



HAL
open science

Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI

Thomas Chanier

► **To cite this version:**

Thomas Chanier. Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI. Physique [physics]. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2008. Français. NNT: . tel-00363983v2

HAL Id: tel-00363983

<https://theses.hal.science/tel-00363983v2>

Submitted on 28 Feb 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE
**Propriétés magnétiques et structure
électronique des semi-conducteurs magnétiques
dilués de type II-VI**

Présentée et soutenue publiquement le 29 août 2008 par :

Thomas Chanier

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université de Provence
Spécialité : Physique de l'état solide

Sous la direction de :

Monsieur Roland Hayn

Devant la commission d'examen représentée par :

Monsieur Alain Deville (Président du Jury)
Monsieur Andrés Saúl (Rapporteur)
Monsieur Tim Ziman (Rapporteur)

N° D'ORDRE : XXXXXXXXXX

THESE
Propriétés magnétiques et structure
électronique des semi-conducteurs magnétiques
dilués de type II-VI

Écrit par :

Thomas CHANIER

En vue de l'obtention du grade de :

Docteur de l'Université de Provence
Spécialité : Physique de l'état solide



Année 2008

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Table des matières | A |
| Remerciements | i |
| Résumé | ii |
| Abstract | iii |
| Introduction | 1 |
| 1 Spintronique | 3 |
| 1.1 Définition et problématique | 4 |
| 1.2 Injection de porteurs polarisés en spin | 5 |
| 1.2.1 Injection à l'interface métal FM-SC | 5 |
| 1.2.2 SC magnétiques dilués | 5 |
| 1.3 Exemples de dispositifs | 6 |
| 1.3.1 SpinLED | 6 |
| 1.3.2 SpinFET | 7 |
| 2 Approche <i>ab initio</i> | 8 |
| 2.1 Introduction | 9 |
| 2.2 Théorie de la fonctionnelle densité | 11 |
| 2.2.1 Formalisme | 11 |
| 2.2.2 L'approximation de la densité locale L(S)DA | 12 |
| 2.3 L'approximation LSDA+ U | 14 |
| 2.3.1 Effet de la correction d'Hubbard | 14 |
| 2.3.2 Définition de la fonctionnelle LSDA+ U | 14 |
| 2.4 La méthode FPLO | 17 |
| 2.4.1 Principe | 17 |
| 2.4.2 Quelques relations utiles | 19 |
| 3 Semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI | 20 |
| 3.1 Description du SC hôte | 21 |
| 3.1.1 Structure cristalline | 21 |
| 3.1.2 Structure électronique | 22 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.1.3 | Dopage en porteurs de charge | 25 |
| 3.2 | Propriétés des impuretés magnétiques | 25 |
| 3.2.1 | Ion magnétique isolé dans le réseau SC | 25 |
| 3.2.2 | Interactions d'échange entre impuretés magnétiques et porteurs de charge : couplages d'échange $sp-d$ | 26 |
| 3.2.3 | Interactions d'échange entre impuretés magnétiques : couplages d'échange $d-d$ | 28 |
| 4 | Calculs <i>ab initio</i> | 30 |
| 4.1 | Couplages d'échange $d-d$ | 31 |
| 4.1.1 | Description des calculs <i>ab initio</i> | 31 |
| 4.1.2 | Calcul des couplages d'échange entre premiers voisins dans les composés ZnO:Co et ZnO:Mn wurtzite | 33 |
| 4.1.3 | Tendance chimique dans la série des DMS II-VI de type zinc blende | 44 |
| 4.1.4 | Tendance chimique dans la série des DMS II-VI de type wurtzite | 47 |
| 4.2 | Effet du dopage en porteurs de charge sur les interactions magnétiques | 51 |
| 4.2.1 | Description de la méthode | 51 |
| 4.2.2 | Etude du dopage de type n | 52 |
| 4.2.3 | Etude du dopage de type p | 52 |
| 4.3 | Couplages d'échange $sp-d$ | 55 |
| 4.3.1 | Approximation du champ moyen | 55 |
| 4.3.2 | Calcul des couplages d'échange dans la série des DMS II-VI de type zinc blende | 56 |
| 4.3.3 | Existence d'un état localisé | 59 |
| 5 | Calculs analytiques | 64 |
| 5.1 | Calcul perturbatif des couplages d'échange | 65 |
| 5.1.1 | Hamiltonien modèle d'Anderson | 65 |
| 5.1.2 | Echange $sp-d$ | 66 |
| 5.1.3 | Echange $d-d$ | 69 |
| 5.2 | Résultats | 73 |
| 5.2.1 | Modèle à 2 niveaux de l'hybridation $p-d$ | 73 |
| 5.2.2 | Calcul des couplages d'échange | 74 |
| 5.2.3 | Insuffisance de la théorie conventionnelle du superéchange pour les composés à base de ZnO | 75 |
| 5.3 | Etat localisé de l'impureté magnétique | 76 |
| 5.3.1 | Introduction | 76 |
| 5.3.2 | Modèle analytique | 79 |
| 5.3.3 | Résultats | 85 |

| | |
|---|------------|
| 6 Propriétés magnétiques des lacunes dans les SC II-VI | 88 |
| 6.1 Etat de l'art | 89 |
| 6.2 Etude <i>ab initio</i> | 89 |
| 6.2.1 Description de la méthode | 89 |
| 6.2.2 Choix de la base | 90 |
| 6.2.3 Résultats | 92 |
| 6.2.4 Structure électronique | 92 |
| 6.3 Calcul analytique | 94 |
| 6.3.1 Modèle du cluster moléculaire | 94 |
| 6.3.2 Hamiltonien monoélectronique | 95 |
| 6.3.3 Hamiltonien polyélectronique | 97 |
| 6.4 Conclusion de l'étude | 99 |
| 6.4.1 Stabilité de l'état magnétique dans la série II-VI | 99 |
| 6.4.2 Lacunes de Zn dans ZnO : vers une nouvelle classe de DMS ferromagnétiques? | 101 |
| Conclusion | 103 |
| A Données expérimentales | 106 |
| B Valeurs numériques de l'étude <i>ab initio</i> | 112 |
| Bibliographie | 119 |

Remerciements

Pour ne pas oublier quelqu'un, je ne remercierai personne... Non, bien sûr selon la coutume, il est d'usage lors de la rédaction d'une thèse de remercier au moins son chef... Donc, je commence par mon directeur de thèse, Mr Roland Hayn, professeur de l'Université Paul Cézanne, pour avoir encadré efficacement cette thèse. Ses idées quasi-innées sur la physique de la matière condensée ont permis un bon accomplissement de mes travaux de thèse. Je fais une spéciale dédicace à Mr Anatoli Stepanov, professeur de l'Université Paul Cézanne, pour ses précieux conseils qui ont orienté mes recherches. Je remercie Mr André Ghorayeb, professeur de l'Université Paul Cézanne, qui grâce à son oeil affûté, a supprimé les dernières coquilles de cette version finale de ma thèse.

Je remercie également mon grand ami, Pascal Sati, ex-doctorant devenu docteur un an avant moi. Nos discussions et les parties interminables de backgammon que nous faisons ensemble m'ont largement motivé. Je remercie aussi Adrien Savoyant, doctorant. L'instruction de certains dossiers à charge a contribué à la bonne ambiance au labo dans cette phase terminale de rédaction de thèse. Enfin, bien sûr, ne pas oublier ses sponsors... mes parents dont l'aide orthographique et grammaticale a permis de rendre ce manuscrit à peu près lisible...

