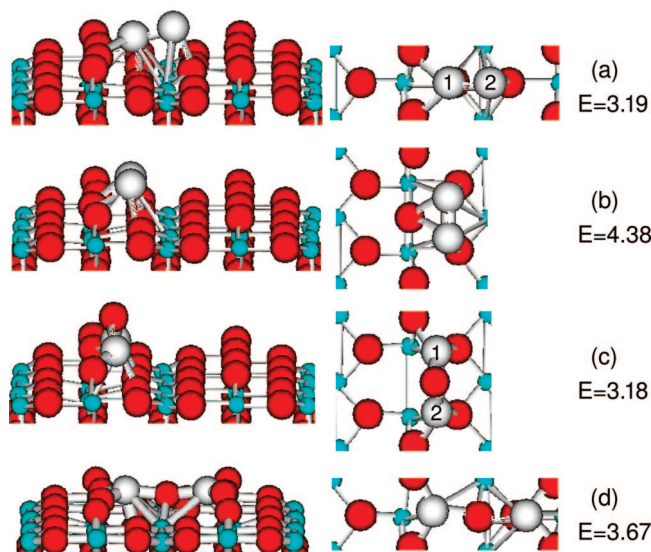
**Figure 1.** Ball and stick representation of Mo atoms adsorbed on the TiO<sub>2</sub>(110) surface at “upper hollow” (UH) sites. Mo, Ti, and O atoms are shown as big light grey, small green (medium grey), and big red (dark grey) balls, respectively. (a) Side view of a single Mo adatom in the  $2 \times 4$  surface supercell. **1b–d** are top views for two, three, and four Mo atoms per supercell, respectively.  $E$  is the energy in eV as defined in the beginning of section III. A unit cell of the TiO<sub>2</sub>(110) surface is indicated by the rectangle in the upper left corner of **1c**.

among the set of local minima that we have obtained. Let us note that most thin film heterostructures are metastable in a strict thermodynamic sense, because kinetic effects often dominate the growth process. Therefore, the global energy minimum structure is not necessarily the most relevant one, and various low-energy structures may play a role in the growth process. This is why we discuss several low-energy structures, rather than the lowest energy one only.

### III. Results and Discussion

Throughout the text, the energy  $E$  of a Mo<sub>*n*</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) structure is given relative to a reference energy  $E_0(n)$  for which we take the sum of the energy of the clean TiO<sub>2</sub>(110) surface plus  $n$  times the energy per atom of bulk body-centered cubic (bcc) molybdenum. For the latter, we have found  $-10.831$  eV corresponding to an optimized lattice constant of  $3.154$  Å, which agrees with the experimental value. When the energy  $E$  of an adsorbed Mo cluster is positive, the system could, in principle, gain energy if a large number of such clusters coalesced into one bulklike Mo structure.

In ref 10 we have shown that the most stable on-surface adsorption site of a single Mo atom on TiO<sub>2</sub>(110) is the upper hollow (UH) site, where the Mo adatom binds to two bridging (O1) and one in-plane (O2) oxygen atoms. The calculated equilibrium structure and energy of the UH adsorption site are shown in Figure 1, structure **1a**. It was also shown in ref 10 that a substitutional site, where the Mo atom substitutes a Ti1 atom which moves into an interstitial site, is more stable by about 1 eV than the UH site. However, the population of the substitutional site can be expected to be limited to a fraction of a monolayer because nearby substitutional sites have a strong repulsive interaction, as we have shown in the case of V/TiO<sub>2</sub>(110).<sup>14</sup> In order to reach the substitutional site after adsorption, the Mo atom has to overcome a diffusion barrier of 0.7 eV,<sup>10</sup> so its population is also limited by kinetic effects. Here we shall not consider the substitutional site any further but limit ourselves to cluster formation *on the surface*.



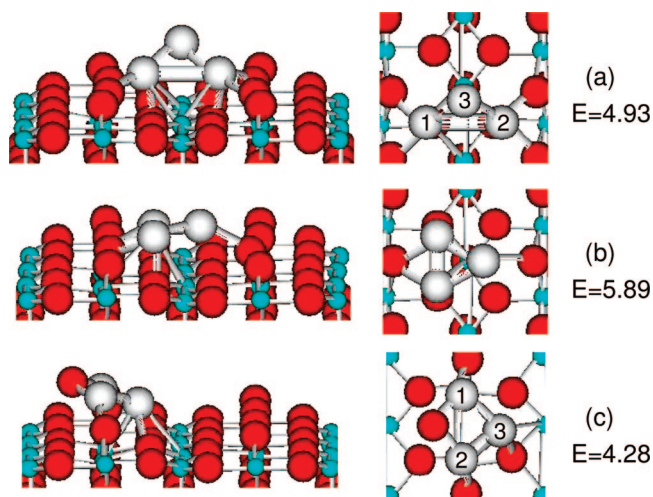
**Figure 2.** Most stable structures for two Mo atoms per  $2 \times 4$  surface supercell. Note that in **2c** an O1 atom is lifted above the Mo dimer and that in **2d** an O2 atom is lifted between the two Mo atoms.

Structures **1b–d** of Figure 1 show the optimized structures and energies for two to four Mo adatoms per  $2 \times 4$  surface cell adsorbed at different UH sites. The sites were chosen to be as far apart as possible for the given number of Mo atoms. As already discussed in ref. 10, the Mo adsorption at the UH site causes large displacements of near-neighbor substrate atoms. These displacements allow the Mo adatom to be surrounded by three surface oxygen atoms in a quite symmetrical MoO<sub>3</sub> configuration. A perfectly triangular structure would be most stable for a free MoO<sub>3</sub> molecule in an ionic model. The equilibrium geometry with its large substrate atom displacements thus indicates that the Mo–O bonding is very strong and that structures where the Mo atom is well surrounded by O atoms are particularly stable. This rule is confirmed by the high stability of the Ti1-substitutional site, where the Mo atom sits at the center of an oxygen octahedron.<sup>10</sup>

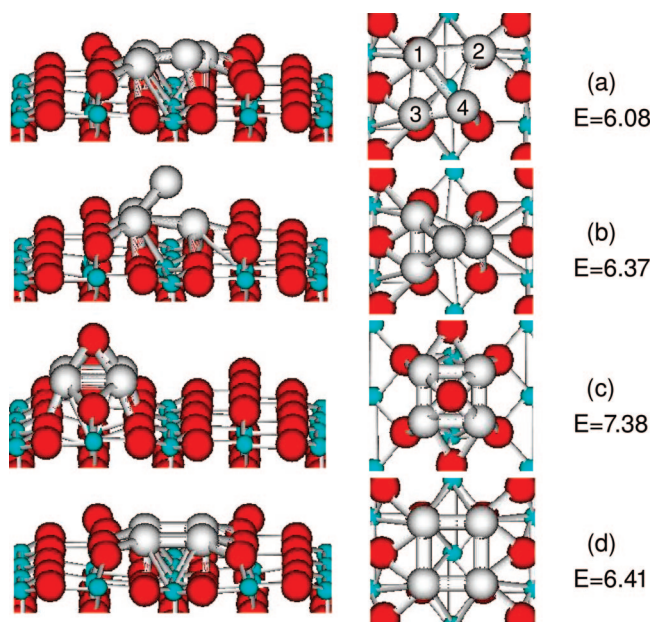
Large substrate atom displacements thus seem to be necessary for strong Mo–O bonding and high stability. On the other hand, the displacements give rise to considerable lattice strain around the adatom. This leads to a repulsive interaction between Mo atoms adsorbed at different close-by UH sites, as we shall show now. We consider the energy difference  $\Delta E(n) = E(\text{Mo}_n) - n \times E(\text{Mo}_1)$ , where  $E(\text{Mo}_n)$  denotes the energy of the structure with  $n$  Mo atoms in Figure 1.  $\Delta E(n)$  can be read off of Figure 6 as the vertical distance between the stars and the straight line. As  $\Delta E(n)$  is positive for  $n > 1$ , the interaction between adatoms is repulsive. Moreover,  $\Delta E(n)$  increases quickly with  $n$ , which means that the adsorption energy at the UH site decreases quickly with Mo coverage in the range from 0.05 to 0.25 monolayers. Note that one Mo atom in the  $2 \times 4$  surface cell corresponds to a coverage of 0.063 atomic layers of bcc Mo(001).

After having discussed the isolated Mo adatoms, we now come to the cluster results. Figures 2–5 show the most important equilibrium structures that we have obtained for two to five adsorbed Mo atoms per  $2 \times 4$  surface cell. The energies  $E$  (as defined above) are indicated on the figures in units of eV. In Table 1, energy, Mo charges, and Mo–Mo bond lengths are listed for selected clusters, namely, the most stable ones for each number of Mo atoms, as well as the second most stable dimers and trimers. The atomic charges on the Mo atoms were





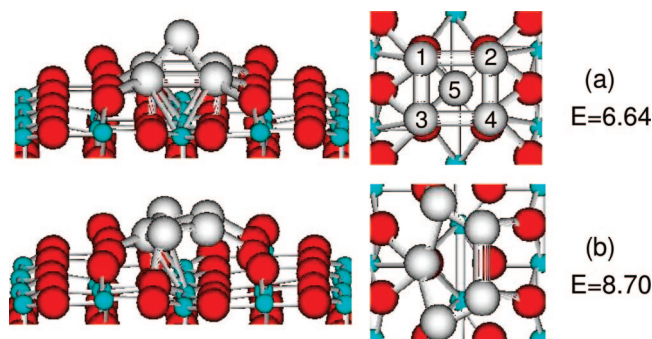
**Figure 3.** Most stable structures for three Mo atoms. The top views of **3a** and **3b** are centered on a Ti2 site, while the top view of **3c** is centered on an O1 site. The O atom originally located at this O1 site has, however, moved above the cluster, leaving an O1 vacancy under the Mo trimer.



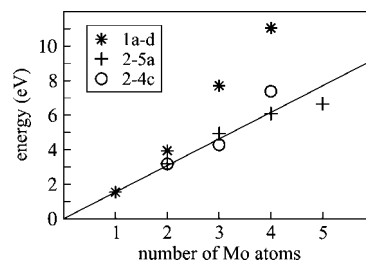
**Figure 4.** Most stable structures for four Mo atoms. The top views of **4a**, **4b**, **4d** are centered on a Ti2 site, but the top view of **4c** is centered on an O1 site. The O atom originally located at this O1 site has moved above the cluster, leaving an O1 vacancy under the Mo tetramer.

calculated using the Bader decomposition as implemented by Henkelman et al.<sup>16</sup> They are given in units of  $e > 0$ .

For the Mo dimers (Figure 2), we see by comparison between structures **2a** and **2b** that the dimer oriented perpendicular to the O1 rows (**2a**) is much more stable (by 1.2 eV) than the one oriented along the O1 rows (**2b**). The lower stability of dimer **2b** reflects a strong repulsion between Mo adatoms at nearest neighbor UH sites, which is evident from the energy difference  $E(\mathbf{2b}) - 2 \times E(\mathbf{1a}) = 1.3$  eV. In order to form a short Mo–Mo bond, the two Mo adatoms in structure **2b** need to weaken their Mo–O bonds, as can be seen from the fact that the Mo dimer is located much “higher” above the surface than a single Mo adatom (**1a**). No such repulsion takes place for the **2a** cluster, since in this case only one Mo atom occupies a UH site. Thus a short Mo–Mo bond can form while the Mo (atom 1) at the UH site can keep its strong Mo–O bonds. The dimers **2a** and



**Figure 5.** Most stable structures for five Mo atoms. The top view of panel a is centered on a Ti2 site and the top view of panel b is centered above the midpoint between two Ti2 sites.



**Figure 6.** Energy of Mo structures adsorbed on  $\text{TiO}_2(110)$  as a function of the number of Mo atoms per  $2 \times 4$  surface supercell. Stars represent isolated Mo adatoms at upper hollow sites (structures **1a–d**). The most stable  $\text{Mo}_n$  clusters without substrate oxygen lifting (**2a–5a**) are shown as plus symbols, and those with oxygen lifting (**2c–4c**) as circles. The straight line is a linear extrapolation of the single Mo adatom (**1a**) energy.

**2b** have an almost equal Mo–Mo bond length of 1.84 Å. This value is close to the theoretical bond length (1.82 Å) of a free  $\text{Mo}_2$  molecule.<sup>15</sup> For somewhat different initial atomic positions used in the structural relaxation runs, the two types of dimers (along the O1 row and perpendicular to it) converged to the structures **2c** and **2d**. In both cases, one substrate oxygen atom displays a very large displacement on the order of 1 Å. In structure **2d** an in-plane atom (O2) has moved between the two Mo atoms, whereas in structure **2c** the bridging atom (O1) that binds to both Mo atoms is “lifted” above the dimer. As a result of these substrate reconstructions, the Mo atoms in **2c,d** are surrounded much more symmetrically by oxygen ligands than in the simple, i.e. nonreconstructed, structures (**2a,b**). A symmetrical arrangement of oxygens around the Mo adatoms is energetically favorable from a point of view of ionic Mo–O bonding, as we have already mentioned above for the single Mo adatom. By comparing the energies of structures **2b** and **2c** it can be seen that “O-lifting” stabilizes the Mo dimer by 1.2 eV. Structures **2a** and **2c** have almost equal energy and are the most stable Mo dimers we have obtained. The two dimers are, however, very different. In structure **2c**, the Mo–Mo bond length is large (2.71 Å), and both Mo atoms are strongly oxidized with a charge of 1.52  $e$ , which is comparable to the 1.91  $e$  of the isolated Mo adatom (**1a**). In **2a** the Mo–Mo bond is very short (1.84 Å) and the Mo atoms are much less oxidized with an average Mo charge of only 0.86  $e$ . One can conclude that a Mo cluster can achieve high stability by forming either short metallic Mo–Mo bonds as in the case of **2a** or ionic Mo–O bonds as in the case of **2c**.

In Figure 3, the three most stable trimers are shown. In all cases, the three Mo atoms form triangles with bond lengths between 2.1 and 3.2 Å. Equilateral triangles would be expected for free trimers with isotropic metallic bonds. In both structures

**TABLE 1: Energies, Mo Bader Charges, and Mo–Mo Bond Lengths (up to 3.2 Å) of Selected Mo Clusters Including the Most Stable Ones**

atom	Mo Bader charges (+e)						
	<b>1a</b> <i>E</i> = 1.54 eV	<b>2a</b> <i>E</i> = 3.19 eV	<b>2c</b> <i>E</i> = 3.18 eV	<b>3a</b> <i>E</i> = 4.93 eV	<b>3c</b> <i>E</i> = 4.28 eV	<b>4a</b> <i>E</i> = 6.08 eV	<b>5a</b> <i>E</i> = 6.64 eV
1	1.91	1.18	1.52	1.24	1.16	0.90	1.04
2		0.54	1.52	1.24	1.14	1.04	1.04
3				−0.31	0.61	0.97	0.92
4						0.27	0.92
5							−0.48
average	1.91	0.86	1.52	0.72	0.97	0.80	0.69

bond	Mo–Mo bond lengths (Å)						
	<b>1a</b> <i>E</i> = 1.54 eV	<b>2a</b> <i>E</i> = 3.19 eV	<b>2c</b> <i>E</i> = 3.18 eV	<b>3a</b> <i>E</i> = 4.93 eV	<b>3c</b> <i>E</i> = 4.28 eV	<b>4a</b> <i>E</i> = 6.08 eV	<b>5a</b> <i>E</i> = 6.64 eV
1–2		1.84	2.71	3.15	2.76	2.50	2.82
1–3				2.16	2.26	2.53	2.45
2–3				2.16	2.12		
1–4						2.89	
2–4						2.51	2.45
3–4						2.08	2.82
(1...4)–5							2.44

**3a** and **3b**, the “base” of the triangle is formed by two Mo atoms adsorbed at UH sites (atoms 1 and 2 in Figure 3), while the third Mo (atom 3) is located in the central region between O1 rows and points slightly away from the surface. Despite these similarities, there is a large energy difference between the two structures. Trimer **3a** with its base perpendicular to the O1 rows is by almost 1 eV more stable than trimer **3b** with its base along the O1 row. This orientation dependence is similar to the one already seen for dimers, when comparing structures **2a** and **2b**. It can be explained by the repulsive interaction between Mo atoms at nearest neighbor UH adsorption sites. As in the case of dimers, we found that for certain initial positions in the structural optimization, the system converged to a geometry where one substrate O1 atom is lifted above the surface. This structure is shown in **3c** and it is clearly the most stable trimer structure that we have found. The high stability of this structure may again be attributed to the symmetrical arrangement of O atoms around the Mo cluster, which is favorable from an electrostatic point of view. In **3c** each Mo atom binds to two O atoms in a quite symmetrical way. The average Mo charge of **3c** is larger by 0.25 *e* than that of **3a**, so trimer **3c** is more oxidized, as expected from the fact that **3c** has more Mo–O bonds than **3a**.

The most stable configurations of four Mo atoms are shown in Figure 4. Assuming isotropic bonding, the most stable free four-atom cluster is a tetrahedron, since it maximizes the number of nearest neighbor bonds. Mo tetrahedra are indeed among the most stable adsorbed Mo structures. We have obtained two adsorption geometries for the Mo tetrahedron, the more stable of which is **4b**. The other one (not shown here) is rotated by 90° and has an energy of 6.64 eV. Another low-energy configuration is the square (**4d**). Its Mo–Mo bonding energy is expected to be smaller than that of the tetrahedron (**4b**), because a square has only four nearest neighbor Mo–Mo bonds, compared to six for a tetrahedron. However, the square cluster can interact more strongly with the substrate, since all four Mo atoms have direct bonds with substrate O atoms. It turns out that these two opposite effects on energy almost balance such that structures **4b** and **4d** have nearly equal energy. Given this near-degeneracy, it is not surprising that the system finds an intermediate structure between **4b** and **4d** that is even more

stable. Structure **4a** can be regarded as a compromise between **4b** and **4d** and it is indeed stabilized by 0.3 eV. For any choice of initial positions of four adsorbed Mo atoms that we tried, the structural optimization did not converged to some O-lifted structure. This is in contrast to the dimer and trimer case. By choosing initial positions with an O1 atom lifted above a square-shaped Mo cluster, the equilibrium structure **4c** was obtained. Its energy is lower by 2.7 eV than that of the corresponding structure without O-lifting (not shown) in which the O atom is located at its lattice site (O1) below the Mo square. So lifting a substrate O1 atom above the Mo cluster can lead to a substantial stabilization of the system, as in the case of dimers and trimers. However, structure **4c** is considerably less stable (by 1.3 eV) than the most stable cluster **4a** without O-lifting. These results indicate that for clusters of four atoms or more, the O-lifting mechanism will not take place and the cluster growth proceeds in a normal way, that is, without changing the atomic structure of the TiO<sub>2</sub> surface.

Figure 5 shows the two most stable configurations for five Mo atoms. The lowest energy planar structure is **5b**, but it is considerably less stable (by over 2 eV) than the nearly square-based pyramid (**5a**). The high stability of the latter can be understood by the fact that the pyramid (**5a**) has both a strong cluster–surface interaction and a very high number of nearest neighbor Mo–Mo bonds, namely, eight, which is close to the maximum value of nine for a triangular bipyramid. The pyramid (**5a**) has approximately bcc coordination, i.e., the same as bulk Mo metal. There is experimental evidence<sup>6</sup> that Mo grows epitaxially on TiO<sub>2</sub>(110) as Mo bcc(001)/rutile(110). The pyramid (**5a**) has precisely this epitaxial relation, so it can be identified as the nucleus of epitaxial growth of bcc Mo on TiO<sub>2</sub>(110).

We now discuss some trends that can be seen for the Mo–Mo bond lengths and the Mo charges as given in Table 1. When going from the dimer to the pentamer, the Mo–Mo bond lengths increase: the shortest bond in each cluster goes from 1.84 Å for the **2a** dimer, over about 2.1 Å for the trimer and tetramers to 2.44 Å for the pentamer. This trend is expected and the values lie between the theoretical bond length of the free Mo dimer (1.82 Å)<sup>15</sup> and the nearest neighbor distance in bulk Mo (2.73 Å). The average Mo charge decreases for increasing cluster size.

When looking at the most stable clusters without O-lifting (**2a–5a**), the variation from the dimer to the pentamer is, however, very small ( $-0.15 e$ ) and not always decreasing. So from this Bader charge analysis, the oxidation of the “simple” Mo clusters (**2a–5a**) is comparable. Large Mo charges, i.e., high oxidation states, are only found for the single Mo adatom (**1a**,  $1.91 e$ ) and the O-lifted dimer (**2c**,  $1.52 e$ ). All other clusters in Table 1 have average Mo charges between 0.7 and 1.0  $e$ . Note that the Mo monomer has no Mo–Mo bond and dimer **2c** has only one *long* Mo–Mo bond ( $2.7 \text{ \AA}$ ), while all other clusters have one or several much shorter Mo–Mo bonds. So the drop of the Mo charge from the highly oxidized single Mo adatom to the weakly oxidized clusters is directly related to the formation of short Mo–Mo bonds. Within a cluster, the Bader charges vary strongly between the different Mo atoms. The more oxygen bonds a Mo atom forms, the more positive is its charge, as is expected from the highly ionic character of Mo–O bonding.