A noter qu'il n'y a que très peu de synonymes au mot remercier sauf peut-être licencier mais c'est une autre histoire... Ma liste n'est donc forcément pas exhaustive pour éviter quelques lourdeurs de style liées aux répétitions. Pour tous ceux non-susnommés qui m'en veulent, je m'en excuse et leur adresse toute ma sollicitude.

Résumé

Pour réaliser des composants de spintronique innovants, on recherche aujourd'hui des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante. Le but de cette thèse est l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type II-VI ZnB^{VI} ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) dopés Co et Mn.

Nos résultats sont les suivants. Tout d'abord, l'étude *ab initio* des couplages d'échange entre deux ions magnétiques premiers voisins montre l'insuffisance de la fonctionnelle LSDA (approximation de la densité locale polarisée en spin) pour décrire l'état fondamental des DMS. Grâce à la LSDA+ U , qui prend en compte la corrélation forte entre électrons des couches $3d$ des métaux de transition par l'ajout d'une correction de type Hubbard, on obtient des constantes d'échange $d-d$ antiferromagnétiques de l'ordre de quelques meV pour les composés à base de Co et Mn non-dopés électriquement. Le dopage de type p permet d'obtenir des températures de Curie ferromagnétiques de l'ordre de 100 K.

Nous avons ensuite calculé les couplages d'échange $sp-d$ $N\alpha$ ($N\beta$) entre électrons (trous) de la bande de conduction (de valence) et impuretés magnétiques. Les valeurs LSDA+ U de $N\alpha$ ferromagnétiques et $N\beta$ antiferromagnétiques obtenues dans l'approximation du champ moyen sont de l'ordre de 0.1 eV et -1 eV respectivement. Les plus larges valeurs de $N\beta$ pour ZnO:Mn et ZnO:Co impliquent la formation d'un état localisé séparé de la bande de valence dans les composés à faible concentration d'ions magnétiques.

Les résultats d'un traitement perturbatif de l'Hamiltonien modèle d'Anderson indiquent l'insuffisance de la théorie conventionnelle du superéchange pour décrire les couplages d'échange $d-d$ dans les composés ZnO:Mn et ZnO:Co indiquant la limite du couplage fort dans ces composés. Un modèle analytique sur le réseau de Bethe incluant les éléments essentiels de la structure de bande des DMS montre que la présence de l'état lié séparé de la bande de valence dans les composés à base de ZnO est due à l'hybridation forte entre les états $3d$ de l'impureté magnétique et la bande de valence.

L'état fondamental des lacunes neutres d'anions et de cations isolées dans les semi-conducteurs II-VI est examiné par une combinaison de calculs *ab initio* et analytiques. On montre que la lacune de Zn dans ZnO porte un spin $S = 1$ en accord avec l'expérience. Dans les autres composés II-VI moins ioniques, cet état triplet est quasi-dégénéré avec un état singulet de spin nul. Les lacunes d'anions sont non-magnétiques.

Abstract

For innovating spintronic applications, it is a key issue to find ferromagnetic semiconductors at room temperature. The aim of this thesis is to study the electronic structure and magnetic properties of II-VI diluted magnetic semiconductors (DMS) ZnB^{VI} ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) doped with Co and Mn.

Our results are as follows. A first-principle study of nearest-neighbor exchange couplings between magnetic impurities shows the inefficiency of the exchange-correlation energy functional LSDA (local spin density approximation) pointing to the necessity to take into account properly the strong electron correlation in the transition metal $3d$ shell. This is corrected by means of the LSDA+ U approximation (LSDA with a Hubbard-type correction for electrons in $3d$ shell). With this functional we find weak antiferromagnetic nearest-neighbor exchange couplings for non-electrically doped Co and Mn based DMS of the order of a few meV. The p-type doping yields ferromagnetic Curie temperatures of the order of 100 K.

The sp - d exchange constants $N\alpha$ ($N\beta$) between conduction band electrons (valence band holes) and magnetic impurities are calculated. LSDA+ U mean-field values of ferromagnetic $N\alpha$ and antiferromagnetic $N\beta$ are of the order of 0.1 eV and -1 eV respectively. The large values of $N\beta$ for ZnO:Mn and ZnO:Co point to the formation of a localized state above valence band maximum in low magnetically doped samples.

The results of a perturbative treatment of an Anderson model Hamiltonian show the inefficiency of the conventional superexchange theory to describe d - d exchange couplings in ZnO:Mn and ZnO:Co pointing to the strong coupling limit in those compounds. A Bethe lattice analytical model which includes the most important features of DMS electronic structure shows the formation of a localized state in ZnO-based DMS due to the strong hybridization between transition metal $3d$ levels and the valence band.

The ground state of neutral single anion and cation vacancies in II-VI semiconductors is examined by a combination of *ab initio* and analytical calculations. The Zn vacancy in ZnO is shown to carry a spin $S = 1$ in agreement with experiments. In less ionic II-VI compounds, this triplet state is nearly degenerate with a singlet state of spin null. The anion vacancies are non-magnetic.

Introduction

Depuis l'apparition du premier transistor en 1954, la microélectronique s'est révélée comme un bouleversement technologique majeur de la fin du vingtième siècle. L'amélioration des performances des puces des ordinateurs a pu se réaliser grâce à une diminution accrue des tailles de composants qui sont à l'heure actuelle de l'ordre de quelques distances atomiques. A cette échelle, des obstacles physiques fondamentaux apparaissent et il est nécessaire de prendre en compte la nature quantique des électrons. C'est pourquoi on essaie de trouver de nouveaux axes de recherche, pouvant supplanter l'électronique classique aux dimensions nanométriques. Parmi les alternatives intéressantes se trouve la spintronique qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information.

La découverte de la magnéto-résistance géante en 1988 par Albert Fert et P. Grünberg (Prix Nobel 2007) a suscité au sein de la communauté scientifique un très vif intérêt pour la spintronique. Elle promet en effet des performances encore non égalées en matière d'intégrabilité, de temps de commutation et de consommation. La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons requiert des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation. Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) jouent un rôle important car ils permettraient d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique. Pour cela, les DMS doivent être ferromagnétiques à température ambiante comme cela semble être le cas de certains composés de type II-VI pour lesquels des interactions ferromagnétiques à température ambiante ont été rapportées sans en démontrer clairement l'origine intrinsèque.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI forment une classe importante de DMS dans laquelle le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés indépendamment. Les composés $ZnMnA$ et $ZnCoA$ ($A=S, Se, Te$) sont des composés très étudiés depuis une vingtaine d'années. Les oxydes magnétiques dilués comme $ZnMnO$ et $ZnCoO$ par contre, sont une nouvelle classe de DMS encore mal connue et la nature des interactions magnétiques reste à élucider. Le dopage de type p des DMS de type II-VI est un challenge et le contrôle des interactions magnétiques par le dopage électrique pourrait aboutir à un DMS ferromagnétique à température ambiante. Outre les DMS

classiques dopés par des ions magnétiques, les semi-conducteurs II-VI possèdent intrinsèquement des défauts magnétiques susceptibles d'induire des interactions ferromagnétiques à longue portée.

Le but de cette thèse est d'étudier la structure électronique et les propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI. Le mémoire s'organise autour de six chapitres :

Chapitre 1 :

Ce chapitre offre un aperçu de la spintronique. Un accent particulier sera mis sur les développements à base de DMS.

Chapitre 2 :

Ce chapitre présente les méthodes *ab initio* qui vont permettre l'étude de la structure électronique des DMS. La théorie de la fonctionnelle densité et les différentes approximations utilisées dans cette thèse seront décrites.

Chapitre 3 :

Ce chapitre dresse l'état de l'art théorique des DMS de type II-VI. Après une description des semi-conducteurs hôtes, les différents couplages magnétiques d'échange présents dans les DMS seront détaillés.

Chapitre 4 :

Ce chapitre est consacré aux calculs *ab initio* des DMS de type II-VI à base de Co et Mn. Le résultat principal de l'étude est la nature antiferromagnétique des couplages d'échange *d-d* dans ZnMnO et ZnCoO. Nos calculs reproduisent correctement la tendance chimique des couplages d'échange *d-d* et *sp-d* dans la série ZnTMB^{VI} (TM= Co, Mn et B^{VI}= O, S, Se, Te). On montre aussi la présence d'un état localisé séparé de la bande de valence dans certains composés ZnTMO.

Chapitre 5 :

Ce chapitre est dédié aux calculs analytiques. Les calculs perturbatifs des couplages d'échange sont tout d'abord présentés. On montre l'insuffisance de la théorie conventionnelle du superéchange pour la description de l'échange *d-d* dans les composés à base de ZnO. Un modèle analytique contenant les éléments essentiels de la structure électronique des DMS est ensuite développé afin de confirmer la présence de l'état localisé dans les composés à base de ZnO.

Chapitre 6 :

Ce chapitre est voué à l'étude des propriétés magnétiques des lacunes dans les semi-conducteurs II-VI. On montre que l'état fondamental des lacunes neutres de Zn dans ZnO est un état triplet de spin $S = 1$ en accord avec l'expérience. Pour les autres II-VI, cet état est quasi-dégénéré avec un état singulet de spin nul. Les lacunes d'anions sont non-magnétiques.

Chapitre 1

Spintronique

Ce premier chapitre permet d'introduire le principal domaine d'application des semi-conducteurs magnétiques dilués que constitue la spintronique. Après la définition du domaine et la présentation des principaux enjeux physiques que pose la manipulation des spins dans les matériaux, on donnera un aperçu des applications possibles que sont la SpinLED et le SpinFET. Ces exemples de dispositifs nous permettront de souligner l'importance des DMS dans la réalisation de composants de l'électronique de spin.

1.1 Définition et problématique

La spintronique ou électronique de spin propose d'utiliser non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information. Le spin, qui était totalement négligé jusqu'alors dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non-volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui est aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants.

La spintronique a déjà connu de nombreux succès. La découverte en 1988 par A. Fert et P. Grünberg (Prix Nobel 2007) de l'effet magnétorésistif géant (GMR) dans les multicouches alternant métal ferromagnétique et oxyde isolant, a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le secteur de la micro-informatique. Le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur basées sur ce principe ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs dont les capacités ont augmenté de manière vertigineuse passant de quelques Gigaoctets au début des années 1990 aux capacités actuelles pouvant atteindre le Téraoctet. D'autres applications ont également vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Access Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes alliant la rapidité, la réinscribibilité et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permettraient de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus faibles. Contrairement aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile n'a pas besoin d'un rafraîchissement constant des données et consommera donc beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles : un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques nomades, les ordinateurs portables par exemple.

Ces deux exemples de dispositifs novateurs montrent une partie du potentiel de la spintronique. D'autres propositions permettant d'intégrer la spintronique aux technologies semi-conducteurs ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la SpinLED et le SpinFET. La réalisation de telles structures nécessite de surmonter certains enjeux physiques importants. On doit d'abord réussir à injecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans les nanostructures semi-conductrices. C'est actuellement un sujet très étudié avec des solutions basées sur de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs magnétiques dilués. Ensuite, ces porteurs polarisés doivent conserver leur orientation de spin lors du transport dans le semi-conducteur. Enfin, il faut pouvoir manipuler efficacement ces spins pour pouvoir réaliser les fonctions logiques de base.

1.2 Injection de porteurs polarisés en spin

1.2.1 Injection à l'interface métal FM-SC

L'injection de courant spin-polarisé dans un semi-conducteur est une étape nécessaire au développement de la spintronique. Schmidt *et al.* [1] ont étudié l'injection de courant polarisé en spin dans une structure métal FM / canal SC / métal FM, le canal formant un gaz d'électrons libres bi-dimensionnel. Ils ont montré que le désaccord de conductivité entre le semi-conducteur et le métal ferromagnétique était un obstacle fondamental à l'injection dans une telle structure avec une injection inférieure à 0.1 %. Un matériau magnétique de conductivité proche de celle du semi-conducteur serait donc une solution, comme les semi-conducteurs magnétiques dilués.

1.2.2 SC magnétiques dilués

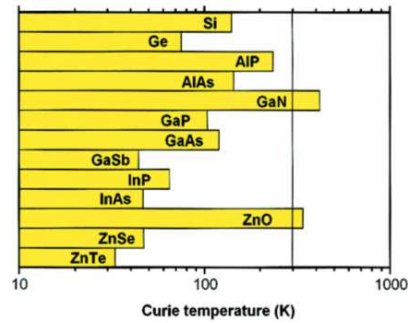


FIG. 1.1 – Prédiction théorique des températures de Curie pour certains composés DMS à base de Mn, Réf. [2]. Il est prédit que les composés GaN:Mn et ZnO:Mn dopés p aient des températures de Curie supérieures à la température ambiante ($x_{\text{Mn}} = 5\%$ et $p = 3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

Pour résoudre le problème de désaccord de conductivité observé dans les jonctions métal FM-SC, les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) peuvent être utilisés. Ce sont des matériaux semi-conducteurs (de type IV, III-V ou II-VI) dopés par des ions magnétiques à couche $3d$ (Co, Mn, ...) et $4f$ (Gd ...) partiellement remplies. Un matériau DMS susceptible de donner lieu à des applications doit être ferromagnétique à température ambiante. Alors que les composés II-VI à base de Mn très étudiés depuis les années 70 (tels que ZnMnS, ZnMnSe, ZnMnTe) présentent des couplages antiferromagnétiques, d'autres classes de

DMS de type III-V comme GaMnAs, présentent une température de Curie jusqu'à 150 K [3] qui, bien qu'inférieure à la température ambiante, a suscité un regain d'intérêt pour les DMS depuis les années 1990. Des prédictions théoriques ont permis d'orienter la recherche vers certains composés comme l'étude réalisée par T. Dietl [2] basée sur le modèle de Zener (figure 1.1). Ainsi, dans les composés à base de ZnO comme ZnMnO et ZnCoO, des interactions ferromagnétiques ont été observées bien que l'origine intrinsèque n'ait pas été clairement démontrée. Cette question sera définitivement tranchée au chapitre 4.

1.3 Exemples de dispositifs

1.3.1 SpinLED

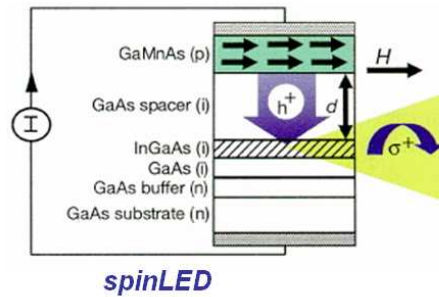


FIG. 1.2 – Diode électroluminescente SpinLED (Spin Light Emitting Diode), Réf. [4].