A comparison of the cluster energies is provided in Figure 6. The stars represent the energy of  $n$  isolated Mo adatoms in the  $2 \times 4$  surface cell (structures **1a–d**). These points lie well above the straight line, which is  $n$  times the energy of a single Mo adatom. This comparison shows that Mo adatoms have a repulsive interaction energy that increases quickly with coverage. The most stable clusters with (**2c–4c**) and without (**2a–5a**) substrate O-lifting are shown as circles and plus symbols, respectively. For any number of Mo atoms, both cluster types are considerably more stable than the isolated Mo adatoms (**1b–d**). This means that cluster formation is energetically favorable for Mo coverages above two atoms per  $2 \times 4$  cell, or about 0.1 monolayers of Mo(001). Comparing “simple” clusters (**2a–5a**) and O-lifted clusters (**2c–4c**), it can be seen that the O-lifted clusters are as stable or slightly more stable for two and three Mo atoms but that for four atoms the “simple” cluster is definitely more stable. This means that strong substrate reconstructions must be expected in the very beginning of the cluster growth during dimer and trimers formation, but these reconstructions are likely to stop when the cluster size exceeds three atoms. Furthermore, for  $n = 2–4$  Mo atoms, the energy of the most stable cluster is very close to  $n$  times the energy of the single Mo adatom (straight line). This means that for a coverage up to one atom per  $2 \times 4$  cell [or 0.063 monolayer of Mo(001)], formation of two to four atom clusters cannot lead to a significant energy gain as compared to a homogeneous film of monomers at UH sites. The free energy gain at finite temperatures is even smaller, since cluster formation decreases the entropy. Thus, the present results indicate that clusters of up to four Mo atoms are thermodynamically unstable for very low coverage ( $<0.06$  monolayers). In contrast, the energy of the most stable five-atom cluster (**5a**) lies significantly ( $1.1 eV$ ) below the straight line. Disregarding adatom diffusion into the substrate,<sup>10</sup> we can conclude that in the low-coverage limit, the critical size for the formation of thermodynamically stable, adsorbed Mo clusters is five atoms.

#### IV. Conclusions

We have reported a systematic first-principles study on the cluster formation of adsorbed molybdenum on a  $\text{TiO}_2(110)$  substrate for clusters containing up to five atoms. Single Mo adatoms at the most stable (upper hollow) adsorption site are strongly oxidized. Two such Mo adatoms interact repulsively. The oxidation state of the Mo adatoms is considerably lowered as soon as the first short Mo–Mo bond is formed. Most stable clusters have simple shapes, such as triangle, square, tetrahedron, and square-based pyramid, which can be understood from close-packing arguments for metallic bonding. The adsorption position and orientation are more complex issues, but the general trend is that the most stable structures are those that maximize the number of Mo–O bonds. In some cases a substrate oxygen atom is “lifted” from the substrate such that the Mo cluster is surrounded more symmetrically by O atoms than it would be without O-lifting. These kinds of structures are among the most stable ones for two and three Mo atoms, but not for bigger clusters. Disregarding adatom diffusion into the substrate, cluster formation from isolated Mo adatoms is energetically favorable for Mo coverages above about 0.1 monolayers. This holds for any cluster size. For even lower coverages, however, there is a minimum size for thermodynamically stable clusters, which is five atoms. The stable five-atom cluster, a square-based pyramid, is the nucleus of epitaxial Mo bcc(001) growth on  $\text{TiO}_2(110)$ .

**Acknowledgment.** I thank S. Bourgeois, B. Domenichini, and M. Petukhov for fruitful discussions and their comments on the manuscript.

#### References and Notes

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (2) Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.
- (3) Santra, A. K.; Goodman, D. W. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*–R31.
- (4) Zhou, J.; Ma, S.; Kang, Y. C.; Chen, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11633.
- (5) Domenichini, B.; Blondeau-Patissier, V.; Casanove, M. J.; Lian, G. D.; Bourgeois, S. *J. Cryst. Growth* **2004**, *263*, 256.
- (6) Domenichini, B.; Krüger, P.; Brevet, A.; Bourgeois, S.; Li, Z.; Möller, P. J. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *244*, 403.
- (7) Domenichini, B.; Rizzi, G. A.; Krüger, P.; DellaNegra, M.; Li, Z.; Petukhov, M.; Granozzi, G.; Möller, P. J.; Bourgeois, S. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 245433.
- (8) Berkó, A.; Magonu, A.; Szóko, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 4562.
- (9) Petukhov, M.; Rizzi, G. A.; Domenichini, B.; Granozzi, G.; Bourgeois, S. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3881.
- (10) Asaduzzaman, A. Md.; Krüger, P. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 115412.
- (11) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558. (a) Kresse, G.; Hafner, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15. (b) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- (12) Kresse, G.; Hafner, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, 8245.
- (13) Asaduzzaman, A. Md.; Krüger, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19616.
- (14) Asaduzzaman, A. Md.; Krüger, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4622.
- (15) Seonbok, Lee; Bylander, D. M.; Kleinman, L. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 10035.
- (16) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jonsson, H. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 254. (<http://theory.cm.utexas.edu/vtstools/bader/>).

## A.5 Publication V

Defect States at the TiO<sub>2</sub>(110) Surface Probed by Resonant Photoelectron Diffraction,

P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, A. M. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini, and A. Morgante,

Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 055501.



## Defect States at the $\text{TiO}_2(110)$ Surface Probed by Resonant Photoelectron Diffraction

P. Krüger,<sup>1</sup> S. Bourgeois,<sup>1</sup> B. Domenichini,<sup>1</sup> H. Magnan,<sup>2</sup> D. Chandesris,<sup>3</sup> P. Le Fèvre,<sup>3</sup> A. M. Flank,<sup>3</sup> J. Jupille,<sup>4</sup> L. Floreano,<sup>5</sup> A. Cossaro,<sup>5</sup> A. Verdini,<sup>5</sup> and A. Morgante<sup>5,6</sup>

<sup>1</sup>*Institut Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France*

<sup>2</sup>*Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>3</sup>*Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, France*

<sup>4</sup>*Institut des NanoSciences de Paris, CNRS, Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France*

<sup>5</sup>*Laboratorio Nazionale TASC-INFN, Elettra Synchrotron Light Source, 34012 Basovizza-Trieste, Italy*

<sup>6</sup>*Dipartimento di Fisica, Università di Trieste, Via Valerio 2, 34127 Trieste, Italy*

(Received 30 May 2006; revised manuscript received 2 November 2007; published 4 February 2008)

The charge distribution of the defect states at the reduced  $\text{TiO}_2(110)$  surface is studied via a new method, the resonant photoelectron diffraction. The diffraction pattern from the defect state, excited at the Ti-2*p*-3*d* resonance, is analyzed in the forward scattering approach and on the basis of multiple scattering calculations. The defect charge is found to be shared by several surface and subsurface Ti sites with the dominant contribution on a specific subsurface site in agreement with density functional theory calculations.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.055501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.055501)

PACS numbers: 68.35.Dv, 61.05.js

Defects play an important role in many chemical reactions at surfaces. The understanding of their structural and electronic properties is a major issue of surface chemistry. The rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface is often considered as a model system for oxide surfaces and has been the subject of extensive studies [1]. Under standard preparation conditions for the  $(1 \times 1)$  surface the major defect type in the near surface region is oxygen vacancies at the bridging (O1) site (“V” in Fig. 1) [1]. Each oxygen vacancy gives rise to two excess electrons and the appearance of new electronic states in the  $\text{TiO}_2$  band gap at about 2 eV above the valence band maximum. These defect states are mainly of Ti-3*d* character as was shown by resonant photoemission experiments [2,3]. However, the distribution of the excess charge, the knowledge of which is crucial in modeling the  $\text{TiO}_2(110)$  surface and its chemical and photochemical behavior, remains an open issue. First-principles studies devoted to the question are strongly conflicting since their conclusions depend on the approximation used for the exchange and correlation (XC) potential. Pure density functional theory (DFT) approaches generally describe the defect state as delocalized over several Ti sites in the surface and subsurface layer [4,5]. In contrast, calculations based on either Hartree-Fock or hybrid XC-functional approaches predict that all defect charge is found in the surface layer, the two excess electrons being localized on two specific surface Ti sites [6,7]. On the experimental side, there is some evidence that the excess electrons are unpaired and localized [8]. There is, however, no *experimental* answer to the question on *which* Ti sites the excess electrons are localized and this is because there has been, to date, no suggestion of any relevant experimental approach to unravel charge localization.

In this Letter, the distribution of excess electrons over the 3*d* orbitals of the surface and subsurface Ti atoms is

directly probed by means of a novel technique, the resonant photoelectron diffraction (PED). The photoelectron diffraction is recorded for photoelectrons from the Ti-3*d* defect state which are resonantly excited at the Ti-2*p*-3*d* resonance. At this resonance, the defect state photoemission is strongly enhanced [3], which was crucial for obtaining a sufficient signal-to-noise ratio in PED. The experimental data are analyzed both in the forward scattering approach and through multiple scattering calculations.

The experiments were performed at the ALOISA beam line [9] of the Elettra Synchrotron Light Source in Trieste, Italy. The  $\text{TiO}_2(110)$  single crystal was cleaned by 1 keV  $\text{Ar}^+$  bombardment and annealed for 45 min at 870 K under ultrahigh vacuum. This standard protocol produces flat  $(1 \times 1)$ -terminated surfaces with a bridging oxygen vacancy concentration of a few percent [10]. The PED from the defect states was recorded for a photon energy at the maximum of the  $L_2$ -edge resonance (462 eV). The x-ray beam was impinging in grazing incidence and the light

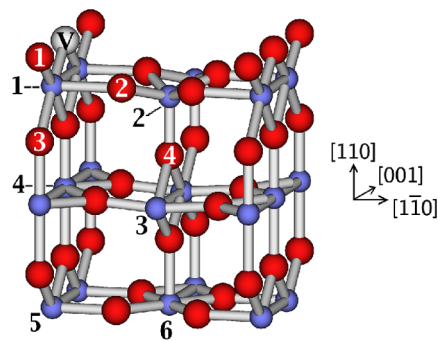


FIG. 1 (color online). Ball and stick model of the  $\text{TiO}_2(110)$  surface. Big red (small blue) balls are O (Ti) atoms. V indicates a bridging oxygen (O1) vacancy.

polarization was normal to the surface. The angle resolved photoemission intensity  $I(\theta, \phi)$  was measured for polar angles  $\theta$  up to  $80^\circ$  and for azimuthal angles  $\phi$  over a range of  $150^\circ$  including the two symmetry directions  $[001]$  and  $[1\bar{1}0]$ . The data were symmetrically repeated according to the  $C_{2v}$  point symmetry of the  $\text{TiO}_2(110)$  surface. We consider the azimuthal anisotropy function  $\chi(\theta, \phi) = [I(\theta, \phi)/I_0(\theta)] - 1$  where  $I_0(\theta)$  is the average of  $I(\theta, \phi)$  over  $\phi \in (0, 360)$ . A plot of  $\chi$  over  $(\theta, \phi)$  will be called a ‘‘PED pattern’’ in the following.

As a reference, we have first measured the nonresonant PED from the  $\text{Ti-}2p_{3/2}$  core level taken with a photon energy of 920 eV so that the kinetic energy of the photoelectrons was nearly the same (460 eV) as in the case of the resonant PED from the defect state. The two PED patterns are shown in Fig. 2. Since PED probes the local environment around the emitting Ti atoms, the strong difference between the two patterns immediately indicates that the defect charge is not uniformly distributed over all Ti sites (as is the  $\text{Ti-}2p$  charge). Indeed, the analysis of the PED is shown hereafter to provide quantitative information about the defect charge distribution.

The positions of all major diffraction peaks (bright spots) in Fig. 2 agree well with interatomic directions from Ti sites, as it can be expected from a forward scattering picture. This is shown in the lower panels of Fig. 2, where we have marked near-neighbor interatomic direc-

tions from surface and subsurface Ti atoms. The angles were calculated using the recent structural data in Ref. [11]. The good agreement for all bright spots of the  $\text{Ti-}2p$  pattern, between peak positions and interatomic directions ( $<5^\circ$ ), validates the forward scattering picture for the kinetic energy of 460 eV used here. For the defect state PED, the peak positions nicely match the interatomic directions  $\text{Ti1-O1}$ ,  $\text{Ti3-Ti2}$ , and/or  $\text{Ti4-Ti1}$ , as well as  $\text{Ti3-O2}$ . The spots close to the  $\text{Ti2-O2}$  and  $\text{Ti2-O1}$  directions are very diffuse and so their assignments are tentative. Note that without a strong surface relaxation involving the  $\text{Ti2}$  and  $\text{O2}$  atoms [12], the  $\text{Ti2-O2}$  direction would be parallel to the surface and could not be observed.

From these assignments, qualitative conclusions can be drawn about the defect state charge distribution. The observation of a scattering peak  $\text{Ti}(n)\text{-}X$  implies the existence of photoemission from atom  $\text{Ti}(n)$ . For the defect state PED this means that atom  $\text{Ti}(n)$  must carry some defect state charge. The observation of peaks  $\text{Ti1-O1}$ ,  $\text{Ti2-O1}$ ,  $\text{Ti2-O2}$ , and  $\text{Ti3-O2}$  then shows that substantial fractions of the total defect state charge are located on sites  $\text{Ti1}$ ,  $\text{Ti2}$ , and  $\text{Ti3}$ . The absence of the  $\text{Ti4-O2}$  peak in the defect state PED compared to its brightness in the  $\text{Ti-}2p$  PED suggests that the amount of defect charge on site  $\text{Ti4}$  is negligible.

In order to quantitatively analyze the experimental data, multiple scattering calculations were performed using the PED program package MSCD [13]. The  $\text{TiO}_2(110)$  surface was modeled with a semielliptical cluster containing 178 atoms and one  $\text{O1}$  vacancy at the center of the surface layer. Again the structural data of Ref. [11] were used. The multiple scattering series summed up to the fifth order was found sufficiently converged by comparison with eighth order calculations. The dipole matrix elements and the phase shifts were obtained from a self-consistent band structure calculation of bulk  $\text{TiO}_2$  using the linear muffin-tin orbital (LMTO) method [14]. Since currently no computational methods are available for PED that can take account of the resonant photoemission (RP) process, we have approximated it by calculating the direct photoemission (DP) from localized  $\text{Ti-}3d$  orbitals and averaged over all magnetic quantum numbers  $m_l$ . This approximation can be expected to be a very good one for two reasons. First, the emitted waves in DP and RP are the same, except for a possible, small difference of the angular momenta [15]. Second, at high kinetic energy, the PED pattern is known to be dominated by scattering effects and the angular momentum character of the emitted wave is of minor importance, as we have also checked by test calculations.

We have calculated the PED for emission from the six inequivalent Ti sites on the first three  $\text{TiO}$  layers, labeled  $\text{Ti}(1)\text{-Ti}(6)$  (see Fig. 1). Among the different  $\text{Ti}(n)$  sites in the cluster, the emitter was taken to be the one closest to the  $\text{O1}$  vacancy. The calculated PED patterns are shown in Fig. 3. For the emitters  $\text{Ti1}$  and  $\text{Ti2}$ , the brightest spots are found at near-neighbor directions ( $\text{Ti1-O1}$  and  $\text{Ti2-O1}$ ,  $\text{Ti2-}$

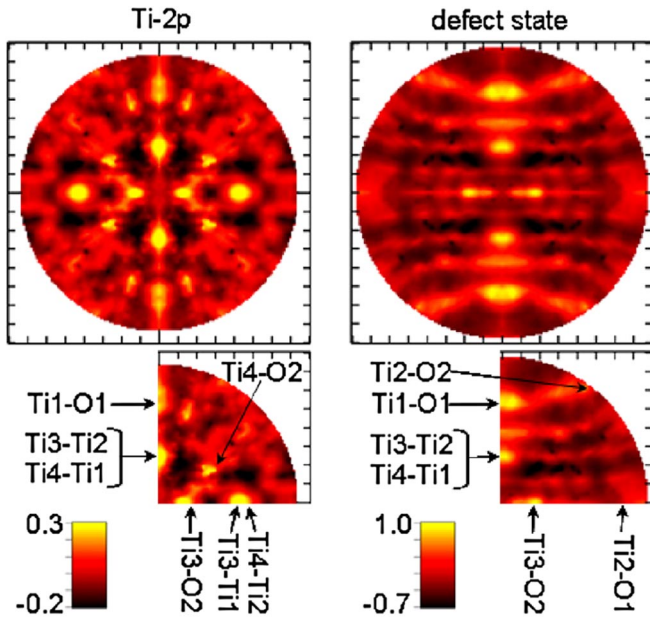


FIG. 2 (color online). Experimental photoelectron diffraction (PED) patterns  $\chi(\theta, \phi)$ . Left: Standard PED from the  $\text{Ti-}2p_{3/2}$  core level. Right: Resonant PED from the defect state. The projection is linear in  $\theta$  with the surface normal ( $\theta = 0$ ) in the center. Ticks are drawn at every  $10^\circ$ .  $\phi = 0$  ( $\phi = 90$ ) is found at 3 o’clock (12 o’clock) and corresponds to the  $[1\bar{1}0]$  ( $[001]$ ) direction.



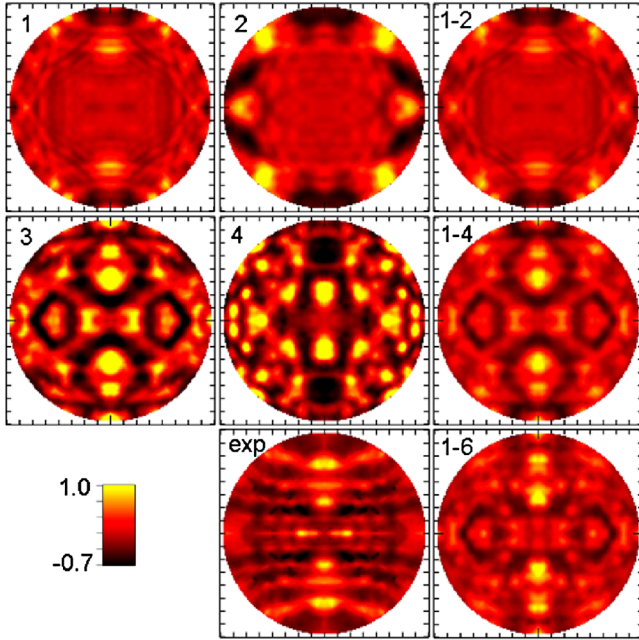


FIG. 3 (color online). Calculated photoelectron diffraction patterns from the defect level along with the experimental one (“exp”). Pattern “ $n$ ” ( $n = 1, \dots, 4$ ) corresponds to emission from atom Ti( $n$ ) alone. Pattern “1- $n$ ” corresponds to a weighted sum over the emission intensities of Ti(1) to Ti( $n$ ), with relative weights as given in Table I and obtained through  $R$ -factor minimization.

O2, respectively, see Fig. 2) in agreement with the forward scattering approach. The calculated patterns from the subsurface emitters, Ti3 and Ti4, are much more complex and go beyond the forward scattering picture. The peak assignments in Fig. 2 for Ti3 and Ti4 are nevertheless essentially confirmed.

In order to determine the defect state charge distribution, a theoretical anisotropy function  $\chi_t$  has been fitted to the experimental one  $\chi_e$ . For the theoretical photoemission intensity  $I_t$ , a weighted sum over several Ti sites has been taken:  $I_t = \sum_n w_n I_n$ , where  $I_n$  is the photoemission intensity for the single emitter Ti( $n$ ) and  $w_n$  is its relative weight. The  $w_n$  were determined by minimizing the following reliability ( $R$ ) factor:  $R = \int (\chi_e -$

TABLE I. Results of  $R$ -factor analysis for the defect state PED pattern.  $R_n$  is the  $R$  factor for emission from site Ti( $n$ ) alone. Model 1- $n$  means that atoms Ti1,  $\dots$ , Ti( $n$ ) were included in the  $R$ -factor minimization.

Site	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4	Ti5	Ti6	
$R_n$	0.789	0.855	0.644	1.017	0.758	0.781	
Model	Relative weights $w_n$						$R$
1-2	0.75	0.25					0.774
1-4	0.14	0.20	0.65	0.01			0.552
1-6	0.08	0.11	0.34	0.00	0.27	0.20	0.477

$\chi_t)^2 d\Omega / \int (\chi_e^2 + \chi_t^2) d\Omega$ , where  $\Omega = (\theta, \phi)$  is the solid angle and the  $\theta$  integration was done from  $0^\circ$  to  $78^\circ$ . The results of the  $R$ -factor analysis are shown in Table I. Let us first note that the strong inhomogeneity of the weight distributions  $\{w_n\}$  in Table I is highly significant. Equal weight for all six Ti sites would lead to  $R = 0.586$ , which is much larger than the minimum value  $R = 0.477$ . This is in contrast to the Ti-2 $p$  PED, for which much more homogeneous weights (between 0.10 and 0.26) were found with the same computational method. In that case, the minimum  $R$  factor (0.572) is not significantly lower than the  $R$  value (0.586) obtained for equal weight on all six Ti atoms.