L'un des exemples d'injection et de détection de spin est la Spin LED constituée d'un injecteur en matériau ferromagnétique qui injecte des porteurs polarisés en spin dans un puits quantique. La recombinaison radiative de ces porteurs induit l'émission de lumière polarisée circulairement. L'injecteur de spin peut être réalisé en semi-conducteur magnétique dilué. La figure 1.2 montre le schéma d'un tel dispositif [4]. Des trous spin-polarisés sont injectés via un semi-conducteur magnétique GaMnAs. Un courant spin-polarisé est véhiculé dans la couche non-magnétique GaAs jusqu'au puits quantique InGaAs où les trous polarisés se recombinent avec les électrons de même spin provoquant l'émission de photons polarisés circulairement. Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à 110 K qui est la température de Curie de GaMnAs. D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semi-conducteur II-VI tel que ZnMnSe sous champ

magnétique intense et basse température pour aligner les spins des ions Mn [5].

1.3.2 SpinFET

La proposition théorique du composant SpinFET, ou Spin Field Effect Transistor, par Datta et Das [6], nécessite d'injecter des porteurs de charge spin-polarisés dans des nano-structures semi-conductrices (figure 1.3). Le SpinFET est constitué d'une source et d'un drain en matériau ferromagnétique de moments magnétiques parallèles. Ils sont séparés par un canal constitué d'une hétéro-structure semi-conductrice formant un gaz d'électrons libres bidimensionnel. La grille métallique est isolée du canal par une couche de matériau isolant. La source (injecteur de spin) injecte des électrons spin-polarisés dans le canal vers le drain (détecteur de spin). Une tension de grille crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer ou non la rotation des spins électroniques par le phénomène de précession de Rashba. Ainsi, si les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens de l'aimantation de la source et du drain, le courant passe, le transistor est ON alors que dans le cas contraire le courant ne passe pas (pour simplifier, en réalité la résistance à l'interface augmente) le transistor est OFF. Un tel dispositif n'a pas encore été réalisé expérimentalement et reste un des principaux challenges de la recherche en spintronique.

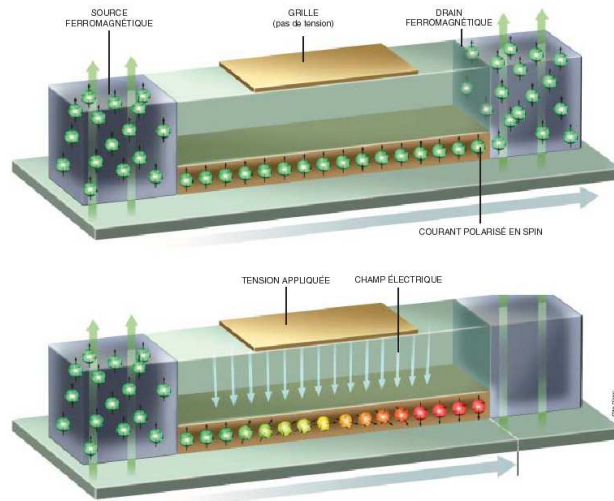


FIG. 1.3 – Représentation schématique du SpinFET (Spin Field Effect Transistor), Réf. [6].

Chapitre 2

Approche *ab initio*

*Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire la théorie sur laquelle repose le code FPLO utilisé tout au long de cette thèse. Nous donnerons tout d'abord les principes de base des calculs *ab initio* puis nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées par FPLO : l'approximation de la densité locale polarisée en spin LSDA et la LSDA+U qui se différencie de la LSDA par une correction de type Hubbard pour le traitement des électrons fortement corrélés appartenant aux couches d. Nous présenterons enfin les principes fondamentaux du code FPLO que sont la combinaison linéaire d'orbitales atomiques et l'optimisation de base des fonctions d'onde atomiques.*

2.1 Introduction

La description exacte d'un système quantique à N électrons requiert le calcul des fonctions d'onde correspondantes dépendant des $3N$ variables d'espace (sans inclure la dégénérescence de spin) grâce à l'équation de Schrödinger indépendante du temps (en unités atomiques telles que $\hbar=e=m_e=4\pi\epsilon_0=1$) :

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} , \quad (2.1)$$

avec :

$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i$: opérateur d'énergie cinétique électronique,

$T_N = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{\Delta_k}{M_k}$: opérateur d'énergie cinétique nucléaire,

$V_{eN} = -\sum_k \sum_i \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}$: opérateur d'interaction coulombienne électron-noyau,

$V_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$: opérateur d'interaction coulombienne électron-électron,

$V_{NN} = \sum_k \sum_{l>k} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}$: opérateur d'interaction coulombienne noyau-noyau.

Cette équation, résolue exactement dans le cas de l'atome d'hydrogène, demeure impossible à résoudre exactement pour les systèmes à plusieurs électrons du fait du potentiel d'interaction interélectronique. C'est pourquoi on a recours à des approximations. Tout d'abord, on découple le mouvement des noyaux de celui des électrons en faisant l'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique : les noyaux, plus lourds que les électrons, ont un mouvement lent par rapport à ceux-ci et ne sont donc soumis qu'au potentiel moyen créé par le nuage électronique. On résout alors le mouvement des noyaux indépendamment de celui des électrons. On réécrit l'Hamiltonien du système sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N , \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_e = T_e + V_{eN} + V_{ee} , \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_N = T_N + V_{NN} , \quad (2.4)$$

où \hat{H}_N est l'Hamiltonien nucléaire et \hat{H}_e est l'Hamiltonien électronique. L'approximation de Hartree-Fock consiste à prendre comme fonction d'essai un déterminant de Slater qui est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques satisfaisant l'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques par rapport à la permutation de 2 particules. On résout l'Hamiltonien électronique avec des positions d'ions fixes. On écrit l'Hamiltonien monoélectronique et le potentiel d'interaction interélectronique comme :

$$\hat{H}_e \phi_e = E_e \phi_e , \quad (2.5)$$

avec :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + v + v_{eff} , \quad (2.6)$$

$$v_{eff} = v_H + v_x , \quad (2.7)$$

où v_H et v_x sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange et s'écrivent de la forme :

$$v_H = - \int \rho(\mathbf{r}') \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.8)$$

$$v_x \phi_i(r) = - \int d\mathbf{r}' \sum_{j=1}^{N/2} \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') , \quad (2.9)$$

avec :

$$\rho(\mathbf{r}) = -2 \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.10)$$

La résolution de ces équations se fait de manière auto-cohérente. Cette solution ne tient cependant pas compte de la corrélation et ne décrit donc pas correctement les interactions interélectroniques. La corrélation implique un terme supplémentaire, l'énergie de corrélation qui est liée au fait que les électrons bougent de telle façon qu'ils s'évitent les uns les autres. On définit l'énergie de corrélation E_{cor} comme la différence entre l'énergie totale exacte et l'énergie de Hartree-Fock obtenue avec la méthode décrite ci-dessus.

$$E_{cor} = E_{exacte} - E_{HF} . \quad (2.11)$$

L'énergie de corrélation, négative de par sa définition, doit être prise en compte dans les calculs pour décrire correctement le système. L'exemple simple de la molécule de dihydrogène H_2 permet d'illustrer l'effet de la corrélation. Dans l'approximation de Heitler-London, les fonctions d'onde d'un électron dans le potentiel créé par les deux noyaux a et b sont les fonctions liante ψ_B de symétrie σ_g :

$$\psi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\varphi_a(\mathbf{r}) + \varphi_b(\mathbf{r})] , \quad (2.12)$$

et antiliante ψ_{AB} de symétrie σ_u :

$$\psi_{AB}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [\varphi_a(\mathbf{r}) - \varphi_b(\mathbf{r})] , \quad (2.13)$$

avec φ_a la fonction d'onde du niveau $1s$ de l'hydrogène et S l'intégrale de recouvrement. Considérons maintenant les 2 électrons dans le modèle d'interaction de configuration. Les seules configurations qui interagissent entre elles sont celles de même symétrie. Ainsi, l'état fondamental est formé de l'interaction des configurations $(\sigma_g)^2$ et $(\sigma_u)^2$ et la fonction d'onde biélectronique correspondante est alors :

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & (C_1 + C_2)[\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2)] \\ & + (C_1 - C_2)[\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2)] , \end{aligned} \quad (2.14)$$

avec $C_1 > 0$ et $C_2 < 0$ réels. On voit que la probabilité que les deux électrons soient sur le même noyau est plus faible que la probabilité que les 2 électrons soient sur 2 noyaux différents. Le résultat traduit la tendance des électrons d'un système à se déplacer en s'évitant les uns les autres à cause de la corrélation.

Comme mentionné plus haut, l'approximation de Hartree-Fock implique des calculs lourds qui nécessitent la manipulation de déterminants de Slater et ne prend pas en compte la corrélation correctement. Une autre approche, particulièrement adaptée aux systèmes étudiés en physique des solides qui comportent un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro ($\approx 10^{23}$), permet de simplifier largement le problème. Cette méthode, basée sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) permet de décrire l'état fondamental d'un système en incluant explicitement la corrélation. La théorie de la fonctionnelle densité est une théorie (en principe exacte) de la structure électronique de l'état fondamental, basée sur la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ plutôt que sur des fonctions d'onde à plusieurs particules ce qui simplifie grandement les calculs.

2.2 Théorie de la fonctionnelle densité

2.2.1 Formalisme

La théorie de la fonctionnelle densité est basée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [7] où toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont des fonctions de la seule densité électronique. Ces théorèmes sont les suivants :

Théorème 2.2.1 *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$ donné.*

Théorème 2.2.2 *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.*

Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale est réécrite comme une somme de deux termes :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} , \quad (2.15)$$

avec :

$$F[\rho] = T[\rho] + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] . \quad (2.16)$$

$T[\rho]$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le deuxième terme correspond à l'interaction coulombienne de Hartree et sont tous les deux calculables exactement. Le terme $E_{xc}[\rho]$ est appelé l'énergie d'échange-corrélation inconnue dans le cas général. Ce terme fait l'objet d'approximations décrites dans ce qui suit. La résolution nécessite la minimisation de l'énergie totale. Cela conduit, via le principe variationnel de Lagrange aux équations de Kohn-Sham [8]. Pour cela, on écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.17)$$

avec N le nombre d'électrons du système. Le potentiel d'échange-corrélation est alors donné par la dérivée fonctionnelle de E_{xc} par rapport à la densité ρ :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} . \quad (2.18)$$

Les nouvelles fonctions φ_i sont solutions des équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_H(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})\right]\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i . \quad (2.19)$$

L'équation 2.2.1 est similaire à une équation de Schrödinger. A noter qu'il s'agit juste là d'une équivalence, en particulier les valeurs propres des équations de Kohn-Sham sont de purs paramètres variationnels et ne représentent donc pas formellement les énergies propres du système et les φ_i ne sont pas les fonctions d'onde électroniques réelles. La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. On injecte une densité de départ dans le cycle autocohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on résout les équations de Kohn-Sham et les solutions φ_i sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie et/ou la densité convergent.

2.2.2 L'approximation de la densité locale L(S)DA

On a montré dans le paragraphe précédent qu'il était possible d'obtenir en principe l'énergie totale exacte si on connaît l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. Or, sauf pour quelques systèmes simples comme le gaz d'électrons homogène, ce n'est pas le cas et on a recours à des approximations. La première approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Celle-ci consiste à remplacer en tout point \mathbf{r} de l'espace l'énergie d'échange-corrélation réelle par celle du gaz d'électrons homogène à la même densité constante. Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation est telle que :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{HEG}(\rho(\mathbf{r})) , \quad (2.20)$$

où ε_{xc}^{HEG} est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante ρ . Le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} est obtenu par l'équation 2.18. L'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène est connue avec grande précision.

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}^{HEG}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{HEG}}{\delta \rho} . \quad (2.21)$$

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin up et down. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin up et down par des densités ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin up et de spin down :

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} \rho \varepsilon_{xc}^{HEG}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) . \quad (2.22)$$

Il y a donc deux équations de Kohn-Sham, qui sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{eff}^{\uparrow}\right] \psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow} \psi_i , \quad (2.23)$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{eff}^{\downarrow}\right] \psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow} \psi_i , \quad (2.24)$$

avec :

$$v_{eff}^{\uparrow}[\rho(\mathbf{r})] = v_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + v_H[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] , \quad (2.25)$$

et :

$$v_{eff}^{\downarrow}[\rho(\mathbf{r})] = v_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + v_H[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] . \quad (2.26)$$

On peut ensuite définir l'aimantation M en tout point \mathbf{r} de l'espace qui est donnée par la différence entre les densités de spin up et de spin down :

$$M(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) . \quad (2.27)$$

De par la définition du potentiel d'échange-corrélation, la L(S)DA décrit bien les systèmes physiques dont la densité électronique varie peu comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sousestimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la LDA [9, 10]. Les systèmes où la L(S)DA est particulièrement insuffisante sont les systèmes à électrons fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques plus sophistiquées ont été élaborées avec, entre autres, la LSDA+ U utilisée dans cette thèse.

2.3 L'approximation LSDA+U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes avec une densité électronique presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas de composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne rend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches d (métaux de transition) et f (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes. L'application de la correction de type Hubbard à différents systèmes à électrons fortement corrélés a donné naissance à deux approximations principales : l'approximation "autour du champ moyen" ("around the mean field", *AMF*) et l'approximation de la limite atomique ("atomic limit", *AL*).

2.3.1 Effet de la correction d'Hubbard

Avant de décrire exactement les fonctionnelles utilisées dans l'approximation LSDA+U, il convient de décrire qualitativement l'effet de la corrélation sur la structure électronique. On considère maintenant la correction de type Hubbard la plus simple qui consiste à ajouter dans l'Hamiltonien du système un terme d'interaction coulombienne intra-site U (négligeant pour un moment l'échange et la non-sphéricité). Soit un niveau d d'énergie ε_d à n électrons. L'énergie totale de ce niveau est donnée par :

$$E = E_{LDA} - E_{DC} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U n_i n_j , \quad (2.28)$$

avec $E_{DC} = UN(N-1)/2$ la formule supposée exacte de l'énergie de Coulomb du niveau d occupé par N électrons donnée par la LDA (ce terme est retranché pour ne pas compter 2 fois l'énergie d'échange-corrélation). L'énergie de l'orbitale est alors :

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) . \quad (2.29)$$

Les niveaux ε_i occupés ($n_i = 1$) sont donc situés à l'énergie $\varepsilon_{LDA} - \frac{U}{2}$ et ceux non-occupés en $\varepsilon_{LDA} + \frac{U}{2}$ avec un écart entre les niveaux d occupés et non-occupés égal à U .