The contributions of the different Ti atoms to the PED pattern are now considered through the  $R$ -factor minimization (Table I). When only the surface layer sites Ti1 and Ti2 (model 1-2) are included in the  $R$ -factor minimization, a high  $R$  value of 0.774 is obtained. By accounting for the second layer sites Ti3 and Ti4 (model 1-4), the  $R$  factor goes down very significantly by 0.222. More can be said by looking at the  $R$  values obtained for single Ti emitters from Ti1 to Ti6 (line  $R_n$  in Table I). The smallest (largest) value is obtained for Ti3 (Ti4) indicating that Ti3 (Ti4) carries the most (least) defect charge. Indeed in model 1-4, two-thirds of the weight are found on the Ti3 atom, while the contribution of Ti4 is negligible. Adding the third layer sites (model 1-6) reduces the  $R$  factor by another 0.075, but this decrease is much less significant than that observed from model 1-2 to model 1-4. While the weight on the third layer atoms is rather high, the dominant contribution still comes from the Ti3 atoms.

We now turn to the PED patterns shown in Fig. 3, right-hand panels, which were calculated for the models 1- $n$  with the best-fit weights as given in Table I. The pattern 1-2 can roughly reproduce the experimental anisotropy in the region  $\theta > 50^\circ$ , but it completely lacks the strong anisotropy observed in the central region ( $\theta < 50^\circ$ ). This result immediately shows that a substantial part of the defect charge is located on subsurface layers. The patterns 1-4 and 1-6 both give satisfactory agreement with the experimental data. From a visual comparison, the quality of the fit is comparable for the two models, which is in line with the fact that the difference of the corresponding  $R$  values is small. This means that the large weights of Ti5 and Ti6, obtained from the  $R$ -factor minimization in model 1-6, are not very significant and might well be overestimated.

Bridging oxygen vacancies have been identified as a major defect type of the reduced TiO<sub>2</sub>(110) surface in numerous scanning tunneling microscopy studies [1]. The role played by Ti interstitials is less clear. To shed some light on this issue, we have calculated the PED patterns from Ti interstitial sites closest to the surface, that is at the empty oxygen octahedra between the first and second TiO layer. There are two inequivalent sites: one (A) is at the midpoint between Ti1 and Ti3 and the other one (B) between Ti2 and Ti4. The calculated PED patterns

for these emitters (not shown) are very different from the experimental defect state PED pattern and give very high  $R$  factors (0.944 for A and 1.001 for B). It is known from first-principles calculations that Ti interstitial atoms, if present, contribute substantially to the defect state [17]. Therefore our results provide evidence that Ti interstitial atoms are the minority defect type at the reduced  $\text{TiO}_2(110)$  surface.

The above analysis leads to the following conclusions. The defect charge is distributed over several surface and subsurface lattice Ti sites. By far most of the charge is found on subsurface sites, with a maximum on the second layer site Ti3. The charge on the other second layer site (Ti4) is completely negligible. The surface layer sites, Ti1 and Ti2, carry a small, but non-negligible amount of charge. Note that the forward scattering analysis has led to qualitatively the same conclusions.

These findings agree well with DFT calculations, which predict a delocalization of the defect charge over several surface and subsurface Ti sites. According to Lindan *et al.* [4] the dominant contributions are located on Ti1 and Ti3 sites. However, our results are at odds with a more recent first-principles study by Di Valentin *et al.* [7] who used the B3LYP hybrid XC functional. These calculations predict that one of the two excess electrons is localized on a Ti1 site and the other one on a Ti2 site. The PED pattern calculated for such a defect charge distribution is very similar to 1–2 in Fig. 3. It can be discarded since it badly fits experiment and corresponds to a poor  $R$  value of 0.787. Our experimental findings thus seem to contradict the theoretical results obtained within the B3LYP scheme, which is often found to provide a more accurate description of the electronic structure of oxides than DFT. One may speculate about the reasons for this apparent contradiction. The B3LYP calculations possibly give the correct ground state of the system, but the DFT picture describes better the electronic structure at room temperature, at which our experiments were carried out. This idea is based on the observation that some early transition metal oxides (e.g.,  $\text{VO}_2$ ) exhibit a phase transition between a low symmetry insulating (i.e., electron localized) phase at low temperature and a high symmetry metallic phase at high temperature. The B3LYP ground state of reduced  $\text{TiO}_2(110)$  involves symmetry-breaking structural distortions which are a necessary condition for the localization of the defect charge on the sites Ti1 and Ti2 [7]. This implies that in a symmetry-restored high temperature phase the defect charge would be delocalized as predicted by DFT and as we have found here.

In summary we have shown that the defect charge of reduced  $\text{TiO}_2(110)$  surfaces is shared by several surface and subsurface Ti sites in qualitative agreement with DFT calculations. The defect charge distribution is highly inhomogeneous with a dominant contribution on the subsurface site Ti3 and a negligible contribution on the subsurface site Ti4. More generally we have shown that the novel resonant photoelectron diffraction technique provides site and element specific information on the valence electronic structure of surfaces.

- 
- [1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).
  - [2] Z. Zhang, S.-P. Jeng, and V.E. Henrich, Phys. Rev. B **43**, 12 004 (1991).
  - [3] P. Le Fèvre *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 155421 (2004).
  - [4] P.J.D. Lindan, N.M. Harrison, M.J. Gillan, and J.A. White, Phys. Rev. B **55**, 15 919 (1997).
  - [5] A.T. Paxton and L. Thien-Nga, Phys. Rev. B **57**, 1579 (1998).
  - [6] T. Bredow and G. Pacchioni, Chem. Phys. Lett. **355**, 417 (2002).
  - [7] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, Phys. Rev. Lett. **97**, 166803 (2006).
  - [8] E. Serwicka, M.W. Schlierkamp, and R.N. Schindler, Z. Naturforsch. **36a**, 226 (1981).
  - [9] L. Floreano *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **70**, 3855 (1999).
  - [10] M. Li *et al.*, Surf. Sci. **437**, 173 (1999).
  - [11] R. Lindsay *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 246102 (2005).
  - [12] The displacement along [110] of Ti2 relative to O2 is  $-0.46 \pm 0.11 \text{ \AA}$  according to Ref. [11].
  - [13] Yufeng Chen and Michel A. Van Hove (private communication).
  - [14] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
  - [15] The RP is an x-ray absorption  $2p^63d^1 + \hbar\omega \rightarrow 2p^53d^2$  followed by the Auger-like decay  $2p^53d^2 \rightarrow 2p^63d^0 + \epsilon_A l_A$ , where  $\epsilon_A l_A$  denotes an outgoing electron wave of energy  $\epsilon_A$  and angular momentum  $l_A$ . The final state of the RP has the same electronic configuration as the DP  $2p^63d^1 + \hbar\omega \rightarrow 2p^63d^0 + \epsilon_D l_D$ , where, at resonance,  $\epsilon_A = \epsilon_D$ , but, in general,  $l_A \neq l_D$ . In the present case, the possible  $l$  values are  $l_D = 1, 3$  and  $l_A = 1, 3, 5$ , but in both processes the  $l = 3$  channel strongly dominates. For the DP, this is due to the high energy behavior of the dipole matrix elements, and for Auger emission it was shown in [16].
  - [16] D.K. Saldin, G.R. Harp, and B.P. Tonner, Phys. Rev. B **45**, 9629 (1992).
  - [17] E. Cho *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 193202 (2006).

## A.6 Publication VI

X-ray absorption spectra at the Ca  $L_{2,3}$  edge calculated within multichannel multiple scattering theory,

P. Krüger and C. R. Natoli,

Phys. Rev. B **70** (2004) 245120.

# X-ray absorption spectra at the Ca $L_{2,3}$ edge calculated within multichannel multiple scattering theory

Peter Krüger\*

*LRRS, UMR 5613 Université de Bourgogne, CNRS, Boite Postale, 47870, 21078 Dijon, France*

Calogero R. Natoli

*INFN Laboratori Nazionali di Frascati, Casella Postale 13, I-00044 Frascati, Italy*

(Received 9 July 2004; published 23 December 2004)

We report a theoretical method for x-ray absorption spectroscopy (XAS) in condensed matter which is based on the multichannel multiple scattering theory of Natoli *et al.* and the eigen-channel  $R$ -matrix method. While the highly flexible real-space multiple scattering (RSMS) method guarantees a precise description of the single-electron part of the problem, multiplet-like electron correlation effects between the photoelectron and localized electrons can be taken account for in a configuration interaction scheme. For the case where correlation effects are limited to the absorber atom, a technique for the solution of the equations is devised, which requires only little more computation time than the normal RSMS method for XAS. The method is described and an application to XAS at the Ca  $L_{2,3}$  edge in bulk Ca, CaO, and CaF<sub>2</sub> is presented.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.245120

PACS number(s): 71.15.Qe, 78.70.Dm

## I. INTRODUCTION

Multiple scattering (MS) theory provides an accurate and flexible scheme for the calculation of unoccupied electronic states which are probed by various synchrotron experiments such as x-ray absorption spectroscopy and resonant elastic and in-elastic x-ray scattering. The standard theory relies on the single-particle picture, that is, it neglects electron correlation effects. This is a great shortcoming, since core-level x-ray spectra are often strongly modified by electron correlation, in particular by the Coulomb and exchange interaction of the valence electrons with the core hole. In transition metal and rare earth systems, this interaction can give rise to pronounced atomic multiplet and satellite structures in the spectra, which can only be accounted for through many-electron calculations. A generalization of MS theory to many-electron wave functions was developed by Natoli *et al.*<sup>1</sup> and is known as the “multichannel” MS theory. Probably the most difficult part of this approach is the calculation of the interchannel potential. Here, we propose a reformulation of the theory, where the latter problem is completely avoided. Instead, the multichannel  $T$  matrix is calculated variationally using the eigen-channel  $R$ -matrix method.<sup>2–6</sup> While  $R$ -matrix methods are well known in atomic spectroscopy, they have, to our knowledge, never been used for condensed matter problems. Michiels *et al.*<sup>7</sup> presented a calculation of electron energy loss from NiO using an  $R$ -matrix method. They used, however, an atomic model where all solid state effects were described phenomenologically using a crystal field and a reduced Coulomb interaction.

Here, we present a formalism for x-ray absorption in condensed matter, based on the multichannel MS theory and the eigenchannel  $R$ -matrix method. It allows to take account for local electron correlation effects in a multichannel, that is, configuration interaction scheme. At present, the type of correlations that can be handled on this level are limited to those between one electron in a delocalized state and a finite num-

ber of electrons/holes in (sufficiently) localized orbitals. Sufficiently localized means that the wave function is negligible small beyond the atomic radius. This applies exactly to inner-core shells and well to the  $4f$  shell in rare earths. Extensions of the method to include correlation effects between several delocalized electrons are under way.

In this paper, we present the formalism and report results on the Ca  $L_{2,3}$ -edge absorption of different Ca compounds. The Ca  $L_{2,3}$  edge is an interesting test case for the method, because the  $L_2$  and  $L_3$  absorption channels are strongly coupled through the photoelectron–core-hole Coulomb interaction. This leads to a branching ratio of about 1:1, far from the statistical ratio (2:1) which is obtained in single-particle theory. From a point of view of atomic multiplet theory,<sup>8–10</sup> the nonstatistical branching ratio is easily understood as a case of strong intermediate coupling in the  $(2p^53d^1)$  final state. The multipole and exchange part of the  $2p$ - $3d$  Coulomb interaction (Slater integrals  $F^k$ ,  $G^k$  with  $k > 0$ ) is of comparable strength as the  $2p$  spin-orbit interaction, which gives rise to correlated  $2p^53d^1$  final state wave functions, where the  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  holes are strongly mixed. The fact that the branching ratio does not change when going from atomic Ca<sup>8</sup> to various Ca compounds<sup>11</sup> is empirical evidence that this atomic multiplet picture remains valid in condensed matter. However, a purely atomic model is not sufficient to account for fine structure in the  $L_{2,3}$ -edge spectra, which depends strongly on the atomic environment<sup>11</sup> (and which is thereby of practical importance for structural and electronic analysis.) Atomic models including the crystal field have proved quite successful in reproducing the experimental spectra at the  $L_{2,3}$  edge.<sup>10,11</sup> In that approach, all extra-atomic effects are, however, treated in an empirical way, by introducing adjustable parameters for crystal field and (possibly) band broadening. Zaanen *et al.*<sup>9</sup> went beyond the atomic model by considering a model Hamiltonian that included not only the atomic  $2p$ - $3d$  multiplet coupling but also the single electron density of states of bulk Ca. The electron-hole prob-



lem was solved exactly using a Green's function technique. While being physically sound, Zaanen's method was not fully based on first principle calculations, but introduced a number of empirical parameters. Later on, Schwitalla and Ebert<sup>12</sup> calculated the spectra in the time-dependent local-density approximation (TD-LDA). For bulk Ca, they obtained the correct branching ratio, but the fine structure of their spectrum was quite different from the experimental one. Recently, Ankudinov *et al.*<sup>13</sup> studied the branching ratio problem with a generalization of TD-LDA. By adding a frequency and matrix-element dependent exchange-correlation contribution to the TD-LDA kernel, they obtained a branching ratio in good agreement with experiment for Ca and the whole transition metal series, while in Ref. 12 this was true only for the lighter elements (from Ca to V). From the theoretical studies cited earlier, it may seem that the branching ratio problem at the  $L_{2,3}$  edge of Ca has been thoroughly investigated. Despite this, we have chosen the Ca system as a test case for our method, which, we believe, provides insight into other aspects of the problem, such as the orbital relaxation around the core hole and the reason for the need of a 20% reduction of the Slater integrals  $F^k$  and  $G^k$  in atomic multiplet calculations.<sup>10</sup> The present method comes in as an implementation of the multichannel MS formalism and a true application of  $R$ -matrix techniques to a condensed matter problem. The combination of these two features will allow us to shed some light on the two points mentioned earlier (orbital relaxation and reduction factors) and to present an application to the Ca compounds CaO and CaF<sub>2</sub>, in which ligand field effects and multiplet structure are treated in a unique framework in an *ab initio* way.

The paper is organized as follows. In Sec. II, the more general aspects of the formalism are outlined. Further details about the multichannel MS theory can be found in the Appendix. In Sec. III the formalism is applied to the  $L_{2,3}$ -edge absorption of  $3d^0$  systems with an emphasis on the screened electron-hole interaction in the final state. In Sec. IV some numerical aspects are discussed. In Sec. V results are presented for bulk Ca, CaO, and CaF<sub>2</sub>. The section ends with an outlook at the modifications needed for applying the theory to the  $3d$  elements. Finally, some conclusions are drawn in Sec. VI.

## II. GENERAL FORMALISM

In the present approach we go beyond the independent particle model by considering a correlated wave function for a finite number of  $N$  electrons. All other electrons are described within the independent particle approximation. Among the  $N$  explicitly treated electrons, at most one is in a delocalized orbital, all others necessarily occupy localized orbitals. By definition, a localized orbital is one that is negligibly small outside the atomic sphere. This applies exactly to inner shell orbitals but also to a good approximation to  $4f$  orbitals of the rare earths. In the ground state wave function, the  $N$  electrons include the core electron that is excited in the x-ray absorption spectroscopy (XAS) process plus  $N-1$  other electrons in localized orbitals. The XAS final state wave function then contains  $N-1$  localized electrons and one

electron (the "photoelectron") in a delocalized state above the Fermi level. In other words, we consider a correlated final state wave function that couples the photoelectron with the core hole and and/or a finite number of other localized electrons.

In order to make the derivation less abstract, we shall now consider the specific case of XAS at the Ca  $L_{2,3}$  edges. The formulas are kept general and can easily be applied to other systems to be described with correlated wave functions satisfying the earlier requirements. For the ground state we consider the six electron wave function made of the  $2p$  core electrons. The initial state  $\Psi_g$  with energy  $E_g$  is thus simply given by the closed shell configuration ( $2p^6, {}^1S_0$ ). Final states have energy  $E = E_g + \hbar\omega$  and a  $(2p^5\epsilon^1)$  configuration, where  $\epsilon$  denotes a (one-electron) state in the continuum above the Fermi energy. The crucial point is that we take into account multiplet effects through a configuration interaction ansatz for the final state wave function, which is developed as

$$\Psi = \mathcal{A} \sum_{\alpha} \tilde{\Phi}_{\alpha}(X) \phi_{\alpha}(x). \quad (1)$$

Here  $\tilde{\Phi}_{\alpha}$  is one of the six  $(2p^5)$  states, labeled by  $\alpha = (j_c, \mu_c)$  ( $j_c = 1/2, 3/2, \mu_c = -j_c \dots j_c$ );  $X$  collects all core-electron coordinates. The  $(2p^5)$  multiplet energies are  $E_{\alpha} = E_g - \epsilon_c(j_c)$ , where  $\epsilon_c(j_c)$  are the negative binding energies of spin-orbit split  $2p(j_c)$  levels. For each  $\tilde{\Phi}_{\alpha}$ , there is a component  $\phi_{\alpha}$  of the photoelectron wave function. The (radial, angular, and spin) coordinate of the photoelectron is denoted  $x = (r, \hat{x}, \sigma)$ . Finally,  $\mathcal{A}$  denotes the antisymmetrization operator.

*Multichannel multiple scattering.* The total photoabsorption cross section is calculated using the multichannel multiple scattering method by Natoli *et al.*<sup>1</sup> As shown in detail in the Appendix, it is given by

$$\sigma(\omega) \propto \omega \operatorname{Im} \left\{ \sum_{\Gamma\Gamma'} M_{\Gamma}^* \tau_{\Gamma\Gamma'}^{00} M_{\Gamma'} \right\}. \quad (2)$$

Here  $\Gamma = \alpha Ls$  is the set of all quantum numbers of  $\Psi$ , with  $L \equiv lm$  being the orbital and  $s$  the spin quantum numbers of the photoelectron.  $M_{\Gamma} = \langle \Psi_{\Gamma}^{\text{in}} | D | \Psi_g \rangle$  are the transition matrix elements; we consider only dipole transition in the length approximation.  $\Psi_{\Gamma}^{\text{in}}$  is the inside solution that matches smoothly onto the outside solution

$$\Psi_{\Gamma}^{\text{out}} = \sum_{\Gamma'} \Phi_{\Gamma'}(X \hat{x} \sigma) Z_{\Gamma'\Gamma}(r)/r. \quad (3)$$

Here, we have introduced  $\Phi_{\Gamma} \equiv \tilde{\Phi}_{\alpha}(X) Y_L(\hat{x}) \delta_{s,\sigma}$ . "Inside" and "outside" refer to the atomic sphere of the absorber, i.e.,  $r < r_0$  and  $r > r_0$ , respectively,  $r_0$  being the muffin-tin radius. The matrix  $Z$  of radial photoelectron functions is given by

$$Z_{\Gamma\Gamma'}(r)/r = j_l(k_{\alpha} r) [t_{\Gamma\Gamma'}^{-1}]_{\Gamma\Gamma'} - ik_{\alpha} h_l^+(k_{\alpha} r) \delta_{\Gamma\Gamma'}. \quad (4)$$

Here,  $h_l^+ = j_l + in_l$  and  $j_l, n_l$  are the usual spherical Bessel and Neumann functions.  $k_{\alpha}$  is the wave number of the photoelectron, given by  $k_{\alpha}^2 + V_0 = \epsilon_{\alpha} = E - E_{\alpha}$ , where  $V_0$  is the interstitial potential.  $t_{\Gamma\Gamma'}$  is the multichannel atomic  $T$  matrix of the absorber (at site  $i=0$ ). In Eq. (2),  $\tau_{\Gamma\Gamma'}^i$  is the multichannel

scattering path operator connecting sites  $i$  and  $j$ . It is calculated for a finite cluster by inversion of the matrix  $m \equiv \tau^{-1}$ , whose elements are given by

$$m_{\Gamma\Gamma'}^{ij} = \delta_{ij}[t_i^{-1}]_{\Gamma\Gamma'} - \delta_{\alpha\alpha'} k_\alpha G_{LL'}^{ij}(k_\alpha) \delta_{ss'}. \quad (5)$$

Here,  $t_i$  is the multichannel atomic scattering matrix of atom  $i$ , and  $G_{LL'}^{ij}$  are the real space Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) structure factors.<sup>14</sup> Apart from the absorber, we treat all atoms in the standard one-electron muffin-tin approximation, which implies  $t_{i,\Gamma\Gamma'} = t_{ii}(k_\alpha) \delta_{\Gamma\Gamma'}$ , for all  $i \neq 0$ . Since these  $T$  matrices for  $i \neq 0$  as well as the structure factors  $G_{LL'}^{ij}$  are single-channel quantities, the only channel-off-diagonal terms of  $m$  are located in  $i=j=0$  block. This particular structure of the  $m$  matrix allows us to use an efficient partitioning technique for the inversion of  $m$ .