2.3.2 Définition de la fonctionnelle LSDA+U

La fonctionnelle de l'énergie totale dans l'approximation LSDA+U s'écrit comme la somme de trois termes :

$$E_{LSDA+U} = E_{LSDA} - E_{DC} + E_U , \quad (2.30)$$

où E_{LSDA} est la fonctionnelle de l'énergie totale LSDA, E_{DC} est la partie de l'énergie de corrélation déjà prise en compte dans la LSDA que l'on doit retrancher pour ne pas compter 2 fois la corrélation (double counting term) et E_U la correction de l'énergie de corrélation de type coulombienne. Cette énergie E_U est obtenue en résolvant l'Hamiltonien d'interaction coulombienne donné par :

$$H_I = \frac{1}{2} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4 \sigma \sigma'} c_{m_1, \sigma}^\dagger c_{m_2, \sigma'}^\dagger V_{m_1 m_2 m_3 m_4} c_{m_3, \sigma'} c_{m_4, \sigma} , \quad (2.31)$$

avec :

$$V_{m_1 m_2 m_3 m_4} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{m_1}^*(\mathbf{r}) \phi_{m_2}^*(\mathbf{r}') V_I(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \phi_{m_3}(\mathbf{r}') \phi_{m_4}(\mathbf{r}) , \quad (2.32)$$

où $V_I(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ est le potentiel intra-site d'interaction coulombienne entre électrons. On se place alors dans l'approximation de l'atome isolé pour lequel on a invariance rotationnelle. Les éléments de matrices $V_{m_1 m_2 m_3 m_4}$ s'écrivent alors [15] :

$$V_{m_1 m_2 m_3 m_4} = \sum_{k=0}^{2l} a_{m_1 m_2 m_3 m_4}^k F^k , \quad (2.33)$$

avec F^k les intégrales de Slater dont les valeurs non-écrantées sont données par :

$$F^k = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\infty r'^2 dr' \phi_l^2(r) \phi_l^2(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} , \quad (2.34)$$

où $\phi_l(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde de nombre quantique orbital l et $r_{<}$ ($r_{>}$) la plus petite (la plus grande) valeur de r et r' . Le coefficient devant F^k s'écrit :

$$a_{m_1 m_2 m_3 m_4}^k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle l m_1 | Y_{kq} | l m_2 \rangle \langle l m_3 | Y_{kq}^* | l m_4 \rangle , \quad (2.35)$$

où les intégrales angulaires $\langle l m_1 | Y_{kq} | l m_2 \rangle$ sont des produits de 3 harmoniques sphériques qui peuvent être exprimées en fonction des coefficients de Clebsch-Gordan [11]. Pour les électrons $3d$ en coordonnées sphériques, l'équation 2.33 devient :

$$V_{m_1 m_2 m_3 m_4} = \sum_{k=0,2,4}^{25} (-1)^{m_1+m_4} F^k \begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ -m_1 & m_3 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ -m_4 & m_2 & m \end{pmatrix} ,$$

avec la notation $m = m_1 - m_3$ [12] et les paramètres de Slater qui peuvent s'exprimer en fonction des paramètres de Racah :

$$F^0 = A + \frac{7}{5}C, \quad F^2 = 49B + 7C, \quad F^4 = \frac{441}{35}C, \quad (2.36)$$

Seul le paramètre A est affecté par l'effet d'écrantage dans un solide et varie fortement en fonction de l'ionocité contrairement à B et C qui sont usuellement fixés aux valeurs atomiques. On introduit dans l'équation 2.32 l'interaction coulombienne $V_{mmm'm'} = U_{mm'}$ et l'échange $V_{mm'm'm} = J_{mm'}$. Avec cette notation, les paramètres d'interaction coulombienne intra-site U et l'échange de Hund J^H s'expriment comme :

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{ij} U_{ij} = F^0, \quad (2.37)$$

$$U - J^H = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{i \neq j} (U_{ij} - J_{ij}) \quad (2.38)$$

$$= F^0 - \frac{1}{14}(F^2 + F^4), \quad (2.39)$$

Finalement les paramètres libres de l'approximation LSDA+ U pour les électrons de la couche $3d$ sont :

$$U = F^0, \quad (2.40)$$

et :

$$J^H = \frac{F^2 + F^4}{14}. \quad (2.41)$$

Les paramètres de Slater F^2 et F^4 sont liés par la relation [13] :

$$\frac{F^2}{F^4} = 0.625. \quad (2.42)$$

Les approximations LSDA+ U utilisées dans cette thèse sont l'approximation "autour du champ moyen" (AMF) [17] et l'approximation de la limite atomique (AL) [16]. Les fonctionnelles correspondantes sont de la forme :

$$E_{\text{LSDA}+U}^{\text{AMF}} = E_{\text{LSDA}} + E_U - E_{DC}^{\text{AMF}}, \quad (2.43)$$

$$E_{\text{LSDA}+U}^{\text{AL}} = E_{\text{LSDA}} + E_U - E_{DC}^{\text{AL}}. \quad (2.44)$$

Le terme d'interaction coulombienne E_U s'écrit comme :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}ijkl}^{\sigma\sigma'} n_{ij}^{\mathbf{R}\sigma} n_{kl}^{\mathbf{R}\sigma'} (V_{ijkl} - V_{iklj} \delta_{\sigma\sigma'}) , \quad (2.45)$$

avec la matrice d'occupation :

$$n_{ij}^{\mathbf{R}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}\nu}^{occ} \langle \mathbf{R}i | \mathbf{k}\nu\sigma \rangle \langle \mathbf{k}\nu\sigma | \mathbf{R}j \rangle , \quad (2.46)$$

calculée avec la fonction de Bloch $|\mathbf{k}\nu\sigma\rangle$ de spin σ (équation 2.53 pour un calcul polarisé en spin). La matrice d'occupation est définie pour les orbitales locales $|\mathbf{R}i\rangle$ à la position atomique \mathbf{R} . Les deux fonctionnelles ne diffèrent que par le terme correctif E_{DC} qui est obtenu à partir des paramètres U et J^H définis ci-dessus, soit :

$$E_{DC}^{AMF} = [UN(N-1)/2 - J^H N(N-2)/4] , \quad (2.47)$$

$$E_{DC}^{AL} = [UN(N-1)/2 - J^H N_{\uparrow}(N_{\uparrow}-1)/2 - J^H N_{\downarrow}(N_{\downarrow}-1)/2] , \quad (2.48)$$

avec N le nombre total d'électrons sur la couche d et $N_{\uparrow/\downarrow}$ le nombre d'électrons de spin \uparrow/\downarrow dans l'état fondamental.

2.4 La méthode FPLO

2.4.1 Principe

La méthode FPLO (full potential local orbital approximation) est un code *ab initio* basé sur la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) et pour lequel sont implémentées notamment la LSDA et la LSDA+ U décrites dans les paragraphes précédents [18]. On utilise une base d'orbitales locales constituée de fonctions atomiques de la forme :

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R}_i \mathbf{S}_j L \rangle = \phi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{S}_j) , \quad (2.49)$$

où l'indice L regroupe les nombres quantiques principal n , secondaire l , magnétique m et de spin σ , \mathbf{R}_i est le vecteur repérant la maille élémentaire i du réseau considéré, \mathbf{S}_j le vecteur repérant la position de l'atome j dans la maille i . Dans la base atomique, on distingue les fonctions de coeur et les fonctions de valence. Les fonctions d'onde de coeur sont très localisées et sont prises comme telles (solutions des équations de Schrödinger atomiques correspondantes). Par contre, les orbitales de valence ont une extension spatiale importante. Elles sont une bonne approximation des fonctions d'onde cristallines au niveau des coeurs des atomes mais en diffèrent grandement dans la région interstitielle du fait de l'expansion faiblement décroissante des fonctions atomiques. Il est donc

nécessaire de les modifier pour avoir une base d'orbitales mieux adaptée et pour réduire les efforts numériques. On prend comme fonctions de base des orbitales de valence des fonctions solutions d'équations de Schrödinger atomiques fictives qui contiennent un potentiel de confinement correctif. Ces équations atomiques sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_0(r) + v_{conf}(r)\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i , \quad (2.50)$$

où r est le module du vecteur position centré sur le site concerné, v_0 est la moyenne sphérique du potentiel atomique du site considéré et v_{conf} le potentiel de confinement qui s'exprime comme :

$$v_{conf}(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^4 , \quad (2.51)$$

avec :

$$r_0 = \left(\frac{x_0 r_{NN}}{2}\right)^{3/2} , \quad (2.52)$$

où r_{NN} est la distance entre atomes premiers voisins et x_0 un paramètre sans dimension optimisé lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. On distingue aussi les orbitales de coeur de celles de semi-coeur qui ont un étalement non-négligeable et dont le traitement se fait de manière similaire aux orbitales de valence avec des paramètres x_0 fixés. Les fonctions d'onde atomiques de coeur, de semi-coeur et de valence sont ensuite développées en ondes de Bloch de la forme :

$$|\mathbf{k}\nu\rangle = \sum_{ijL} C_{ijL}^{\mathbf{k}\nu} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i + \mathbf{S}_j)} |\mathbf{R}_i \mathbf{S}_j L\rangle , \quad (2.53)$$

telles qu'elles vérifient la condition de normalisation $\langle \mathbf{k}\nu | \mathbf{k}\nu \rangle = 1$ avec \mathbf{k} le vecteur d'onde et ν l'indice de bande. Les indices L, i, j ont été définis précédemment. Finalement, les équations de Kohn-Sham sont résolues dans cette base d'onde de Bloch :

$$H|\mathbf{k}\nu\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}\nu} |\mathbf{k}\nu\rangle . \quad (2.54)$$

Le calcul est réalisé en décomposant les fonctions de base et les potentiels en harmoniques sphériques :

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{ijL} v_{S_{il}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{S}_j|) Y_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{S}_j) , \quad (2.55)$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R}_i \mathbf{S}_j L \rangle = \sum_l \phi_L^l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{S}_j) Y_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{S}_j) . \quad (2.56)$$

Comme la somme sur L converge vite, on ne retient que les harmoniques sphériques avec un moment orbital $l < l_{max}$. Aucune restriction n'est imposée sur la forme du potentiel d'où le terme "Full Potential". Dans tous nos calculs, nous utilisons le potentiel d'échange-corrélation de type Perdew-Wang 92 [14]. Nous utilisons ici la version scalaire relativiste de FPLO, c'est-à-dire notamment que l'interaction spin-orbite n'y est pas incluse [19].

2.4.2 Quelques relations utiles

La densité d'états est définie par l'intégrale sur la zone de Brillouin (BZ) :

$$\rho(\omega) = \frac{V_{UC}}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle \mathbf{k}\nu | \mathbf{k}\nu \rangle \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\nu}) , \quad (2.57)$$

qui s'exprime dans la base d'onde de Bloch comme :

$$\rho(\omega) = \frac{V_{UC}}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \sum_{ijL} \sum_{i'j'L'} \int_{BZ} d\mathbf{k} C_{ijL}^{\mathbf{k}\nu} (C_{i'j'L'}^{\mathbf{k}\nu})^* \chi_{ijL,i'j'L'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i + \mathbf{S}_j - \mathbf{R}_{i'} - \mathbf{S}_{j'})} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\nu}) , \quad (2.58)$$

avec le volume de la maille unitaire V_{UC} et la matrice de recouvrement :

$$\chi_{ijL,i'j'L'} = \langle \mathbf{R}_i \mathbf{S}_j L | \mathbf{R}_{i'} \mathbf{S}_{j'} L' \rangle . \quad (2.59)$$

Considérons maintenant la densité d'un certain site ($i=i'$ et $j=j'$), on a $\chi_{ijL,i'j'L'} = \delta_{LL'}$. La densité d'états correspondant au site (i,j) s'écrit :

$$\rho_{net}(\omega) = \frac{V_{UC}}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \sum_{ijL} \int_{BZ} d\mathbf{k} |C_{ijL}^{\mathbf{k}\nu}|^2 \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\nu}) . \quad (2.60)$$

La différence entre ρ_{net} et ρ (équation 2.58) n'excède pas 15 %. On définit le poids de l'orbitale L du site \mathbf{S}_j dans la bande ν au vecteur d'onde \mathbf{k} par :

$$W_{Lj} = \sum_i |C_{ijL}^{\mathbf{k}\nu}|^2 . \quad (2.61)$$

Le moment magnétique porté par le site j est donné par :

$$M_j = \frac{V_{UC}}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \sum_{nlm} \int_{BZ} d\mathbf{k} [|C_{ijnlm\uparrow}^{\mathbf{k}\nu}|^2 - |C_{ijnlm\downarrow}^{\mathbf{k}\nu}|^2] . \quad (2.62)$$

Chapitre 3

Semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI

Ce chapitre a pour but d'introduire les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type II-VI qui sont l'objet de l'étude. Tout d'abord, la matrice semi-conductrice d'accueil est décrite. L'accent est donné sur les composés II-VI à base de zinc ZnB^{VI} ($B^{VI} = O, S, Se, Te$). Les différents couplages magnétiques d'échange mis en jeu dans les DMS, les interactions entre impuretés magnétiques et porteurs de charge ou échange sp-d et les interactions entre impuretés magnétiques ou échange d-d sont exprimés en fonction des paramètres microscopiques de photoémission.

3.1 Description du SC hôte

3.1.1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende et/ou wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions A^{2-} ($A=O, S, Se, Te$) et de cations B^{2+} ($B=Zn, Cd, Hg$). Les composés ZnA et CdA sont semi-conducteurs et HgA est un semi-métal. On limitera l'étude aux composés à base de Zn. La structure zinc blende est constituée d'un empilement de couches de type ABCABCA... (la couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure wurtzite d'un empilement de type ABABAB... comme le montre la figure 3.1. Cette différence d'empilement implique une différence des anions premiers voisins autour d'un cation donné (et vice-versa). Il y a 12 premiers voisins identiques pour la structure zinc blende et deux types de premiers voisins pour la structure wurtzite, chacun au nombre de 6. ZnS et ZnSe possèdent les deux phases stables à température ambiante. ZnS, ZnSe et ZnTe cristallisent dans la structure zinc blende (groupe d'espace FB43M). ZnO, ZnS et ZnSe cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite (groupe d'espace P63mc). Les paramètres de réseau sont donnés dans le tableau A.1.1 de l'annexe A. L'ionicité diminue dans la série ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe comme le montre la diminution de la différence d'électronégativité dans la série de 1.1 eV à 0.4 eV dans l'échelle de Pauling (tableau A.1.2). Cette baisse d'électronégativité est visible dans le calcul FPLO par la diminution du transfert de charge sur les sites des anions et des cations formant le semi-conducteur II-VI (tableau 3.1).

| | ZnO | ZnS | ZnSe | ZnTe |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| cation | -1.1586 | -0.8464 | -0.3894 | -0.1849 |
| anion | 1.1586 | 0.8464 | 0.3894 | 0.1849 |

TAB. 3.1 – Excès de charge pour les composés ZnB^{VI} ($B^{VI}=O, S, Se, Te$) obtenu par la LDA.