*Partitioning technique.* We divide the system into absorber atom ( $i=0$ ) and “environment,” i.e., all other atoms with  $i \neq 0$ , collectively labeled “ $e$ .” For the absorption cross section we need only the absorber block  $\tau^{00}$  of the  $\tau$  matrix. Using simple matrix algebra, this quantity can be expressed as

$$\tau^{00} = (m^{00} - m^{0e}[m^{ee}]^{-1}m^{e0})^{-1} = (t_0^{-1} - \rho)^{-1}. \quad (6)$$

In the second equality, we have used  $m^{00} = t_0^{-1}$  and introduced the reflectivity  $\rho \equiv m^{0e}[m^{ee}]^{-1}m^{e0}$ , which contains all the information we need from the environment. Once  $\rho$  is known, the remaining problem is a purely atomic one. Now  $\rho$  is diagonal in the channel indices  $\alpha$  since it does not involve the  $i=j=0$  block of the  $m$  matrix. It can therefore be calculated using standard (single-channel) MS theory. Explicitly, we have

$$\rho_{\Gamma\Gamma'} = \delta_{\alpha\alpha'} \rho_{LL'}(k_\alpha) \delta_{ss'}, \quad (7)$$

where

$$\rho_{LL'}(k) = k^2 \sum G_{LL''}^{0i}(k) \tilde{\tau}_{L''L'''}^{ij}(k) G_{L''L'}^{j0}(k). \quad (8)$$

Here, the sum runs over  $L''$ ,  $L'''$ ,  $i \neq 0$ ,  $j \neq 0$ , and  $\tilde{\tau}$  is the single-channel  $\tau$  matrix of the system without absorber ( $\alpha$ -diagonal terms of  $[m^{ee}]^{-1}$ ).

*Eigenchannel  $R$ -matrix method.* The remaining problem is the calculation of the multichannel  $T$  matrix of the absorber and the inner solutions  $\Psi_\Gamma^{\text{in}}$ . This is done using the eigenchannel  $R$ -matrix method.<sup>2-6</sup> In the following we recall some basic features of this method for the convenience of the reader and in order to introduce our notation (which follows most closely that of Ref. 5). The  $R$  matrix is a multichannel generalization of the logarithmic derivative of the radial wave function. As reaction volume, we use the atomic (or muffin-tin) sphere of the absorbing atom with radius  $r_0$ . With Eq. (3), the  $R$  matrix can be defined as

$$\sum_{\Gamma''} R_{\Gamma\Gamma''} \dot{Z}_{\Gamma''\Gamma'}(r_0) = Z_{\Gamma\Gamma'}(r_0). \quad (9)$$

Here we have introduced the notation  $\dot{X} \equiv dX/dr$ . Using Eq. (4) and its derivative with respect to  $r$ , the  $t$  matrix can be readily calculated from the  $R$  matrix as

$$t^{-1} = iK(RJ - J)^{-1}(RH - H). \quad (10)$$

Here all the quantities are matrices with indices  $\Gamma\Gamma'$  and are evaluated at  $r=r_0$ . Furthermore, the quantities  $K$ ,  $J$ ,  $H$  are diagonal matrices with elements  $K_{\Gamma\Gamma} = k_\alpha$ ,  $J_{\Gamma\Gamma} = k_\alpha r_0 j_l(k_\alpha r_0)$ , and  $H_{\Gamma\Gamma} = k_\alpha r_0 h_l^+(k_\alpha r_0)$ .

In the eigenchannel method, the  $R$  matrix is obtained directly in diagonal form; for given energy  $E$ , a basis of eigenstates  $\Psi_k$  and eigenvalues  $b_k$  is found, by solving the following generalized eigenvalue problem:<sup>5,6</sup>

$$(E - H - L)\Psi_k = Q\Psi_k b_k. \quad (11)$$

Here  $H$  is the Hamiltonian,  $L \equiv \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r_0)(1/r_i)(\partial/\partial r_i)r_i$  is the Bloch operator that restores Hermiticity of  $H$  in the finite reaction volume, i.e., the atomic sphere and  $Q \equiv \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r_0)$  projects onto its surface. Among all solutions of Eq. (11), only those with  $|b_k| < \infty$  are physically acceptable. Their number equals the number of channels  $\Gamma^4$ . In order to solve Eq. (11) we develop

$$\Psi_k = \sum_{\Gamma\nu} \Psi_{\Gamma\nu} c_{\Gamma\nu,k} \quad (12)$$

with trial functions of the form

$$\Psi_{\Gamma\nu} \equiv \mathcal{A}\{\Phi_\Gamma(X\hat{\sigma})P_\nu(r)/r\}. \quad (13)$$

As radial basis functions  $P_\nu$ , we use solutions of the radial Schrödinger equation for angular momentum  $l$  and a spherically symmetric, local one-electron potential  $v_{\text{eff}}(r)$ . In the present application, we take for  $v_{\text{eff}}$  the sum of the ground state potential  $v_g$  and a partially screened core-hole potential  $v_c$  [see Eq. (16) later]. As usual in the eigen-channel method, we use closed-type orbitals with boundary conditions  $P_\nu(r_0) = 0$ , and open-type orbitals with boundary conditions  $dP_\nu/dr(r_0) = 0$ . Since  $2p \rightarrow \epsilon s$  transitions have negligible intensity in the near-edge region, we here include only  $l=2$ , i.e.,  $d$  waves in the basis. The generalized eigenvalue problem in Eq. (11) is solved using standard numerical routines.<sup>15</sup> The eigenvectors of the  $R$  matrix are given by  $W_{\Gamma k} \equiv \sqrt{N} r_0 \int \Phi_\Gamma \Psi_k$ , where the integration is over  $X\hat{\sigma}$  and the remaining radial coordinate of  $\Psi_k$  is taken at  $r_0$ .<sup>5</sup> The factor  $\sqrt{N}$  comes from antisymmetrization. From the orthogonality of the channel functions  $\Phi_\Gamma$  and Eqs. (12) and (13) we have

$$W_{\Gamma k} = \sum_{\nu} c_{\Gamma\nu,k} P_\nu(r_0).$$

We normalize the generalized eigenvectors  $c_{\Gamma\nu,k}$  ( $k$  fixed) such that  $\sum_{\Gamma} |W_{\Gamma k}|^2 = 1$ . Then  $W$  is unitarian and the  $R$  matrix is given by

$$R_{\Gamma\Gamma'} = - \sum_k W_{\Gamma k} b_k^{-1} W_{k\Gamma'}^\dagger.$$

The inner solutions that match the outer ones are

$$\Psi_\Gamma^{\text{in}} = \sum_{\Gamma'\nu k} \Psi_{\Gamma'\nu} c_{\Gamma'\nu,k} W_{k\Gamma}^\dagger Z_{\Gamma\Gamma'}(r_0).$$

### III. ELECTRON-HOLE INTERACTION

We describe the subsystem of  $N$  electrons through a Hamiltonian of the form

$$H^{(N)} = H_0 + V = \sum_{i=1}^N h_0(i) + V.$$

Here  $h_0$  is the one particle Hamiltonian of the chosen independent electron model and  $i$  is an electron label. If  $N$  was the number of all electrons in the system ( $N_{\text{all}}$ ), the exact perturbation  $V$  would be given by the bare two-particle electron-electron interaction terms minus the effective electron-electron potential  $v_{\text{eff}}$  that is included in  $h_0$ . However, since in our case  $N \neq N_{\text{all}}$ , there is no (simple) exact expression of  $H^{(N)}$  and the “best” approximation for  $V$  is not necessarily given by the exact expression of the case  $N = N_{\text{all}}$ . The reason is that  $v_{\text{eff}}$  and thus  $h_0$  are determined by  $N_{\text{all}}$  rather than only  $N$  electrons, and the Coulomb interaction in  $V$  is screened by the  $N_{\text{all}} - N$  other electrons.

For the system studied here, these considerations are of interest only for the final state. The ground state, being a closed shell configuration ( $2p^6, {}^1S$ ), is well described by a single Slater determinant with the ( $2p$ ) orbitals calculated from  $h_0$ . For the ( $2p^5\epsilon^1$ ) final states, the perturbation  $V$  is the screened photoelectron-core-hole Coulomb interaction.

We shall first take for  $V$  the unscreened interaction and discuss the effect of screening below. We have to calculate the matrix elements of  $H$ ,  $L$ , and  $Q$  for the basis states in Eq. (13), which we denote as  $|\Gamma\nu\rangle \equiv |2p^5\nu d^1, \Gamma\rangle$  with  $\Gamma = j_c \mu_c ms$ . We have

$$\langle \Gamma\nu | H_0 | \Gamma'\nu' \rangle = (E_g - \epsilon_c(j_c) + \epsilon_\nu) \delta_{\Gamma\nu, \Gamma'\nu'},$$

where

$$S_{\nu\nu'} \equiv \int_0^{r_0} dr P_\nu(r) P_{\nu'}(r)$$

is the overlap integral,  $\epsilon_\nu$  is the energy of the  $P_\nu$  orbital, and the other quantities have been defined before. Note that  $\delta_{\Gamma\nu, \Gamma'\nu'}$  is ensured by the orthogonality of the angular and spin functions. For the calculation of the matrix elements of  $V$ , we make a basis transformation from the uncoupled states  $|2p^5 j_c \mu_c, \nu d^1 ms\rangle$  to  $LS$  coupled states  $|2p^5 \nu d^1, (LS)JM\rangle$ .<sup>16</sup> In the  $LS$  coupled basis, the matrix elements of  $V$  are given by

$$\langle \Gamma\nu | V | \Gamma'\nu' \rangle = [w^{(2S+1)L}]_{\nu\nu'} \delta_{\Gamma\nu, \Gamma'\nu'}, \quad (14)$$

where now  $\Gamma = (LS)JM$ . The  $w$ 's can be expressed in terms of the following generalized Slater integrals

$$F_{\nu\nu'}^k \equiv \int_0^{r_0} dr \int_0^{r_0} dr' P_{2p}(r) P_\nu(r') \frac{2r^k}{r_{>}^{k+1}} P_{2p}(r) P_{\nu'}(r'),$$

$$G_{\nu\nu'}^k \equiv \int_0^{r_0} dr \int_0^{r_0} dr' P_{2p}(r) P_\nu(r') \frac{2r^k}{r_{>}^{k+1}} P_{\nu'}(r) P_{2p}(r').$$

Here,  $r_{>(<)}$  is the larger (smaller) of  $r$  and  $r'$ . The expressions for the  $w^{(2S+1)L}$  are given in Ref. 17:

$$w({}^1P) = -F^0 - F^2/5 + 4G^1/49,$$

$$w({}^3P) = -F^0 - F^2/5,$$

$$w({}^{1,3}D) = -F^0 + F^2/5,$$

$$w({}^1F) = -F^0 - 2F^2/35 + 18G^3/49,$$

$$w({}^3F) = -F^0 - 2F^2/35,$$

where, in our case, all quantities are matrices with indices  $(\nu\nu')$ . The matrix elements of the other operators needed in the eigen-channel method are easily calculated

$$\langle \Gamma\nu | E | \Gamma'\nu' \rangle = E \delta_{\Gamma\nu, \Gamma'\nu'},$$

$$\langle \Gamma\nu | Q | \Gamma'\nu' \rangle = \delta_{\Gamma\nu, \Gamma'\nu'} P_\nu(r_0) P_{\nu'}(r_0),$$

$$\langle \Gamma\nu | L | \Gamma'\nu' \rangle = \delta_{\Gamma\nu, \Gamma'\nu'} \frac{P_{\nu'}}{dr}(r_0).$$

The dipole operator selects ( ${}^1P$ ) basis states and thus only  $J=1$  final states give a contribution. The reduced matrix elements are non-zero for  $\Gamma = ({}^{2S+1}L_1, M=1)$  and given by

$$\langle \Psi_g || r || \Psi_\Gamma^{\text{in}} \rangle = -2 \sum_{\nu k \Gamma'} I_{2p, \nu} c_{\Gamma_0 \nu}^{(k)} W_{k \Gamma'}^\dagger Z_{\Gamma' \Gamma}(r_0) \quad (15)$$

with  $\Gamma_0 = ({}^1P_1, M=1)$  and  $I_{2p, \nu} = \int_0^{r_0} P_{2p}(r) r P_\nu(r) dr$ .

*Screening model.* As it is well known from cluster and impurity model calculations,<sup>9</sup> the monopole term of the electron-hole Coulomb interaction (corresponding to the Slater integral  $F^0$ ) is drastically screened, while the higher order multipole and all exchange terms (Slater integrals  $F^k$ ,  $G^k$  with  $k > 0$ ) are essentially unscreened. Let us note that in multiplet calculations also the higher order terms are generally reduced from the calculated values.<sup>9,10</sup> The need for this reduction of some 20% is, however, not due to screening, but comes mainly from the neglect of configuration interaction in the single-configuration multiplet approach.<sup>18</sup> As will become apparent in the next section, the relevant configuration interaction is included in our approach, so that there is no need for reduction of the Slater integrals with  $k > 0$ .

We therefore apply screening only to the monopole term  $-2/r_{>}$  of the electron-hole Coulomb operator  $V = -2/|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ . This defines the (unscreened) multipole part  $\tilde{V} \equiv -2/|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| + 2/r_{>}$  of the interaction  $V$ . In the space of trial functions  $\Psi_{\Gamma\nu}$  we have chosen, the operator  $-2/r_{>}$  is diagonal in  $\Gamma$ . Within this space, it is therefore equivalent to a one-electron potential  $v_u(r)$ , namely the Hartree potential of a spherically symmetric core hole which is given by:  $v_u(r) = -\int dr' [P_{2p}(r')]^2 / r_{>}$ . We can thus handle screening of the monopole term on a single-particle level by replacing the unscreened core-hole potential  $v_u(r)$  by a screened one  $v_c(r)$ , which we add to  $h_0$ . In this way the effective potential  $v_{\text{eff}}$  used in  $h_0$  will not be the ground state self-consistent potential  $v_g$  but  $v_{\text{eff}} = v_g + v_c$ .

A simple approximation for  $v_{\text{eff}}$  is given by the fully statically screened potential  $v_{\text{supercell}}$  which is obtained from a



self-consistent supercell calculation with a core hole on the absorber site. This effective potential, which features full orbital relaxation around the core hole, is frequently used in single-electron XAS calculations. We shall denote the corresponding core-hole contribution by  $v_s$ , i.e.,  $v_s \equiv v_{\text{supercell}} - v_g$ . As will become apparent in the results section later, the line shapes obtained with  $v_s$  are not satisfactory. We shall therefore allow for incomplete screening by using a linear mixture between the unscreened core-hole potential  $v_u$  and the fully screened one  $v_s$ :

$$v_c(r) = \alpha v_u(r) + (1 - \alpha)v_s(r), \quad (16)$$

where  $\alpha \in [0, 1]$  is an empirical parameter. As can be seen from the results later, a value of  $\alpha \approx 0.1$  gives best agreement with experiment. This fact indicates that orbital relaxation around the core hole is overestimated in  $v_{\text{supercell}}$  which, we recall, is obtained from a supercell calculation in the LDA. This finding was to be expected, since it is known that in LDA the self-interaction of an electron is not exactly compensated as in the Hartree-Fock scheme, giving rise to over-relaxation and band gaps that are systematically too small compared to experiment. Probably the same calculation with self-interaction corrections would cure this drawback. This will be the subject of a future investigation. In the meantime we regard  $\alpha$  as useful parameter describing the correct amount of relaxation.

It is clear that nonzero values of  $\alpha$  increase the parameter  $S_0^2$  [i.e., the square of the overlap between the unrelaxed ( $N-1$ )-electron initial state and the relaxed final state wave function] as calculated from the initial and final state LDA self-consistent potentials. In a first order Taylor expansion  $\Delta S_0^2$  should be proportional to  $\alpha$ , so the exact value of this latter should depend on one side on the details of LDA calculations (e.g., with or without Hubbard  $U$ ) and on the other side on the physics of the atomic relaxation. Based on this observation we anticipate a kind of “universality” for the value  $\alpha=0.1$  in all cases where a simple LDA scheme is used and no intrashell correlation is at work, as exemplified by our Ca calculations (the  $\alpha$  value seems to be independent of the chemical environment). However, the presence of other  $3d$  electrons along the first transition metal series, and the resulting correlation within the  $3d$  shell, might modify this state of affairs.

Let us also note that an *a priori* estimate of  $\alpha$  could be obtained in a multichannel MS theory that starts from the fully relaxed state and mixes in very many charge transfer excitations. This possibility shall also be explored in the future.

In summary, the present treatment of screening consists in (i) replacing the screened electron-hole Coulomb interaction  $V$  by its unscreened multipole part  $\tilde{V} = -2/|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| + 2/r_>$  and (ii) adding the partially screened core-hole potential  $v_c(r)$  in Eq. (16) to the single-particle Hamiltonian  $h_0$ . Point (ii) results in a modification of all radial wave functions  $P_\nu(r)$  and corresponding energies  $\epsilon_\nu$ , whereas point (i) simply removes all monopole terms ( $F_{\nu\nu}^0$ ) from the interaction matrix (14).

#### IV. NUMERICAL ASPECTS

The standard MS calculation for the reflectivity of the environment  $\rho_{LL'}(k)$  has been performed using the CONTINUUM code.<sup>19</sup> Finite clusters containing at least nine nearest neighbor shells around the absorber were used for all systems, such that the XAS spectra were well converged with respect to cluster size. The effective single-particle potential was calculated self-consistently in the local density approximation using the linear-muffin-tin-orbital method.<sup>20</sup> In all systems we used space-filling (and thus partially overlapping) atomic spheres. In the compounds CaO and CaF<sub>2</sub>, we chose the relative atomic radii in such a way that the potential value on the sphere was approximately equal for Ca and the ligand, while keeping the overlap volume small. For CaO, a ratio of 3:2 between the Ca and O radii was found appropriate. For CaF<sub>2</sub>, the insertion of one empty sphere (E) per formula unit was necessary to keep the overlap small. We chose the ratio of the sphere radii of Ca:O:E to be 6:4:5, approximately. The fully screened core-hole potential  $v_s$  was obtained from supercell calculations with a (spherically symmetric)  $2p$  hole on the absorber atom. We used a 32 atom simple cubic supercell for Ca metal, and a fcc  $2 \times 2 \times 2$  supercell for CaO and CaF<sub>2</sub>. We found that the core hole has only a small effect on the potentials of the *neighboring* atoms and that, consequently, it makes hardly a difference for the spectra whether the reflectivity is calculated with or without the core-hole potential. On the absorber atom, however,  $v_c(r)$  is strong and has a dramatic effect on the line shape as will become apparent later.

For reasons of numerical stability, the reflectivity was calculated at complex energies with a small imaginary part, such that the spectra are effectively broadened with a Lorentzian function of about 0.3 eV full width at half maximum (FWHM). In order to simulate finite experimental resolution, the spectra in the *results section* were further broadened with a Gaussian function of 0.3 eV FWHM.

In the eigenchannel method, convergence with respect to the number of radial basis functions has to be achieved. In Fig. 1 we show this convergence in the example of CaO. The different basis sets are indicated as  $(nc, no)$ , where  $nc$  ( $no$ ) is the number of closed-type (open-type) functions. We start from functions without nodes in  $0 < r < r_0$  and increase the number of nodes one by one. For example, the (3,1) spectrum was obtained with three closed type functions of zero, one and two nodes and one open-type function of zero nodes. Figure 1 shows the converged spectrum with basis set (6,2) in the upper panel and difference spectra with respect to (6,2) in the lower panel. It can be seen that five closed-type and only one open-type function are sufficient for good convergence. For the spectra in the results section below, we have used the (5,1) basis set.

It is interesting to note that one can considerably improve the spectrum calculated with the minimal (1,1) basis set by reducing the values of the Slater integrals  $F^k, G^k$  (artificially) by some 20%. Figure 2 shows the (1,1) spectrum with full (a) and 20% reduced (b) values of the Slater integrals, along with the converged spectrum (c), which was multiplied by 1.4 for easy comparison of the peak ratios. Clearly, a 20% reduction of Slater integrals improves considerably the (1,1)



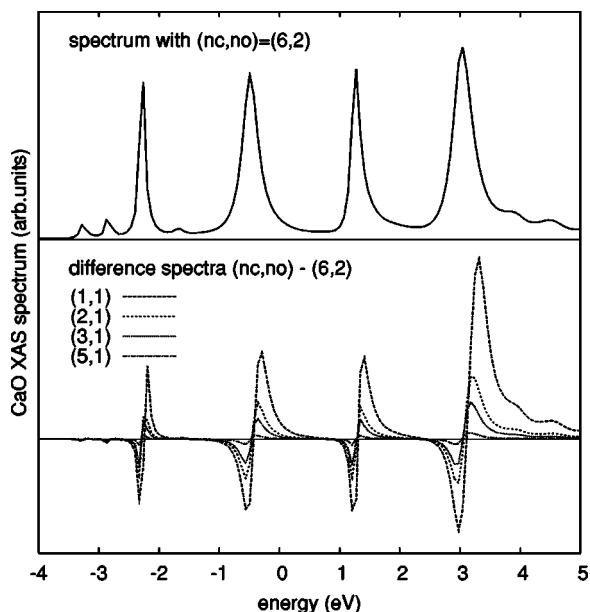


FIG. 1. Convergence of the spectra with respect to the number of radial basis functions in the example of CaO. The numbers of closed-type ( $nc$ ) and open-type ( $no$ ) basis functions are indicated as  $(nc, no)$ .

line shape, both as far as peak positions and relative peak intensities are concerned. Apart from the overall amplitude, which is about 40% too big, the spectrum almost coincides with the converged one. This result is closely related to the fact that in atomic single configuration multiplet calculations, reduction factors of 10%–25% for the Slater integrals are generally needed to make the relative multiplet energies and line strengths agree with experiment.<sup>10,18</sup> Such a rescaling procedure effectively accounts for configuration interaction that lies beyond the single configuration calculation,<sup>18</sup> namely coupling to higher lying electronic configurations. Precisely this feature is seen in Fig. 2, when one realizes that in the minimal set (1,1) describes essentially only the  $3d$  orbital, while in the (5,1) basis set of the converged spectrum, all  $nd$  orbitals up to  $n=7$  are included.

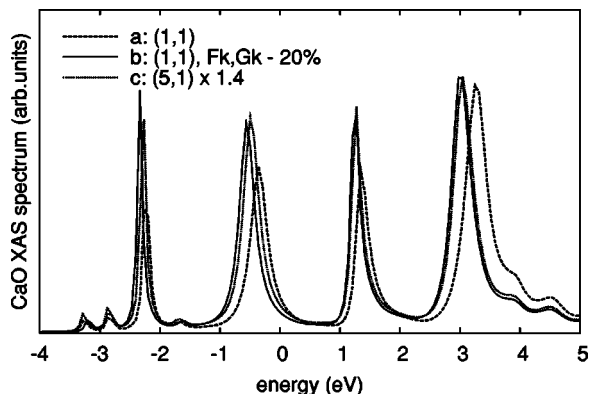


FIG. 2. CaO spectra obtained with the minimal basis set  $(nc, no) = (1, 1)$ , along with the converged one (c). The latter was multiplied by a factor 1.4 for easy comparison. Spectrum (b) was calculated with the Slater integrals  $F^k, G^k$  reduced by 20%.

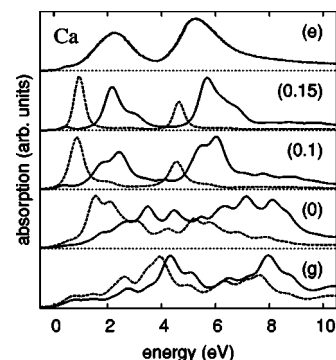


FIG. 3. X-ray absorption spectra at the Ca  $L_{2,3}$  edge in bulk Ca. Curve (e) is the experimental spectrum taken from Ref. 11. In the theoretical spectra, (g) was obtained from the ground state potential, and the others with a (partially) screened potential with the screening factor indicated as  $\alpha$ . In all cases, the one-electron spectrum (without  $\tilde{V}$ ) is shown with a dashed line and the multichannel calculation (including  $\tilde{V}$ ) with a full line.

In the practical implementation of the method, we first calculate the reflectivity matrix  $\rho_{LL'}(k)$  on a fine mesh in the relevant (photoelectron) energy interval. In a second step the atomic multichannel calculation is performed for each total energy  $E = E_g + \omega$ . The  $R$  matrix and the inner solutions  $\Psi_{\Gamma}^{\text{in}}$  are calculated through the eigenchannel method and then the atomic multichannel  $T$ -matrix  $t_0$  and the dipole transition matrix elements are readily obtained from Eqs. (10) and (15). We get the reflectivity  $\rho_{LL'}(k_{\alpha})$  at the photoelectron energies  $k_{\alpha}$  of the different channels  $\alpha$ , needed in Eq. (7) by interpolation in  $k$ . Finally, we invert the matrix  $t_0^{-1} - \rho$  [Eq. (6)] and obtain the XAS cross section from Eq. (2).

By virtue of the separation between environment and absorber through the partitioning technique, the present implementation of the multichannel MS method is numerically only a little heavier than the standard (single-channel) MS method. Indeed, in the present application, the atomic multichannel calculation (second step above) was an order of magnitude faster than the reflectivity calculation by the standard MS technique.

### V. RESULTS FOR THE Ca $L_{2,3}$ EDGE

Figure 3 shows the  $L_{2,3}$ -edge absorption of bulk Ca calculated in different approximations, along with the experimental spectrum (e) taken from Ref. 11. The numbers in parentheses indicate the value of the screening parameter  $\alpha$  of the core-hole potential  $v_c$  in Eq. (16). The spectra labeled (g) have been obtained with the ground state potential (i.e.,  $v_c = 0$ ). The spectra in full (dashed) lines have been calculated with (without) the multipole part of the electron-hole interaction  $\tilde{V}$ . For easy comparison of the line shapes, all spectra are aligned at threshold and normalized with respect to the height of their main peak. Note that before normalization, the intensity of the spectra without  $\tilde{V}$  (dashed lines) was considerably bigger than the corresponding spectra with  $\tilde{V}$  (full lines). The relative renormalization factors between the

two types of spectra, that have been used in Fig. 3, are 1.8 (g), 2.3 (0), 3.3 (0.1), and 3.8 (0.15).

Probably the most striking feature of the spectra in Fig. 3 is the effect of the multipole part of the electron-hole interaction  $\tilde{V}$ : in all cases, it leads to a big transfer of spectral weight from the  $L_3$  edge (lower energy peak) to the  $L_2$  edge. The branching ratio thus changes from 2:1 without  $\tilde{V}$  to somewhat less than 1:1, which is in good agreement with experiment. This spectral weight transfer comes from the mixing between the  $2p_{1/2}$  and the  $2p_{3/2}$ -hole states (which correspond, in the one-electron approximation, to the  $L_2$  and  $L_3$  edges, respectively). It is a genuine atomic multiplet effect which was first explained by Zaanen *et al.*<sup>9</sup> As can be seen from a “vertical” comparison in Fig. 3, the choice of the core-hole potential  $v_c$  has only a minor effect on the branching ratio, but it changes the line shape of the two edges *individually*, as it can be expected from a single-particle quantity. Going from (g) to (0), or increasing the parameter  $\alpha$  has the effect of shifting the peak positions of the two edges to lower energy and of reducing their width. It moreover leads an overall shift of the whole spectrum to lower energy. This shift, which is roughly 1 eV for (g)  $\rightarrow$  (0), (0)  $\rightarrow$  (0.1), and (0.1)  $\rightarrow$  (0.15), is, however, not apparent from Fig. 3, because we have aligned the spectra at threshold. When comparing the spectra including  $\tilde{V}$  with the experimental one, it is clear that (g) and (0) have much too broad peaks. Moreover, their peak positions relative to threshold are at too high energy, especially for (g). Good agreement for both peak width and positions is obtained for spectra (0.1) and (0.15). The only disagreement is that these two theoretical spectra show a weak fine structure which was not observed experimentally. A possible explanation for this discrepancy is the presence of further broadening mechanisms, other than coupling to the band, which is included here by the multiple scattering of the photoelectron. Himpsel *et al.* suggested that the broadening might be due to strong autoionization. The discrepancy could, however, also reveal limitations of the present screening model, which neglects charge fluctuations. Let us note that our spectrum (g) looks identical with the one obtained by Schwitalla *et al.*<sup>12</sup> within time-dependent local density approximation. This shows that their method does not take account of the monopole part of the electron-hole interaction.

For a contrast to the *metallic* bulk Ca, we have applied the method also to two *insulating* Ca compounds: CaO and CaF<sub>2</sub>. The results are shown in Fig. 4. As in Fig. 3, the spectra have been normalized and aligned at threshold. For the latter, the spectra (g) have been shifted by 3.5 eV to lower energy relative to the others in both compounds. The meaning of labels and line styles is the same as in Fig. 3. The spectra (g), which correspond to a total neglect of the core hole and the multipole terms  $\tilde{V}$ , are again completely at odds with the experimental spectrum (e). When using a screened core-hole potential  $v_c$  with  $\alpha=0.1$ , but still neglecting the multipole terms  $\tilde{V}$  [dashed line (0.1)], the spectra consist of four narrow lines (the finite width comes entirely from the added Lorentzian+Gaussian broadening). The splitting of the  $L_3$  and  $L_2$  peaks into two doublets is due to a strong ligand

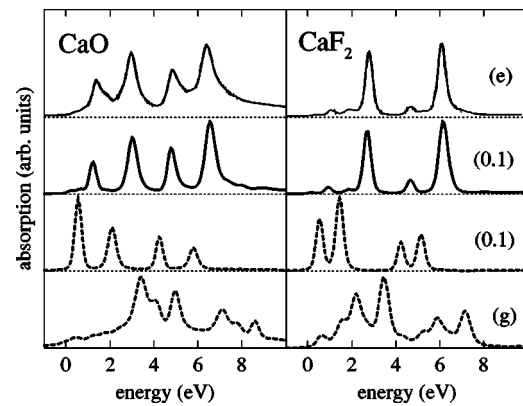


FIG. 4. X-ray absorption spectra at the Ca  $L_{2,3}$  edge in CaO and CaF<sub>2</sub>. Labels and line styles have the same meaning as in Fig. 3, i.e., (e) experiment, (g) ground state potential, (0.1)  $v_c$  with  $\alpha=0.1$ . A full (dashed) line corresponds to a calculation with (without)  $\tilde{V}$ .

field effect. By symmetry resolved MS calculations, we have checked that for CaO, the lower (higher) energy peaks correspond to  $t_{2g}$  ( $e_g$ ) symmetry states in the  $O_h$  point group. In CaF<sub>2</sub> the order between  $t_{2g}$  and  $e_g$  peaks is reversed. These spectra are, however, still very different from the experimental ones. When finally also the multipole part of the interaction  $\tilde{V}$  is taken into account [full line (0.1)], very good agreement with experiment is obtained for both compounds. It should be noted that Himpsel *et al.*,<sup>11</sup> who used an atomic crystal field model, could also get very good agreement with experiment. However, in that work the crystal field is introduced empirically and its parameter values are adjusted to experiment.

*Outlook at the modifications needed for applying the theory to the 3d elements.* When going along the 3d series the experimental  $L_2/L_3$  branching ratio increases monotonically from slightly below 1 for Ca to a little over 2 for Ni.<sup>9,13</sup> The value 2 is the statistical value, which is expected in a single particle picture for a ground state without orbital polarization. As we have seen from the foregoing, the small (and highly nonstatistical) value of the branching ratio in Ca is due to the multiplet interaction in the  $(2p^5 3d^1)$  final state, which leads to a transfer of spectral weight from  $L_3$  to  $L_2$ .<sup>9</sup> The experimental finding of increasing branching ratio suggests that this  $L_3$ - $L_2$  channel mixing gets quickly less important towards the end of the 3d series. This can be understood from the following two arguments.

(i) The  $L_3$ - $L_2$  channel mixing is mainly controlled by the  $G^1(2p, 3d)$  Slater integral and the  $2p$  spin-orbit splitting  $\Delta_{SO}$ . The bigger the ratio  $G^1/\Delta_{SO}$ , the more spectral weight is transferred from  $L_3$  to  $L_2$ . While  $G^1$  varies rather little over the 3d series,  $\Delta_{SO}$  increases strongly (from 4 to 18 eV) when going from Ca to Ni, and so the branching ratio increases and approaches the statistical value of 2.

(ii) When going to  $(3d^n)$  ground state configurations the exchange interaction between the photoelectron (the “ $n+1$ ”th 3d electron in the final state) and the core hole is effectively reduced by the presence of the other  $n$  3d electrons. This effect can most easily be understood if we look at

the extreme case of an  $(3d^9)$  ground state (which we assume orbitally unpolarized) and if we apply standard, i.e., single configuration atomic multiplet theory. The transition is  $(2p^6 3d^9) \rightarrow (2p^5 3d^{10})$ . Since both ground and final states are one-hole configurations,  $2p$ - $3d$  exchange is not effective,  $L_3$ - $L_2$  channel mixing cannot take place and so the branching ratio is statistical (=2).

Point (i) is a pure two-particle effect due to the photoelectron core-hole interaction in the final state. It is thus independent of the ground state  $d$ -electron number. Consequently, our theory can account for this effect even if we keep the perturbation term  $V$  in the present form [although that form was derived for a  $(p^5 d^1)$  final state].

Point (ii), on the contrary, depends directly on the ground state  $d$ -electron number. In order to handle this effect, we need to use as perturbation  $V$  the full multiplet interaction of a  $(p^6 d^n) \rightarrow (p^5 d^{n+1})$  transition. The corresponding multiplet calculations are quite involved and their inclusion into the present scheme is currently under development. In order to focus on the formalism of multichannel multiple scattering combined with an  $R$ -matrix method, we have decided to present here only results for the most simple case, i.e., a  $(d^0)$  ground state, leaving the general case  $(d^n)$  for a future publication.

## VI. CONCLUSIONS

In summary, we have presented a method for x-ray absorption in condensed matter where single-electron features are described in the MS approach, while local multielectron effects are taken into account in a configuration interaction scheme. The method features a multichannel extension of MS theory and the use of an  $R$ -matrix technique in condensed matter.

The method has been applied to the Ca  $L_{2,3}$ -edge absorption of several Ca systems. The electron-hole Coulomb interaction was divided into its monopole and its (higher order) multipole part. The latter, which is responsible for the non-statistical  $L_3:L_2$  branching ratio, was taken unscreened. We showed that no rescaling for this part is needed in our method in contrast to single configuration multiplet calculations. For the monopole term, a mixture between an unscreened and a statically screened core-hole potential was applied. A mixing factor of about 10% yields line shapes in good agreement with experiment in all cases.

Nonlocal correlation effects such as charge transfer excitations have been neglected in the present work. Let us mention, however, that such effects can, in principle, be included when the  $R$ -matrix reaction volume is extended from a single atom to a small cluster of atoms around the absorber. Compared to recent approaches based on time dependent density functional theory,<sup>12,13</sup> we believe that the present, configuration interaction based method provides more insight in the correlation mechanisms at play. Moreover, the present approach can easily be applied to problems where the applicability of TD-density functional theory has yet to be proved, namely core-level spectroscopies that involve more than one hole (such as Auger processes) or open  $4f$  shells. Compared to atomic multiplet methods,<sup>10</sup> the present approach does not

rely on adjustable crystal field parameters. Instead, ligand field and band effects are described in an *ab initio* manner through the MS theory.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank K. Hatada for fruitful discussions. P.K. acknowledges financial support from the SRRT network and from INFN.

## APPENDIX: DERIVATION OF X-RAY ABSORPTION CROSS SECTION FORMULA IN MULTICHANNEL MULTIPLE SCATTERING THEORY

In this section we derive an x-ray absorption cross section formula within the multichannel multiple scattering method. Most of the results of this section are not new, but can be found as special cases of the more general derivation given in Ref. 1. Nevertheless, we think it is worth including this section for the convenience of the reader, because the derivation is simpler than the one in Ref. 1 and it lends itself better to the form of the  $N$ -electron wave functions used in the present work.

We start from the general multielectron formula for the total optical absorption cross section in the dipole approximation<sup>1</sup>

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \omega \sum_f |\langle \Psi_f | D | \Psi_g \rangle|^2 \delta(E_f - E_g - \omega). \quad (\text{A1})$$

Here,  $\Psi_g$  and  $\Psi_f$  are  $N$ -electron wave functions, for initial (=ground) and final state, respectively, in the absorption process of a photon with energy  $\omega$ . In case of degenerate ground states, a sum over  $g$  is understood.  $D \equiv \epsilon \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{x}_i$  is the dipole operator,  $\alpha = 1/137$  the fine structure constant. We use the units  $\hbar = 1$ , Bohr radius for length, Rydberg for energy. Thus  $E_{\text{kin}} = k^2$ ,  $e^2 = 2$ .

For the ground state, we explicitly take into account only localized electrons of the absorbing atom. Thus we assume that the ground state wave function  $\Psi_g$  is confined to the atomic sphere of the absorber with radius  $r_0$ :  $\Psi_g(x_1 \dots x_N) = 0$  if  $\exists i: |\mathbf{x}_i| > r_0$ . As for the final state wave function  $\Psi_f$ , we assume that  $N-1$  electrons remain in localized orbitals and at most one electron (the ‘‘photoelectron’’) is promoted to a continuum orbital. We chose boundary conditions such that in the remote past, the photoelectron is free, i.e., its eigenstates are plane waves  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$  times a spin function  $\chi_s(\sigma) = \delta_{s,\sigma}$ . The rest system is in one of the eigenstates  $\Phi_\alpha(x_1 \dots x_{N-1})$  of the  $N-1$  electron Hamiltonian with a core hole:  $H^{N-1} \Phi_\alpha = E_\alpha \Phi_\alpha$ . Thus, the ‘‘incoming part’’ of  $\Psi_f$  is given by  $\Phi_\alpha \times \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) \chi_s(\sigma)$ . In the multichannel scattering theory, not only elastic, but also inelastic scattering processes are taken into account, which correspond to excitations  $\Phi_\alpha \rightarrow \Phi_\beta$ . In the present approach, these excitations are limited to atomiclike ones, such as multiplet excitations, due to the local character of  $\Phi_\alpha$ . (Note that this is in contrast to the more general theory in Ref. 1). By expanding the scattered part of  $\Psi_f$  over the eigenfunctions  $\Phi_\alpha$ , we can write

$$\Psi^{(\alpha\mathbf{k}s)} = \Phi_\alpha \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})\chi_s(\sigma) + \sum_\beta \Phi_\beta f_\beta^{(\alpha\mathbf{k}s)}(\mathbf{x}\sigma).$$

Here  $f_\beta^{(\alpha\mathbf{k}s)}(\mathbf{x}\sigma)$  behaves asymptotically ( $r \rightarrow \infty$ ) like a purely outgoing spherical wave. In the earlier form of  $\Psi_f$ , antisymmetrization between the photoelectron and the  $N-1$  other electrons has been disregarded. We indeed neglect antisymmetrization for the “outside solution,” i.e., when the photoelectron is outside the atomic sphere of the absorber. For the solution inside the atomic sphere, however, antisymmetrization between all electrons is correctly taken into account through the eigenchannel method (see main text). Note that in this work we have, for simplicity, assumed the muffin-tin or more precisely atomic sphere approximation for the one-electron potential, i.e., the atomic cells are replaced by space filling spheres with spherically symmetric potential inside. The difficulties of multiple-scattering theory arising from nonmuffin-tin potentials are essentially independent of the electron correlation problem we are dealing with here. The present multichannel approach could easily be generalized to nonmuffin-tin multiple scattering methods in which the muffin-tin spheres are replaced by space-filling atomic cells. The main change would consist in calculating the  $R$  matrix for a sphere surrounding the atomic cell and where the potential in the so-called “moon-region” (the space outside the cell and inside the sphere) has been put to zero.

With the final state quantum numbers  $\alpha\mathbf{k}s$ , the sum in Eq. (A1) becomes  $\sum_{\alpha s} \int dk^3 / (8\pi^3)$ . We have  $\int dk^3 / (8\pi^3) = \int d\hat{k} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} / (16\pi^3)$ , where  $\epsilon = k^2$  is the kinetic energy of the photoelectron. This yields

$$\sigma = \frac{\alpha\omega}{4\pi} \sum_{\alpha s} k_\alpha \int d\hat{k}_\alpha |\langle \Psi^{(\alpha\mathbf{k},\alpha s)} | D | \Psi_g \rangle|^2,$$

where  $k_\alpha^2 = E_g + \omega - E_\alpha$  from energy conservation. It is convenient to work in an angular momentum basis, i.e., to use spherical rather than plane waves. We have  $\int d\hat{k} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 16\pi^2 \sum_L |kL\rangle \langle kL|$ , where  $|\mathbf{x}\rangle |kL\rangle = j_l(kr) Y_L(\hat{x}) \equiv J_L(k\mathbf{x})$ . Here,  $j_l$  are the usual spherical Bessel functions and  $Y_L$  are spherical harmonics. The cross section now becomes

$$\sigma = 4\pi\alpha\omega \sum_{\alpha Ls} k_\alpha |\langle \Psi^{(\alpha Ls)} | D | \Psi_g \rangle|^2. \quad (\text{A2})$$

Here  $\Psi^{(\alpha Ls)}$  is the scattering state that evolves from the incoming wave

$$\Psi^{\text{inc}} = \Phi_\alpha J_L(k_\alpha \mathbf{x}) \chi_s(\sigma). \quad (\text{A3})$$

Following the standard multiple scattering theory, we write the scattered part of the wave as a sum of outgoing irregular waves from all the centers  $i$ :

$$\Psi = \Psi^{\text{inc}} + \sum_i \Psi_i^{\text{sc}}.$$

In the following we consider points where the photoelectron coordinate  $\mathbf{x}$  lies outside any muffin-tin sphere (or atomic cell). For such points the potential is zero and we have

$$\Psi_i^{\text{sc}} = -i \sum_{\alpha Ls} \Phi_\alpha k_\alpha H_L(k_\alpha \mathbf{x}_i) \chi_s(\sigma) B_{i\alpha Ls}^0. \quad (\text{A4})$$

Here  $\mathbf{x}_i \equiv \mathbf{x} - \mathbf{R}_i$  and  $H_L(k\mathbf{x}) \equiv h_l^+(kr) Y_L(\hat{x})$  where  $h_l^+ = j_l + in_l$  is a Hankel and  $n_l$  a spherical Neumann function. As indicated by the superscript 0, the amplitudes  $B_{i\alpha Ls}^0$  depend on the quantum numbers of  $\Psi^{\text{inc}}$ , which we shall denote  $\alpha_0 L_0 s_0$  from now on. We use the well-known reexpansion theorems

$$J_L(k\mathbf{x}_j) = \sum_{L'} J_{L'}(k\mathbf{x}_i) \Delta_{L'L}^{ij}(k), \quad (\text{A5})$$

$$-iH_L(k\mathbf{x}_j) = \sum_{L'} J_{L'}(k\mathbf{x}_i) G_{L'L}^{ij}(k), \quad (\text{A6})$$

where  $\Delta_{L'L}^{ij}$  and  $G_{L'L}^{ij}$  are the real space KKR structure constants.<sup>14</sup> Developing  $\Psi^{\text{inc}}$  and the  $\Psi_j^{\text{sc}}$ 's around some given center  $i$  and using Eqs. (A5) and (A6), respectively, yields

$$\Psi = \sum_{\alpha Ls} \Phi_\alpha \chi_s \{ J_L(k_\alpha \mathbf{x}_i) A_{i\alpha Ls}^0 - ik_\alpha H_L(k_\alpha \mathbf{x}_i) B_{i\alpha Ls}^0 \} \quad (\text{A7})$$

with

$$A_{i\alpha Ls}^0 = \delta_{\alpha\alpha_0} \delta_{ss_0} \Delta_{LL_0}^{i0}(k_\alpha) + k_\alpha \sum_{jL'} G_{LL'}^{ij}(k_\alpha) B_{j\alpha L's}^0, \quad (\text{A8})$$

where the usual convention  $G_{LL'}^{ii} \equiv 0$  has been used.

Next we express the exciting wave amplitudes  $A_{i\alpha Ls}^0$  in terms of the scattered wave amplitudes  $B_{i\alpha Ls}^0$  at the same site  $i$  through the inverse atomic scattering matrices  $(t_i^{-1})_{\alpha Ls, \alpha' L's'}$  as

$$A_{i\alpha Ls}^0 = \sum_{\alpha' L's'} (t_i^{-1})_{\alpha Ls, \alpha' L's'} B_{i\alpha' L's'}^0. \quad (\text{A9})$$

This holds by definition of the  $t_i$  matrices, and relies only on the most basic assumption of the multiple scattering theory, namely that the potential can be written as a sum of atomic cell potentials. Note that there is no restriction on the form of the atomic potentials, which may, as it is the case for the absorber potential in the present work, include nonlocal and correlation effects. (Note, however, that in the present approach the calculation of this complicated potential is avoided by virtue of the eigenchannel method.) Assuming the atomic  $t$  matrices to be known, we may use Eq. (A9) to eliminate the  $A_{i\alpha Ls}^0$ 's in Eq. (A8), and then solve for the  $B_{i\alpha Ls}^0$ 's. This yields

$$B_{i\alpha Ls}^0 = \sum_{jL'} \tau_{\alpha Ls, \alpha_0 L's_0}^{jj} \Delta_{L'L_0}^{j0}(k_{\alpha_0}), \quad (\text{A10})$$

where  $\tau$  is the (multichannel) scattering path operator which is defined by its matrix inverse

$$(\tau^{-1})_{\Gamma\Gamma'}^{jj} \equiv \delta_{ij} (t_i^{-1})_{\Gamma\Gamma'} - \delta_{\alpha\alpha'} k_\alpha G_{LL'}^{ij}(k_\alpha) \delta_{ss'}, \quad (\text{A11})$$

where we have introduced the collective index  $\Gamma \equiv \alpha Ls$ . Equations (A7)–(A11) are the generalized multiple scattering equations.

We shall proceed by calculating the x-ray absorption cross section from an atom placed at the origin  $\mathbf{R}_i = 0$ . Using Eq.



(A9), the wave function in Eq. (A7) around site  $i=0$  (index suppressed) reads

$$\Psi_{\Gamma_0} = \sum_{\Gamma'} \tilde{\Phi}_{\Gamma} Z_{\Gamma\Gamma'}(r)/r B_{\Gamma'}^{\Gamma_0}, \quad (\text{A12})$$

where

$$\tilde{\Phi}_{\Gamma} \equiv \Phi_{\alpha} Y_L(\hat{x}) \chi_s(\sigma) \quad (\text{A13})$$

and

$$Z_{\Gamma\Gamma'}(r)/r \equiv j_l(k_{\alpha} r)(t^{-1})_{\Gamma\Gamma'} - ik_{\alpha} h_l^+(k_{\alpha} r) \delta_{\Gamma\Gamma'}. \quad (\text{A14})$$

We recall that Eq. (A7) or (A12) is valid only in the space outside atomic spheres. For the region inside the atomic sphere of the absorber, we may write

$$\Psi_{\Gamma_0} = \sum_{\Gamma} \Psi_{\Gamma}^{\text{in}} B_{\Gamma}^{\Gamma_0}, \quad (\text{A15})$$

where  $\Psi_{\Gamma}^{\text{in}}$  is a solution of the Schrödinger equation inside the atomic sphere, that matches smoothly onto the outside wave function  $\sum_{\Gamma'} \tilde{\Phi}_{\Gamma'} Z_{\Gamma'\Gamma}(r)/r$ .

Putting this into the absorption cross section formula, Eq. (A2), we obtain

$$\sigma = 4\pi\alpha\omega \sum_{\Gamma'\Gamma_0} \langle \Psi_g | D^\dagger | \Psi_{\Gamma'}^{\text{in}} \rangle k_{\Gamma_0} B_{\Gamma_0}^{\Gamma_0} B_{\Gamma'}^{\Gamma_0*} \langle \Psi_{\Gamma'}^{\text{in}} | D | \Psi_g \rangle. \quad (\text{A16})$$

Note that the restriction to  $\Psi^{\text{in}}$  in the calculation of the matrix elements is valid since we have assumed that  $\Psi_g$  vanishes outside the atomic cell. A further simplification of the formula can be achieved if we use the optical theorem, whose validity in the multichannel case was proved in Ref. 1:

$$\sum_{\Gamma_0} k_{\Gamma_0} B_{i\Gamma}^{\Gamma_0} B_{j\Gamma'}^{\Gamma_0*} = -\frac{1}{2i} (\tau - \tau^\dagger)_{\Gamma\Gamma'}^{ij}. \quad (\text{A17})$$

If we, moreover, introduce the notation  $M_{\Gamma} \equiv \langle \Psi_{\Gamma}^{\text{in}} | D | \Psi_g \rangle$  we finally obtain

$$\sigma = -4\pi\alpha\omega \times \Im \left\{ \sum_{\Gamma\Gamma'} M_{\Gamma}^* M_{\Gamma'} \right\}. \quad (\text{A18})$$

In this form, the cross section formula reads exactly as the well-known one-particle expression (see, e.g., Ref. 21). The fundamental difference is that the quantum numbers  $\Gamma$  contain internal degrees of freedom of the absorbing atom (channels  $\alpha$ ), which in the present case correspond to different multielectron states.

\*Electronic mail: pkruger@u-bourgogne.fr

<sup>1</sup>C. R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder, M. F. Ruiz Lopez, and D. L. Foulis, Phys. Rev. B **42**, 1944 (1990).

<sup>2</sup>W. Kohn, Phys. Rev. **74**, 1763 (1948).

<sup>3</sup>C. H. Greene, Phys. Rev. A **28**, 2209 (1983).

<sup>4</sup>H. Le Rouzo and G. Raseev, Phys. Rev. A **29**, 1214 (1984).

<sup>5</sup>P. Hamacher and J. Hinze, J. Phys. B **22**, 3397 (1989).

<sup>6</sup>M. Aymar, C. H. Greene, and E. Luc-Koenig, Rev. Mod. Phys. **68**, 1015 (1996).

<sup>7</sup>J. J. M. Michiels, J. E. Inglesfield, C. J. Noble, V. M. Burke, and P. G. Burke, Phys. Rev. Lett. **78**, 2851 (1997).

<sup>8</sup>M. W. D. Mansfield, Proc. R. Soc. London, Ser. A **348**, 143 (1976).

<sup>9</sup>J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier, and J. C. Fuggle, Phys. Rev. B **32**, 4905 (1985).

<sup>10</sup>F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 928 (1990).

<sup>11</sup>F. J. Himpsel, U. O. Karlsson, A. B. McLean, L. J. Terminello, F. M. F. de Groot, M. Abbate, J. C. Fuggle, J. A. Yarmoff, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **43**, 6899 (1991).

<sup>12</sup>J. Schwitalla and H. Ebert, Phys. Rev. Lett. **80**, 4586 (1998).

<sup>13</sup>A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii, and J. J. Rehr, Phys. Rev. B **67**, 115120 (2003).

<sup>14</sup>For a definition of the structure constants, see, e.g., Ref. 1 Appendix A, where, however, they are denoted  $H$  and  $J$  rather than  $G$  and  $\Delta$ , respectively.

<sup>15</sup>We have used the LAPACK package, which is freely distributed at <http://www.netlib.org/lapack/>.

<sup>16</sup>The transformation is given by

$$|2p^5 vd^1, (LS)JM\rangle = \sum_{j_c \mu_c m_s} t_{LSJM, j_c \mu_c m_s} |2p^5 j_c \mu_c, vd^1 m_s\rangle,$$

where

$$t_{LSJM, j_c \mu_c m_s} = \sum_{M_L M_S m_c} (LSM_L M_S | JM) \times (12m_c m | LM_L) \times \left(\frac{1}{2} s_c s | SM_S\right) \left(1 \frac{1}{2} m_c s | j_c \mu_c\right)$$

and (...) are Clebsch-Gordan coefficients.

<sup>17</sup>E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1951), Chap. 1 (Ref. 13), p. 299, table for  $(p^5 d^1)$  configuration.

<sup>18</sup>R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981), p. 464, and references therein.

<sup>19</sup>C. R. Natoli, D. K. Misemer, S. Doniach, and F. W. Kutzler, Phys. Rev. A **22**, 1104 (1980).

<sup>20</sup>O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).

<sup>21</sup>D. D. Vvedensky, in *Unoccupied Electronic States*, edited by J. C. Fuggle and J. E. Inglesfield (Springer-Verlag, Berlin, 1992), Chap. 5.

## A.7 Publication VII

Multichannel multiple scattering calculation of  $L_{2,3}$ -edge spectra of  $TiO_2$  and  $SrTiO_3$  : Importance of multiplet coupling and band structure,

P. Krüger,

Phys. Rev. B **81** (2010) 125121.

# Multichannel multiple scattering calculation of $L_{2,3}$ -edge spectra of $\text{TiO}_2$ and $\text{SrTiO}_3$ : Importance of multiplet coupling and band structure

Peter Krüger

ICB, UMR 5209, CNRS–Université de Bourgogne, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

(Received 24 September 2009; revised manuscript received 8 February 2010; published 24 March 2010)

We report a theoretical study on x-ray absorption spectroscopy at the Ti- $L_{2,3}$ -edge of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  as well as  $\text{SrTiO}_3$ . Using the first-principles multichannel multiple-scattering method, we obtain good agreement with experiment in all cases. We show that both multiplet-type electron correlation effects and the long-range band structure strongly influence the spectra. The differences in line shape between the three compounds are essentially a long-range effect which reflects the different crystal structures on a length scale of 1 nm.

DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125121

PACS number(s): 78.70.Dm, 78.20.Bh

## I. INTRODUCTION

X-ray absorption spectroscopy (XAS) and the closely related electron-energy-loss spectroscopy are major tools for analyzing the structural and electronic properties of matter from a local, element-specific point of view. XAS at the transition metal  $L_{2,3}$ -edge directly probes the empty  $3d$  states which are sensitive to local symmetry, coordination, and bonding of the transition metal atoms. However, the structural information contained in the  $L_{2,3}$ -edge spectra is difficult to extract because predictive computational methods for  $L_{2,3}$ -edge spectra have been missing. Standard first-principles methods, which employ the independent particle approximation (IPA) for the calculation of XAS, yield  $L_{2,3}$ -edge spectra that are often in poor agreement with experiment, especially for the early  $3d$  elements. This is due to the strong particle-hole configuration mixing in the XAS final state which cannot be taken account for in the IPA.<sup>1</sup> Quite recently, the particle-hole coupling was included in several first-principles schemes: time-dependent density-functional theory,<sup>2</sup> multichannel multiple scattering,<sup>3</sup> and the Bethe-Salpeter equation.<sup>4</sup> These approaches have substantially improved over the IPA for the  $L_{2,3}$ -edge spectra of the early  $3d$  elements. However, good results have so far only been obtained for simple systems such as bulk metals and ionic compounds in high symmetry. The practically important question is whether theory can also handle complex structures with transition metal atoms at low-symmetry sites, where the structural sensitivity of the  $L_{2,3}$  edge is most pronounced and the need for predictive methods is strongest.

A good test case for answering this question is titanium dioxide which is made of distorted  $\text{TiO}_6$  octahedra in different stackings giving rise to three natural polymorphs. The  $L_{2,3}$ -edge spectra are routinely used as fingerprints of the polymorphs, especially for the most stable ones, rutile and anatase.<sup>5</sup> The spectra of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$  have a main four-peak structure which is common to all trivalent Ti compounds with  $\text{TiO}_6$  coordination [see the  $\text{SrTiO}_3$  spectrum in Fig. 1(d)]. The four-peak structure can be understood in ligand field theory as a result of the twofold spin-orbit splitting of the  $2p$  level (into  $L_3$  and  $L_2$  lines) and the twofold splitting of the  $3d$  level by the octahedral ligand field into  $t_{2g}$  and  $e_g$  states. This leads to the usual labeling of peaks as

$L_3-t_{2g}$ ,  $L_3-e_g$ ,  $L_2-t_{2g}$ , and  $L_2-e_g$  [see Fig. 1(d)] which we also use here for simplicity. It should be kept in mind, however, that this labeling corresponds to an independent particle picture which neglects the strong configuration mixing due to particle-hole multiplet coupling. We shall discuss this issue further in the result section.

The spectrum of the cubic system  $\text{SrTiO}_3$  could be well reproduced using atomic crystal field<sup>6,7</sup> and cluster-model calculations.<sup>8</sup> Compared to  $\text{SrTiO}_3$ , the  $\text{TiO}_2$  spectra display some extra fine structure, in particular, the splitting of the  $L_3-e_g$  peak into an asymmetric doublet [peaks D and E in Figs. 2(e) and 2(j)]. The latter was attributed to a noncubic ligand field effect related to the distortion of the  $\text{TiO}_6$  octahedra by de Groot *et al.*<sup>7,9</sup> who used the crystal-field-

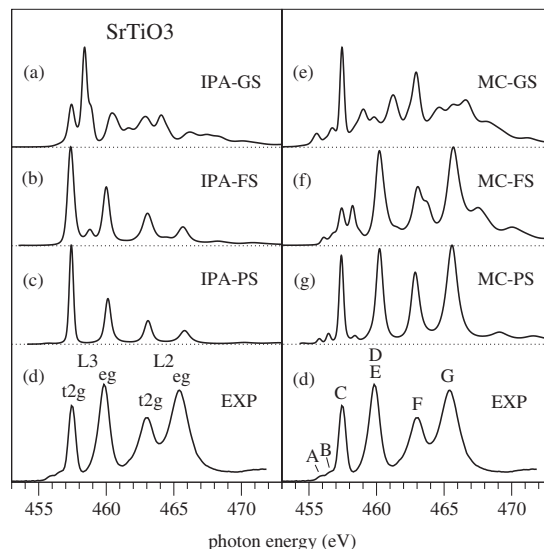


FIG. 1. Ti- $L_{2,3}$ -edge spectra of  $\text{SrTiO}_3$  calculated either in the IPA (left) or with the MC method including particle-hole coupling (right). GS, FS, and PS potential are compared. All spectra are normalized to equal peak height and aligned to the experimental data (EXP, taken from Ref. 12). We use two types of peak labeling for the experimental spectrum in (d). In the left panel (d) the IPA labeling is shown, which reflects only very approximately the character of the XAS final states. In right panel (d) the standard peak labeling of the  $\text{TiO}_2$  spectra is adapted to  $\text{SrTiO}_3$  for easy comparison with Figs. 2 and 3.



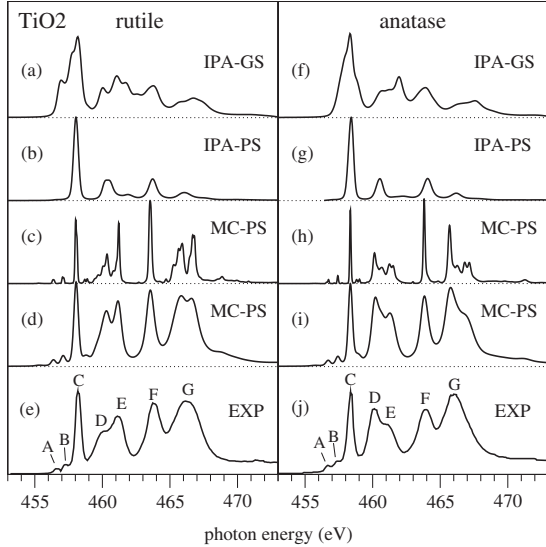


FIG. 2.  $L_{2,3}$ -edge spectra of  $\text{TiO}_2$  calculated in different approximations, see legend of Fig. 1. All spectra are normalized and aligned to the EXP (taken from Ref. 17). Spectra (c) and (h) are unbroadened.

multiplet approach. This interpretation was however questioned by Crocombette and Jollet,<sup>10</sup> who argued that the distortion is too small to produce a sizeable splitting of the  $L_{3-e_g}$  peak. The rutile  $\text{TiO}_2$  spectra has also been calculated using standard first-principles methods within the IPA.<sup>11</sup> While the overall  $L_{2,3}$ -edge line shape strongly disagrees with experiment due to the neglect of particle-hole coupling in the IPA, the D-E feature, taken alone, is well reproduced. Among the recent first-principles approaches with particle-hole coupling, the Bethe-Salpeter equation scheme was applied to  $\text{SrTiO}_3$  (Ref. 12) and rutile  $\text{TiO}_2$ .<sup>4</sup> While good results were obtained for cubic  $\text{SrTiO}_3$ , the extra fine structure observed in rutile  $\text{TiO}_2$  could not be correctly reproduced. Also time-dependent density-functional theory was applied to rutile  $\text{TiO}_2$  but the calculated  $L_{2,3}$ -edge spectra were in poor agreement with experiment.<sup>13</sup> So despite numerous calculations in a variety of computational schemes, the  $L_{2,3}$ -edge spectra of  $\text{TiO}_2$  could so far not be reproduced satisfactorily and the origin of the “fingerprint”  $L_{3-e_g}$  peak splitting has remained unclear.

Here we present calculations on Ti  $L_{2,3}$ -edge spectra using the recently developed first-principles multichannel multiple scattering (MCMS) method.<sup>3</sup> Very good agreement with experiment is obtained for  $\text{SrTiO}_3$  and also for  $\text{TiO}_2$  in both rutile and anatase phases. We show that the  $L_{3-e_g}$  peak splitting in  $\text{TiO}_2$  is essentially a long-range effect which reflects the crystal structure on a length scale of 1 nm.

## II. COMPUTATIONAL

We use the MCMS theory for  $L_{2,3}$ -XAS with particle-hole wave functions as developed by Krüger and Natoli.<sup>3</sup> This scheme features a first-principles description of the electronic structure of the extended system through the real-space multiple-scattering method and a configuration inter-

action calculation of the scattering matrix ( $T$ ) of the absorber atom which takes full account of the energy-dependent particle-hole-multiplet coupling. The details of the method can be found in Ref. 3. Here we only describe two new features, namely, the introduction of the Fermi level and the use of LDA+ $U$  potentials.

In MCMS theory, the absorption cross section for some photon energy  $\omega$  is given by

$$\sigma \propto \sum_{alm\sigma\alpha'l'm'\sigma'} M_{alm\sigma}^* \text{Im} \tau_{alm\sigma,\alpha'l'm'\sigma'}^{00} M_{\alpha'l'm'\sigma'}, \quad (1)$$

where  $M$  are the matrix elements of the dipole operator and  $\tau^{00}$  those of the multichannel scattering-path operator at the absorber site.  $\alpha$  labels the quantum numbers of the photoionized system, which in the present case of a particle-hole wave function are just the quantum numbers of the  $2p$  hole, i.e.,  $(jm_j)$ . Further  $lm$  are the orbital quantum numbers of the photoelectron and  $\sigma$  is its spin.  $\tau^{00}$  can be calculated from

$$\tau_{\alpha\alpha'} = [T_{\alpha\alpha'}^{-1} - \delta_{\alpha\alpha'}\rho]^{-1}, \quad (2)$$

where  $T$  is the multichannel  $T$  matrix of the absorber (denoted  $t_0$  in Ref. 3) and  $\rho$  is the reflectivity of the cluster without absorber. The site indices 00 and the quantum numbers of the photoelectron have been omitted here. Equation (2) was derived for systems with an empty  $d$  band in the ground state.<sup>3</sup> For the general case of partially filled and/or hybridized bands, we replace Eq. (2) by

$$\tau_{\alpha\alpha'} = [T_{\alpha\alpha'}^{-1} - \delta_{\alpha\alpha'}t^{-1} + \delta_{\alpha\alpha'}(t^{-1} - \rho)/(1 - f)]^{-1}, \quad (3)$$

where  $t$  is the single particle  $T$  matrix and  $f$  the Fermi function. The quantities  $t^{-1}$ ,  $\rho$ ,  $f$  are evaluated at the photoelectron energy in channel  $\alpha$ , given by  $\epsilon_\alpha = \omega + E_\alpha$ , where  $E_\alpha$  is the  $2p-\alpha$  level. It is easy to see that Eq. (3) reduces to the correct IPA limit in the absence of particle-hole coupling, i.e., when  $T_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}t$ .

The local density approximation (LDA) systematically underestimates the band gap of insulators. The LDA band gaps as calculated with the linear muffin-tin orbital method<sup>14</sup> are 1.7, 1.6, and 1.4 eV in  $\text{TiO}_2$  rutile, anatase, and  $\text{SrTiO}_3$ , respectively, while the experimental values are 3.05, 3.2, and 3.2 eV. We employ a simple LDA+ $U$ -type correction by shifting the self-consistent LDA potential by a constant  $\Delta E_d$  for the calculation of the Ti  $d$  partial waves.<sup>15</sup> We take  $\Delta E_d = 2$  eV for all systems which results in band gaps of  $3.0 \pm 0.1$  eV in good agreement with experiment.

All XAS spectra [except in Fig. 3(a)] were calculated for spherical clusters of about 300 atoms and are converged in cluster size. The spectra were convoluted with a Lorentzian to account for finite core-hole lifetime and with a Gaussian of full width at half maximum (FWHM) 0.3 eV to simulate experimental broadening. Due to Coster-Kronig decay, the lifetime width of the  $2p_{1/2}$  hole is much larger than that of the  $2p_{3/2}$  hole. Moreover, the two core-hole states are strongly mixed in the  $L_{2,3}$ -XAS. In order to model lifetime broadening in this situation, we have used a Lorentzian with an energy dependent width  $2\Gamma(\omega) = 0.1 + 0.072 \times (\omega - \omega_0)$  (in eV), where  $\omega_0$  is the  $L_3$  threshold energy (after prepeaks). This is a linear interpolation between the lifetime widths

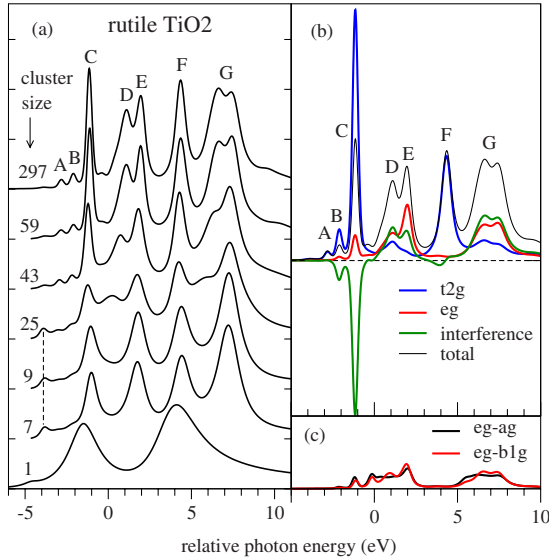


FIG. 3. (Color online)  $L_{2,3}$ -edge spectra of rutile  $\text{TiO}_2$  calculated with multichannel coupling and the partially screened potential (MC-PS). (a) Spectra as a function of cluster size. (b) Projection of the 297-atom spectrum onto  $t_{2g}$ - and  $e_g$ -type  $d$  orbitals of the photoelectron. The  $t_{2g}$ - $e_g$  interference and the sum of  $t_{2g}$ ,  $e_g$ , and interference spectrum (total) are also shown. (c) Projection onto the  $3z^2 - r^2$  (eg-ag) and the  $xy$  orbital (eg-b1g). The same intensity scale has been used for all spectra.

reported for the  $2p_{3/2}$  hole (0.1 eV) and the  $2p_{1/2}$  hole (0.5 eV).<sup>16</sup>

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the Ti- $L_{2,3}$ -edge spectra of  $\text{SrTiO}_3$  calculated either in the IPA (panels a–c) or in the MC approach which includes the particle-hole configuration interaction (panels e–g). Three different one-electron potentials are compared: the ground-state (GS) potential (a,e), the full-screened (FS) core-hole potential corresponding to the final-state rule (b,f) and the partially screened (PS) potential (c,g). The final-state potential was obtained through a self-consistent calculation with a  $2p$  hole at the absorber site in supercells of four formula units. The partially screened potential is the sum of  $\alpha=10\%$  ground-state potential with an unscreened  $2p$  hole and 90% final-state potential. This is exactly the same screening model with the same mixing value  $\alpha$  as we have used for the Ca- $L_{2,3}$ -edge spectra.<sup>3</sup> It can be seen from Figs. 1(a)–1(c) that the IPA yields very bad  $L_{2,3}$  spectra whatever one-electron potential is used. The one-electron potential has, however, a strong effect on the line shape. In the sequence GS–FS–PS, core-hole attraction increases and thus the final-state waves become more and more localized at the absorber site. This explains the narrowing of peaks and the progressive “loss of band structure” (i.e., the loss of spectral features that are due to band formation) which is observed for the sequence GS–FS–PS in Figs. 1(a)–1(c). It can be seen that the PS potential (c) gives best agreement with experiment as far as number and positions of the peaks are concerned.

When the particle-hole coupling is taken into account through the multichannel scheme [Figs. 1(e)–1(g)], the spectra drastically change and much spectral weight is transferred from the  $L_3$  to the  $L_2$  edge and from the (nominal)  $t_{2g}$  peaks to the  $e_g$  peaks. The particle-hole coupling also generates new peaks, in particular, the two weak prepeaks A and B [see Fig. 1(d), right panel]. The origin of these prepeaks is well understood from atomic-multiplet calculations.<sup>1,7</sup> A purely atomic-multiplet calculation for a  $(2p^63d^0)$  ground and a  $(2p^53d^1)$  final-state configuration yields three peaks: two prominent peaks which correspond mainly to the  $2p_{3/2}(L_3)$  and the  $2p_{1/2}$  hole ( $L_2$ ) as well as one extra and much weaker prepeak. The latter is absent in the IPA, i.e., it is a genuine multiplet effect. In an octahedral crystal field the prepeak splits into two lines,<sup>7</sup> which correspond to peaks A and B in Figs. 1–3. Also the multichannel spectra [Figs. 1(e)–1(g)] show a strong dependence on the one-electron potential. The partially screened potential (g) yields by far best, indeed very good agreement with experiment. This shows that the monopole term of the particle-hole interaction is incompletely screened in the  $L_{2,3}$ -edge spectra and that this effect can be well accounted for with the partially screened potential with  $\alpha=10\%$ . This fully confirms our findings obtained for Ca compounds.<sup>3</sup>

The Ti- $L_{2,3}$ -edge spectra of  $\text{TiO}_2$  in the rutile and anatase polymorphs are shown in Fig. 2. The comparison of the different approximations leads to the same conclusions as for  $\text{SrTiO}_3$ . The IPA gives wrong peak intensities for all potentials but the partially screened potential improves over the ground-state potential as far as number, width, and position of the peaks are concerned. Inclusion of the particle-hole multiplet coupling (MC-PS, panels d and i) leads to spectra in very good agreement with experiment for both rutile and anatase. In particular, the splitting of the  $L_3$ -edge peak into the two peaks D and E is well reproduced, not only for the energy splitting but also for the relative intensities of the two components D and E. The asymmetry of the D-E doublet is the fingerprint of the crystallographic phases. To the best of our knowledge, it has never been reproduced theoretically before for both rutile and anatase. The only disagreement with experiment is that in the calculated spectra (d,i), peak G has some doublet fine structure whereas a single broad peak is seen in the data. If the broadening in the high-energy part of the spectra is increased, good agreement is also obtained for peak G, as we have checked. This hints to existence of broadening mechanisms that are not taken into account here, such as vibrational broadening<sup>7</sup> or Ti-O charge-transfer excitations.<sup>18</sup> In Figs. 2(c) and 2(h) “unbroadened” MC-PS spectra are shown, where only a soft Gaussian broadening (FWHM=0.1 eV) has been applied for graphical reasons. In these spectra, peak broadening (above 0.1 eV) is intrinsic to the electronic structure of the XAS final state, namely, it is due to band formation. As will be shown in Fig. 3 below, peaks C and F correspond mainly to transitions into  $t_{2g}$  orbitals. Peaks C and F are very sharp in Figs. 2(c) and 2(h) while the features D, E, and G, which correspond mainly to transitions into  $e_g$  orbitals, are much broader. So we see that the broadening of the  $e_g$  peaks is partly due to band formation while that of  $t_{2g}$  peaks is entirely due to the core-hole decay. Note that the absence of band broadening of the  $t_{2g}$

peaks is an excitonic, i.e., a genuine final-state effect. In the ground state, the  $t_{2g}$  states form a 2–3-eV-wide band as can be seen from the IPA-GS calculations (a,f). For the more strongly hybridized  $e_g$  orbitals the excitonic effect is much weaker and some band broadening survives in the final state.

### Origin of the $L_3$ - $e_g$ splitting.

As mentioned in the introduction, the fingerprint  $L_3$ - $e_g$  peak splitting in  $\text{TiO}_2$  [peaks D and E in Figs. 2(e) and 2(j)] was first attributed to a noncubic ligand field effect due to the distortion of the  $\text{TiO}_6$  octahedra.<sup>7,9</sup> Although this explanation was strongly debated in the following,<sup>10</sup> the ligand field scenario is still often used in the interpretation of the experimental data, probably because of a lack of convincing alternative explanations. Standard band-structure calculations in the IPA without core-hole (which correspond to our IPA-GS approximation) give a D-E feature for rutile  $\text{TiO}_2$  which agrees quite well with experiment.<sup>11</sup> However, such calculations lack the prepeak structure (A and B in Fig. 2) and give intensities ratios between the four main peaks (C:D +E:F:G) close to statistical branching ratio of  $L_3$ - $t_{2g}$ : $L_3$ - $e_g$ : $L_2$ - $t_{2g}$ : $L_2$ - $e_g$  which is 6:4:3:2, see Fig. 2(a). This is completely off the experimentally observed intensity ratios of about 1:2:1:2 [see Figs. 2(e) and 2(j)] and so the overall line shape obtained in standard band-structure calculations is in gross disagreement with experiment. Therefore it can be said that the origin of the characteristic  $L_3$ - $e_g$  (or D-E) peak splitting in  $\text{TiO}_2$  is not well understood to date.

We shall now show that the  $L_3$ - $e_g$  peak splitting is essentially a nonlocal effect caused by long-range bonding (band-structure) properties while the local distortion of the  $\text{TiO}_6$  octahedra plays a much smaller role. Figure 3(a) shows the  $L_{2,3}$  spectra for rutile  $\text{TiO}_2$  as a function of cluster size. Spherical clusters with open-boundary conditions were used.<sup>19</sup> When comparing the spectrum of a single Ti atom in Fig. 3(a) with that of the seven-atom ( $\text{TiO}_6$ ) cluster, it is seen that hybridization with the first-shell O ligands produces the typical octahedral ligand field splitting<sup>7</sup> and leads to a four-peak structure similar to the  $\text{SrTiO}_3$  spectrum [see Fig. 1(d)]. However, the characteristic (D-E) splitting of the  $L_3$ - $e_g$  peak is missing in the calculation with the seven-atom rutile cluster. We have found the same qualitative result for a  $\text{TiO}_6$  cluster with anatase structure (not shown). This result confirms the model calculations by Crocombette and Jollet,<sup>10</sup> who found that the D-E splitting is absent for  $\text{TiO}_6$  clusters with exact atomic positions of  $\text{TiO}_2$  rutile or anatase. The nine-atom cluster includes the second-neighbor shell which consists of two Ti atoms at about 3 Å from the absorber. This spectrum is nearly identical to that of the seven-atom cluster and it has no D-E splitting either. The 25-atom cluster has an extra peak between  $L_3$ - $t_{2g}$  and  $L_3$ - $e_g$  but its position does not fit the experimental peak D. It can be seen that the spectra converge for cluster sizes of about 60 atoms, which corresponds to a diameter of 1.1 nm. Only for such large clusters the D-E splitting agrees with experiment. This analysis shows that the D-E splitting is a nonlocal effect which reflects the electronic structure of the system on a length scale of 1 nm.

In order to better understand the crystal-field effects, we shall now make a decomposition of the absorption spectrum of rutile  $\text{TiO}_2$  with respect to the orbital symmetry of the excited electron. The sums over ( $ll'$ ) in Eq. (1) can be restricted to  $d$  orbitals since only  $p \rightarrow d$  transitions have non-negligible radial dipole-matrix elements in the case of  $L_{2,3}$ -edge spectra.<sup>3</sup> By selecting  $l=l'=2$  and not summing over  $mm'$  in Eq. (1) we define a  $d$ -orbital projection matrix of the absorption cross section as

$$\sigma_{mm'}^{(l=2)} \propto \sum_{\alpha\sigma, \alpha'\sigma'} M_{\alpha 2m\sigma}^* \text{Im} \tau_{\alpha 2m\sigma, \alpha' 2m'\sigma'}^{00} M_{\alpha' 2m'\sigma'}.$$

In rutile  $\text{TiO}_2$  the point symmetry at the Ti sites is  $D_{2h}$ . We choose a coordinate system centered on a Ti site with oxygen ligands at  $(0, 0, \pm 1.983)$  and at  $(\pm 1.479, \pm 1.265, 0)$  (in Å). We use real cubic  $d$  orbitals, which transform as the following irreducible representations of  $D_{2h}$ :  $3z^2 - r^2$  and  $x^2 - y^2$ :  $a_g$ ,  $xy$ :  $b_{1g}$ ,  $xz$ :  $b_{2g}$ ,  $yz$ :  $b_{3g}$ . In the approximate  $O_h$  symmetry,  $3z^2 - r^2$  and  $xy$  transform as  $e_g$ , while  $xz$ ,  $yz$ , and  $x^2 - y^2$  transform as  $t_{2g}$ . We define the partial-absorption cross section for an orbital symmetry  $\Gamma$  as

$$\sigma_{\Gamma} = \sum_{mm' \in \Gamma} \sigma_{mm'}^{(l=2)}.$$

First we analyze the spectrum according to the approximate  $O_h$  symmetry, i.e., we project onto  $\Gamma = t_{2g}, e_g$ . The partial-absorption spectra for these two symmetries are shown in Fig. 3(b). The  $t_{2g}$ - $e_g$  interference term is also shown. It was calculated as

$$\sum_{m \in t_{2g}, m' \in e_g} (\sigma_{mm'}^{(l=2)} + \sigma_{m'm}^{(l=2)}).$$

Note that the sum of  $t_{2g}$ ,  $e_g$ , and interference spectrum [“total” in Fig. 3(b)] yields the full spectrum [top curve in Fig. 3(a)] as it has to be. It can be seen that peaks C and F correspond dominantly to  $t_{2g}$  orbitals and D, E, and G dominantly to  $e_g$  orbitals, in accordance with the usual labeling of peaks. However, only for peak F the photoelectron orbital character is nearly pure ( $t_{2g}$ ). All other peaks show substantial orbital mixing which is seen most directly by looking at the interference spectrum. This strong interference is not due to the fact that the symmetry is lower than  $O_h$  but it is a correlation effect due to the particle-hole multiplet coupling. When the particle-hole coupling is switched off, i.e., in the IPA limit then the interference term vanishes as we have checked. In Fig. 3(c), we show the partial-absorption spectra for the orbitals  $3z^2 - r^2$  (denoted eg-ag) and  $xy$  (denoted eg-b1g). These orbitals transform both as  $e_g$  in  $O_h$  but they split respectively into  $a_g$  and  $b_{1g}$  in the exact  $D_{2h}$  group. It can be seen that these two partial spectra are very similar and that they cover both D and E peaks. This shows that the noncubic crystal field is weak and that it cannot explain the D-E splitting.

Next we have studied the effect of the distortion of the  $\text{TiO}_6$  octahedra. In Fig. 4, (upper panel) we compare the  $\text{TiO}_2$  spectrum of the real rutile structure, with that of an “ideal” rutile structure which is made of undistorted  $\text{TiO}_6$  octahedra with the same stacking and cell volume as the real



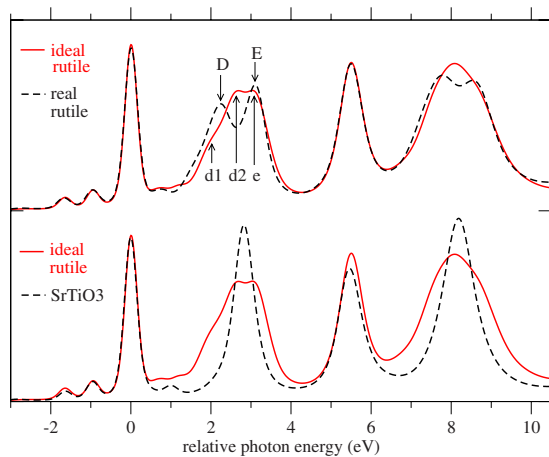


FIG. 4. (Color online)  $L_{2,3}$ -edge spectra calculated with MC-PS with clusters of about 300 atoms. Comparison between  $\text{SrTiO}_3$  and rutile  $\text{TiO}_2$  with either the real structure or an ideal rutile structure made of undistorted  $\text{TiO}_6$  octahedra.

structure. In ideal rutile, the  $L_3$ - $e_g$  peak is split into three lines (labeled d1, d2, and e) rather than into two (D, E) as in real rutile. The total width and the asymmetry of the  $L_3$ - $e_g$  peak are however very close in the two systems. This shows that the distortion of the  $\text{TiO}_6$  octahedra is not a necessary condition for the  $L_3$ - $e_g$  peak splitting but the distortion is required for a clear doublet line shape. In the lower panel of Fig. 4 the ideal rutile spectrum is compared with the  $\text{SrTiO}_3$  spectrum. The individual  $\text{TiO}_6$  octahedra in these two structures are almost identical, namely, perfect octahedra with a Ti-O bond length that differs by less than 1%. So on the basis of a  $\text{TiO}_6$  cluster model, one would expect the  $\text{SrTiO}_3$  and the ideal rutile spectra to be identical. However, it is seen that the spectrum of ideal rutile differs more strongly from  $\text{SrTiO}_3$  than from real rutile. We conclude that the difference in line shape between  $\text{SrTiO}_3$  and rutile  $\text{TiO}_2$  should be at-

tributed mainly to the structural differences beyond the first nearest-neighbor shell, i.e., to the different stacking of the  $\text{TiO}_6$  octahedra rather than to the distortion of the individual octahedra.

We may draw the following conclusions from this analysis. (a) The distortion of the  $\text{TiO}_6$  octahedra is not a sufficient condition for the  $L_3$ - $e_g$  peak splitting since there is no splitting for an isolated (distorted)  $\text{TiO}_6$  octahedron. (b) The distortion is not even a necessary condition since ideal rutile made from undistorted octahedra also shows a  $L_3$ - $e_g$  peak splitting of about the same width as real rutile. (c) The distortion has, however, a non-negligible influence on the fine structure of the  $L_3$ - $e_g$  peak and line shapes in good agreement with experiment require big clusters with the correct stacking and distortion of  $\text{TiO}_6$  octahedra.

#### IV. CONCLUDING REMARKS

In summary we have calculated the  $L_{2,3}$ -edge spectra of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  using the multichannel multiple-scattering approach and found very good agreement with experiment. Both local multiplet and long-range band-structure interactions are necessary ingredients for a correct description of the  $\text{TiO}_2$  spectra. We have shown that the characteristic  $L_3$ - $e_g$  peak splitting in  $\text{TiO}_2$  is a long-range band-structure effect which reflects the crystal structure of  $\text{TiO}_2$  on a length scale of about 1 nm. While the distortion of the  $\text{TiO}_6$  octahedra plays a non-negligible role for the precise shape of the  $L_3$ - $e_g$  feature, it is neither sufficient nor necessary for producing a  $L_3$ - $e_g$  peak splitting of the observed width. This clarification of the origin of the spectral fine structure should be helpful for a correct interpretation of  $L_{2,3}$ -edge spectra in nanostructured  $\text{TiO}_2$ . More generally we have shown that the multichannel multiple-scattering method provides an accurate theoretical scheme which makes it possible to account for the structural sensitivity of  $L_{2,3}$ -edge spectra in a predictive way.

- <sup>1</sup>J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier, and J. C. Fuggle, Phys. Rev. B **32**, 4905 (1985).
- <sup>2</sup>J. Schwitalla and H. Ebert, Phys. Rev. Lett. **80**, 4586 (1998).
- <sup>3</sup>P. Krüger and C. R. Natoli, Phys. Rev. B **70**, 245120 (2004).
- <sup>4</sup>E. L. Shirley, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 1187 (2005).
- <sup>5</sup>R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J. M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi, and H. Kuroda, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 797 (1989).
- <sup>6</sup>G. van der Laan, Phys. Rev. B **41**, 12366 (1990).
- <sup>7</sup>F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 928 (1990).
- <sup>8</sup>K. Okada and A. Kotani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **62**, 131 (1993).
- <sup>9</sup>F. M. F. de Groot, M. O. Figueiredo, M. J. Basto, M. Abbate, H. Petersen, and J. C. Fuggle, Phys. Chem. Miner. **19**, 140 (1992).
- <sup>10</sup>J. P. Crocombette and F. Jollet, J. Phys.: Condens. Matter **6**,

10811 (1994).

- <sup>11</sup>M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, and R. Ahuja, Phys. Rev. B **70**, 115101 (2004).
- <sup>12</sup>J. C. Woicik, E. L. Shirley, C. S. Hellberg, K. E. Anderson, S. Sambasivan, D. A. Fischer, B. D. Chapman, E. A. Stern, P. Ryan, D. L. Ederer, and H. Li, Phys. Rev. B **75**, 140103(R) (2007).
- <sup>13</sup>G. Fronzoni, R. De Francesco, M. Stener, and M. Causa, J. Phys. Chem. B **110**, 9899 (2006).
- <sup>14</sup>O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
- <sup>15</sup>This is equivalent to the LDA+ $U$  method from the localized limit in absence of spin and orbital polarization, where  $\Delta E_d = (5 - n_d)(U - J)/10$  with  $n_d$  being the ground-state  $d$ -electron number, see, e.g., M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
- <sup>16</sup>R. Nyholm, N. Martensson, A. Lebugle, and U. Axelsson, J. Phys. F: Met. Phys. **11**, 1727 (1981).

- <sup>17</sup>S. O. Kucheyev, T. van Buuren, T. F. Baumann, J. H. Satcher, Jr., T. M. Willey, R. W. Meulenberg, T. E. Felter, J. F. Poco, S. A. Gammon, and L. J. Terminello, *Phys. Rev. B* **69**, 245102 (2004).
- <sup>18</sup>H. Ikeno, M. Frank, F. de Groot, E. Stavitski, and I. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 104208 (2009).
- <sup>19</sup>Open-boundary conditions in the multiple-scattering calculation

correspond to an embedding of the cluster into a background of free electron states. For very small cluster sizes, the coupling to the free electron states leads to an extra broadening of the spectra (especially for the single atom “1” in Fig. 3) as well as to a “metallic” peak at the Fermi cutoff (marked with a dotted line in Fig. 3). However, these finite-size effects vanish quickly with increasing cluster size.

# Annexe B

## Liste des publications

Tous les articles ci-dessous (sauf les deux articles à la fin, HL1,2) sont parus dans les journaux internationaux à comité de lecture (ACL). J'ai séparé les articles réguliers et les articles publiés dans des proceedings d'une conférence. A l'intérieur de chaque groupe, l'ordre est chronologique.

### ACL – articles réguliers

1. *On an analytic expression for the one-magnon dispersion relation in a Heisenberg anti-ferromagnet*,  
P. Krüger, P. Schuck,  
Europhys. Lett. **27** (1994), 395.
2. *Magnetic structures of bct manganese in the bulk and at the (001) surface*,  
P. Krüger, O. Elmouhssine, C. Demangeat, J. C. Parlebas,  
Phys. Rev. B **54** (1996), 6393.
3. *Calculation of 3s photoemission spectra of vanadium on graphite*,  
P. Krüger, M. Taguchi, J. C. Parlebas, and A. Kotani,  
Phys. Rev. B **55** (1997), 16466.
4. *Magnetism of epitaxial 3d transition metal monolayers on graphite*,  
P. Krüger, A. Rakotomahevitra, J. C. Parlebas, C. Demangeat,  
Phys. Rev. B **57** (1998), 5276.
5. *3s photoemission spectra of 3d-transition-metal adatoms on graphite*,  
P. Krüger, J. C. Parlebas, A. Kotani,  
Phys. Rev. B **59** (1999), 15093.
6. *Magnetism of 3d transition metal monolayers on Cu(111) and Ag(111)*,  
P. Krüger, M. Taguchi, and S. Meza-Aguilar,  
Phys. Rev. B **61** (2000) 15277.
7. *Magnetic structure of fcc Fe on Cu(111)*,  
P. Krüger,  
Phys. Rev. B. **64** (2001) 094404.

8. *Calculation of core-level photoemission spectra of Mn films on Ag(001)*,  
P. Krüger, A. Kotani,  
Phys. Rev. B **68** (2003) 035407.
9. *Theoretical study of X-ray photoemission, X-ray absorption and resonant X-ray emission spectroscopy at Mn L<sub>2,3</sub> edge of Mn films on Ag*,  
M. Taguchi, P. Krüger, J. C. Parlebas, A. Kotani,  
J. Phys. Soc. Japan **73** (2004) 1347.
10. *X-ray absorption spectra at the Ca L<sub>2,3</sub> edge calculated within multichannel multiple scattering theory*,  
P. Krüger, C. R. Natoli,  
Phys. Rev. B **70** (2004) 245120.
11. *Theoretical study of resonant x-ray emission spectroscopy of Mn films on Ag*,  
M. Taguchi, P. Krüger, J. C. Parlebas, A. Kotani,  
Phys. Rev. B **73** (2006) 125404.
12. *Experimental and theoretical evidence for substitutional molybdenum atoms in the TiO<sub>2</sub>(110) subsurface*,  
B. Domenichini, G. A. Rizzi, P. Krüger, M. Della Negra, Z. S. Li, M. Petukhov, G. Granozzi, P. J. Moller, S. Bourgeois,  
Phys. Rev. B **73** (2006) 245433.
13. *Understanding the 2p core-level spectra of manganese : Photoelectron spectroscopy experiments and Anderson impurity model calculations*,  
A. K. Shukla, P. Krüger, R. S. Dhaka, D. I. Sayago, K. Horn, S. R. Barman,  
Phys. Rev. B **75** (2007) 235419.
14. *Adsorption and diffusion of a molybdenum atom on the TiO<sub>2</sub>(110) surface : A first principle study*, A. Md. Asaduzzaman, P. Krüger,  
Phys. Rev. B **76** (2007) 115412.
15. *Defect States at the TiO<sub>2</sub>(110) Surface Probed by Resonant Photoelectron Diffraction*,  
P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandresris, P. Le Fèvre, A. M. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini, A. Morgante,  
Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 055501.
16. *Influence of sp-d hybridization on the electronic structure of Al-Mn alloys*,  
A. K. Shukla, C. Biswas, R. S. Dhaka, S. C. Das, P. Krüger, S. R. Barman,  
Phys. Rev. B **77** (2008) 195103.
17. *Field-induced tip-sample oxygen transfer in scanning tunneling microscopy on TiO<sub>2</sub>(1 1 0) (1x1)*, M. Petukhov, P. Krüger, B. Domenichini, S. Bourgeois,  
Surface Science **602** (2008) 2558.
18. *Adsorption and cluster growth of vanadium on TiO<sub>2</sub>(110) studied by density functional theory*, A. Md. Asaduzzaman, P. Krüger,  
J. Phys. Chem. C **112** (2008) 4622.



19. *Adsorption of 3d Transition Elements on a TiO<sub>2</sub>(110) Surface*,  
A. Md. Asaduzzaman, P. Krüger,  
J. Phys. Chem. C **112** (2008) 19616.
20. *Molybdenum thin film growth on a TiO<sub>2</sub> (110) substrate*,  
P. Krüger, M. Petukhov, B. Domenichini, S. Bourgeois,  
J. Mol. Struct : THEOCHEM **903** (2009) 67.
21. *Molybdenum Clusters on a TiO<sub>2</sub>(110) Substrate Studied by Density Functional Theory*,  
P. Krüger,  
J. Phys. Chem. C **113** (2009) 5308.
22. *Resonant photoelectron and photoelectron diffraction across the Fe L<sub>3</sub>-edge of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*,  
H. Magnan, P. Le Fèvre, D. Chandesris, P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini , A.  
Verdini , L. Floreano , A. Morgante,  
Phys. Rev. B **81** (2010) 085121.
23. *Multichannel multiple scattering calculation of L-2,L-3-edge spectra of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> :  
Importance of multiplet coupling and band structure*,  
P. Krüger,  
Phys. Rev. B **81** (2010) 125121.

### ACL – dans proceedings d'un congrès

24. *Magnetism of a Ru adlayer on graphite*,  
P. Krüger, C. Demangeat, J. C. Parlebas, A. Mokrani,  
Mat. Sci. Engin. B **37** (1996), 242.
25. *Magnetic structure of bct manganese in the bulk and at the (001) surface*,  
P. Krüger, O. Elmouhssine, C. Demangeat, J. C. Parlebas,  
J. Magn. Magn. Mat. **156** (1996), 91.
26. *Spin-polarization of thin Mn films on Fe(107)*,  
O. Elmouhssine, M. Freyss, P. Krüger, J. C. Parlebas, C. Demangeat, J. Khalifeh, A.  
Vega, A. Mokrani,  
J. Magn. Magn. Mat. **156** (1996), 199.
27. *Calculation for core-s-XPS of transition metals on graphite*,  
J. C. Parlebas, P. Krüger, M. Taguchi, C. Demangeat, A. Kotani,  
Surf. Sci. **377-379** (1997), 177.
28. *Magnetism of hexagonal 4d transition metal monolayers*,  
P. Krüger, A. Rakotomahevitra, G. Moraitis, J. C. Parleba, C. Demangeat,  
Physica B **237-238** (1997), 278.
29. *Magnetism of epitaxial Ru and Rh monolayers on graphite*,  
P. Krüger, J. C. Parlebas, G. Moraitis, C. Demangeat,  
Comput. Mat. Sci. **10** (1998), 265.

30. *Calculation of 3s photoemission spectra of 3d transition metal atoms on graphite*,  
P. Krüger, M. Taguchi, J. C. Parlebas, A. Kotani,  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **92** (1998), 91.
31. *3s photoemission spectra of 3d-transition-metal atoms on graphite*,  
P. Krüger, M. Taguchi, A. Kotani, J. C. Parlebas,  
Physica B **259-261** (1999), 1112.
32. *Growth and magnetism of Ru films on graphite*,  
C. Binns, S. H. Baker, K. W. Edmonds, P. Krüger, J. C. Parlebas, C. Demangeat,  
J. Magn. Soc. Japan **23** (1999), 593.
33. *Magnetism of hexagonal V and Cr monolayers, free-standing and absorbed on Ag(111)*,  
M. Taguchi, C. Demangeat, J. C. Parlebas, P. Krüger,  
Comput. Mat. Sci. **17** (2000) 459.
34. *Impurity model calculations for Mn 2p photoemission spectra of ultrathin films on Ag(001)*,  
P. Krüger,  
Physica B **318** (2002) 310.
35. *Reactivity between molybdenum and TiO<sub>2</sub> (110) surfaces : evidence of a sub-monolayer mode and a multilayer mode*,  
B. Domenichini, P. Krüger, A. Brevet, S. Bourgeois, Z. Li, P. J. Moller,  
Appl. Surf. Science **244** (2005) 403.
36. *Multi-channel multiple scattering theory for XAFS. Application to L<sub>2,3</sub> edges of Ca*,  
P. Krüger, C. R. Natoli,  
Phys. Scr. **T115** (2005) 146.
37. *Theoretical study of X-ray photoemission, X-ray absorption and resonant X-ray emission spectroscopy of Mn films on Ag*, M. Taguchi, P. Krüger, J.-C. Parlebas, A. Kotani,  
Phys. Scripta, **T115** (2005) 122.
38. *Theory of Ca L<sub>2,3</sub>-edge XAS using a novel multichannel multiple-scattering method*,  
P. Krüger, C. R. Natoli,  
J. Synchrotron Rad. **12** (2005) 80.
39. *Dynamics of molybdenum nano structure formation on the TiO<sub>2</sub>(110) surface : A kinetic Monte Carlo approach*,  
G. Le Saux, P. Krüger, B. Domenichini, L. Imhoff, S. Bourgeois,  
Appl. Surf. Science **252** (2006) 5399.
40. *Defects at the TiO<sub>2</sub>(100) surface probed by resonant photoelectron diffraction*,  
P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesaris, P. Le Fèvre, L. Floreano, A. Cossaro, A. Verdini, A. Morgante,  
Surface Science **601** (2007) 3952.
41. *Multiplet coupling and band structure in L<sub>2,3</sub>-edge XAS through multi-channel multiple scattering theory*,  
P. Krüger,  
J. Phys. : Conf. Ser. **190** (2009) 012006.

42. *New fine structures resolved at the ELNES Ti-L<sub>2,3</sub> edge spectra of anatase and rutile : Comparison between experiment and calculation*,  
M. Cheynet, S. Pokrant, S. Irsen and P. Krüger,  
Ultramicroscopy **110** (2010) 1046.

## Articles parus dans des journaux sans comité de lecture

Je ne mentionne que les deux articles suivants qui ont été sélectionnés pour publication dans les “Highlights” de deux grands instruments européens, les synchrotrons ESRF (Grenoble) et ELETTRA (Trieste, Italie).

**HL1** *A new computational scheme for x-ray absorption spectroscopy in strongly-correlated systems*,

P. Krüger and C. R. Natoli, ESRF Highlights 2002, p.42.

(voir : <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2002>)

**HL2** *Probing electronic charge localisation in semiconductors by resonant photoelectron diffraction*,

P. Krüger et al. ELETTRA Research Highlights 2007-08, p.42-43.

(voir : <http://www.elettra.trieste.it/science/highlights/index.html>)

# Annexe C

## Liste des communications orales

Voici la liste de mes communications orales ces cinq dernières années (depuis 2006).

### Conférences invités

- International workshop on x-ray scattering and electronic structures, SPring-8, Harima, Japon, 5-7 Juin 2006.  
*Recent advances in multi-channel multiple scattering theory for the calculation of electron spectroscopies,*
- Workshop on X-ray spectroscopies, Lausanne, Suisse, 30 janv – 1 fév. 2008.  
*Multichannel multiple scattering theory for x-ray absorption,*  
<http://www.anorg.chem.uu.nl/people/staff/FrankdeGroot/woXS/woXS%20participants.htm>
- 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS14), Camerino (Italie), 26-31 juillet 2009,  
*Multiplet couplings and band structure in L2,3-edge absorption through multi-channel multiple scattering theory,*  
<http://www.xafs14.it/>
- Workshop on Quantitative HAADF-STEM Imaging and EELS (AdSTEM2009) Piran (Slovenie), 11-14 oct. 2009,  
*EELS modeling.*  
<http://nano.ijs.si/adstem2009/program.html>
- Coupling XAS and theoretical chemistry for heavy atoms (GNR PARIS & Actinet I3 Workshop), Avignon 23-24 juin 2010,  
*Long range bonding and short range correlation effects in L2,3-edge spectra*  
[http://www.actinet-i3.eu/index.php?option=com\\_content&view=article&id=29](http://www.actinet-i3.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=29)

### Communications orales contribuées

- ECOSS24 - European Conference on Surface Science, Paris, 3-9 septembre 2006.  
*Defects at the TiO<sub>2</sub>(100) surface probed by resonant photoelectron diffraction.*
- 21st International Conference on X-ray and Inner-shell Processes Paris, 22-27 juin 2008.  
*Non-local effects of Ti-d states in TiO<sub>2</sub> evidenced by x-ray absorption and resonant photo-*

*electron diffraction.*

<http://x08.spectro.jussieu.fr/>

- 6th International Workshop on Oxide Surfaces Schladming (Autriche), 18-23 janvier 2009.  
*Theoretical studies on adsorption and thin film growth of transition metals on TiO<sub>2</sub>(110).*  
<http://surface-science.uni-graz.at/IWOX-VI/>
- Workshop on HArD X-ray Photo-Emission Spectroscopy (HAXPES), Synchrotron SOLEIL, Paris, 18-19 janvier 2010.  
*Resonant photoelectron diffraction of transition metal oxides*

## Cours dans des écoles d'été

- XAS et techniques associées, Aussois, 12–17 juin 2006.  
Cours : *Multichannel en absorption X.*
- Vth international School on Magnetism and Synchrotron Radiation, Mittelwihr, 19–24 oct. 2008.  
Tutorial : *XAS modeling in mono-electronic approach*  
<http://mw2008.u-strasbg.fr/>
- International Workshop and Winterschool : Photoemission, Dijon, 22-27 Fév. 2010.  
Cours : *Core-level lineshapes and resonant photoelectron diffraction.*  
<http://www.mainz.uni-mainz.de/603.php>
- LighTnet Code Dissemination Workshop, Frascati, 29/03-02/04/2010.  
*Linear and circular dichroism in absorption* (cours), *Multichannel multiple scattering theory* (cours et tutorial).

# Annexe D

## Activités d'encadrement

### Thèse de doctorat

Thésard : M. Issam Koutiri.

En cours depuis le 01/12/08.

Ecole doctorale Carnot. Université de Bourgogne.

Mon taux d'encadrement : 75%. Directeur de thèse : Dr. S. Bourgeois.

Sujet : *Modélisation ab initio de nanostructures d'oxyde de tungstène.*

Publication (en préparation) : I. Koutiri, P. Krüger, S. Bourgeois. *First principles study on potassium doped tungstène trioxide.*

Voir chapitre 4.5.

### Stage de master

Stagiaire : M. Guillaume Le Saux.

Période : 01/04/04–31/09/04 (6 mois).

Stage D.E.S.R., Master II "Chimie des Interfaces et Matériaux", Université de Bourgogne.

Mon taux d'encadrement : 75%. Directeur de stage : Prof. B. Domenichini.

Sujet : *Simulation à l'échelle atomique de la diffusion du molybdène sur la surface du TiO<sub>2</sub>(110).*

Publication : G. Le Saux, P. Krüger, B. Domenichini, L. Imhoff, S. Bourgeois, *Dynamics of molybdenum nano structure formation on the TiO<sub>2</sub>(110) surface : A kinetic Monte Carlo approach*, Appl. Surf. Science **252** (2006) 5399.

Voir chapitre 4.5.

### Stages post-doctoraux

(1) Stagiaire : Dr. Abu Md. Asaduzzaman.

Période : 01/04/06–31/03/07 (12 mois). Financement : Conseil Régional de Bourgogne.

Sujet : Etude multi-échelles de la dynamique des nanostructures sur des surfaces d'oxydes : rôle de la diffusion, de la réactivité et des interactions latérales.

Publications : A. Md. Asaduzzaman and P. Krüger, Phys. Rev. B **76** (2007) 115412, *idem* J. Phys. Chem. C **112** (2008) 4622, *idem* J. Phys. Chem. C **112** (2008) 19616.

Voir chapitre 4.

(2) Stagiaire : Dr. Fabiana Da Pieve.

Période : 12/03/07–11/09/08 (18 mois). Financement : Agence National de Recherche.

Sujet : RPED – Développement de la diffraction de photoélectrons résonante pour l'étude de la structure électronique des surfaces. Publication (en préparation) : F. Da Pieve, J. Osterwalder, P. Krüger, *First principles calculation of valence band photoemission from Cu(111). Competition between initial state dispersion and final state scattering effects.*

Voir chapitre 5.3.



# Annexe E

## Curriculum vitae

Nom : Krüger  
Prénom : Peter  
Grade : Maître de Conférences (classe normale)  
Etablissement : Université de Bourgogne  
Date de naissance : 01/02/1968  
Section CNU : N° 31 : chimie théorique, physique, analytique.

### Carrière

1989 – 1994 Etudes de physique aux universités de Karlsruhe (D) et Grenoble I  
1994 – 1997 Thèse de doctorat en physique à l'université Strasbourg I. Titre : *Magnétisme et spectroscopie de photoémission de films adsorbés de métaux de transition.*  
1998 – 1999 Stage postdoctoral à l'Institute for Solid State Physics, Tokyo, Japon.  
1999 – 2003 Chercheur contractuel au European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble.  
2003 – Maître de Conférences à l'université de Bourgogne.

### Production scientifique

- auteur ou co-auteur de 42 articles dans journaux internationaux à comité de lecture, dont 1 Phys. Rev. Lett., 15 Phys. Rev. B, 3 J. Chem. Phys. C. Premier (ou seul) auteur de 22 articles.
- 20 communications orales dans des congrès internationaux, dont 6 conférences invitées.
- données *Web of Science* du 31/08/2010 :  
(*Author : Kruger P\**, *Address : Dijon OR Grenoble OR Tokyo OR Strasbourg*)  
nombre de publications = 39, somme des citations = 295, facteur H = 11.

### Coordination et animation de la recherche

- **porteur d'un projet** de l'agence nationale de recherche (**ANR**), programme Jeunes Chercheurs 2005 : *RPED – Développement de la diffraction de photoélectrons résonante pour l'étude de la structure électronique des surfaces.*

- **coordinateur local d’un réseau européen** sur la théorie des spectroscopies par rayonnement synchrotron : *LighTnet – Light Source Theory Network*, FP6, 2006–2010.
- **co-organisateur d’un atelier** : *International Workshop and Winterschool : Photoemission*, Dijon, 22-27 Fév. 2010. <http://www.mainz.uni-mainz.de/603.php>
- **rapporteur de publications** dans les journaux Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. B, Langmuir, J. Phys. Chem. C, EPL, Surface Science et d’autres. Rapporteur d’un projet ANR blanc.
- **membre de jurys de thèse** : comme rapporteur pour F. Da Pieve, Rome, nov. 2006 et O. Bunau, Grenoble, nov. 2010 ; comme examinateur pour A. El Hilali, Dijon oct. 2008 et Y. Kalugina, Dijon oct. 2010.