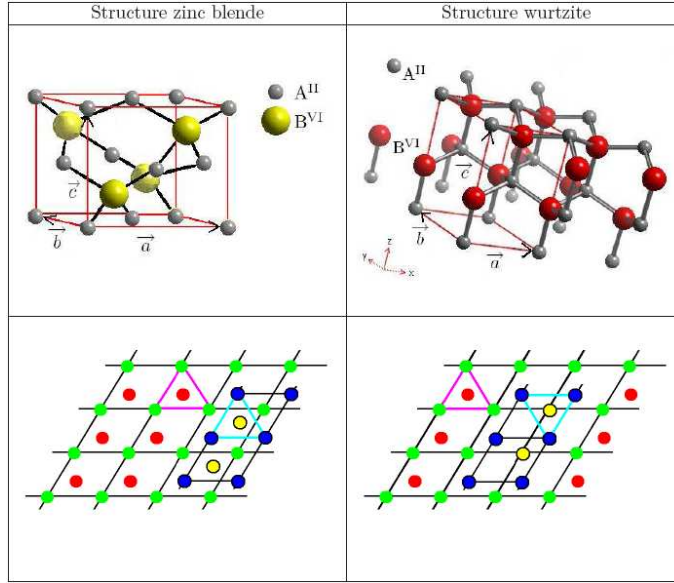


FIG. 3.1 – Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction $[1\ 1\ 1]$ correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C_{3v} (axe \mathbf{c}) correspondant à une structure wurtzite.

3.1.2 Structure électronique

Les composés ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe sont des semi-conducteurs à gap direct. Les figures 3.2 et 3.3 montrent les diagrammes de densités d'états LDA des semi-conducteurs II-VI à base de zinc et les diagrammes de bande LDA des composés ZnTe de type zinc blende et ZnO de type wurtzite calculés grâce au code FPLO. La bande de conduction est constituée principalement des orbitales $4s$ et $4p$ du Zn et appartient à la représentation a_1 du groupe de symétrie tétraédrique T_d . La bande de valence est constituée des orbitales $nsnp$ de l'anion ($n=2, 3, 4, 5$ pour O, S, Se, Te) et appartient à la représentation t_2 pour les composés zinc blende comme ZnTe. Pour ZnO de structure wurtzite, la bande de valence subit un splitting supplémentaire dû à la distortion trigonale en deux niveaux de symétrie a_1 et e respectivement. Les valeurs de gap obtenues sont $E_G = 1.4, 2.5, 1.6, 1.5$ eV pour ZnB^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te) inférieures aux valeurs expérimentales $E_G^{exp} = 3.3, 3.7, 2.7, 2.4$ eV. Ceci est un défaut bien connu de la LDA [9, 10]. La tendance chimique des valeurs de gaps dans la série ZnB^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te) est par contre bien respectée. Les largeurs de bande de valence calculées sont 4.00, 5.33, 5.33, 5.26 eV respectivement. La partie supérieure de la densité

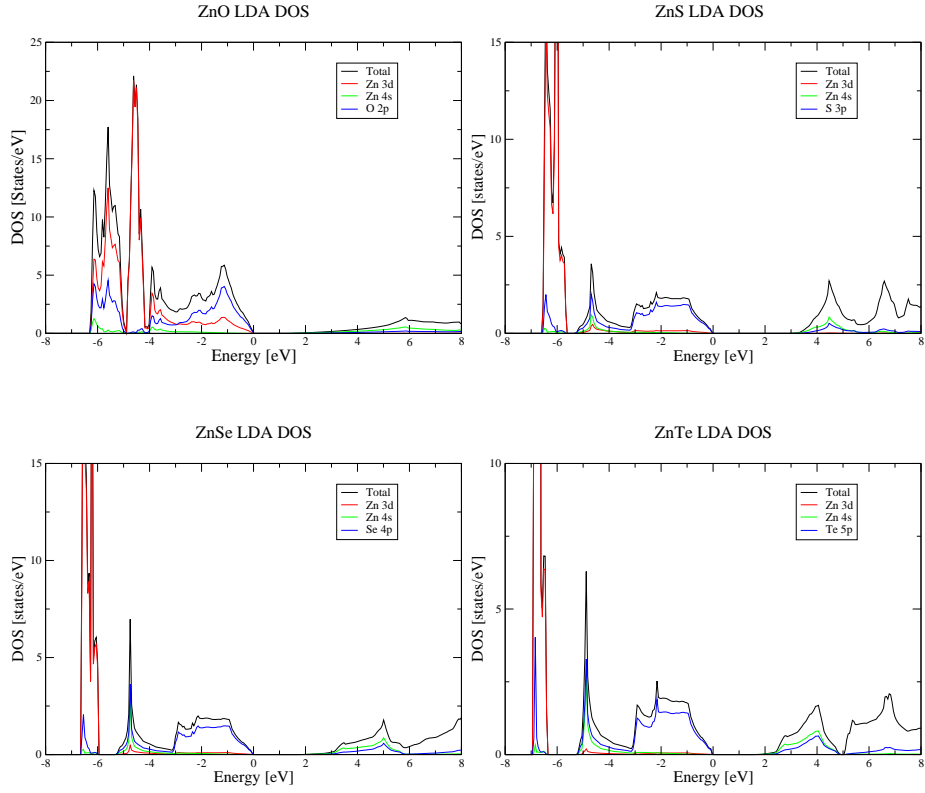


FIG. 3.2 – Diagramme de densité d'états LDA des semi-conducteurs II-VI à base de Zn.

d'états de la bande de valence est constituée approximativement d'un demi-cercle de diamètre $W \approx 4.0$ eV pour ZnO et $W \approx 3.0$ eV pour les autres II-VI. Les calculs LDA placent les niveaux $3d$ du Zn à 4.5, 6.1, 6.2, 6.7 eV au dessous du top de la bande de valence trop haut par rapport aux positions expérimentales 8.8, 9.0, 9.2 et 9.8 eV pour ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe respectivement [31]. Il existe aussi des corrections relativistes. La plus importante est le couplage spin-orbite $H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ avec $\lambda \propto Z^2$, Z le numéro atomique de l'ion considéré, \mathbf{L} le moment orbital total et \mathbf{S} le moment de spin total de l'orbitale considérée. Ce terme provoque une levée de dégénérescence supplémentaire des bandes de valence et de conduction. L'effet du couplage spin-orbite est décrit dans la référence [22] pour les semi-conducteurs de type zinc blende et dans la référence [23] pour les composés wurtzites. Dans tout ce qui suit, on néglige l'effet spin-orbite car son effet est faible sur les propriétés d'échange [64].

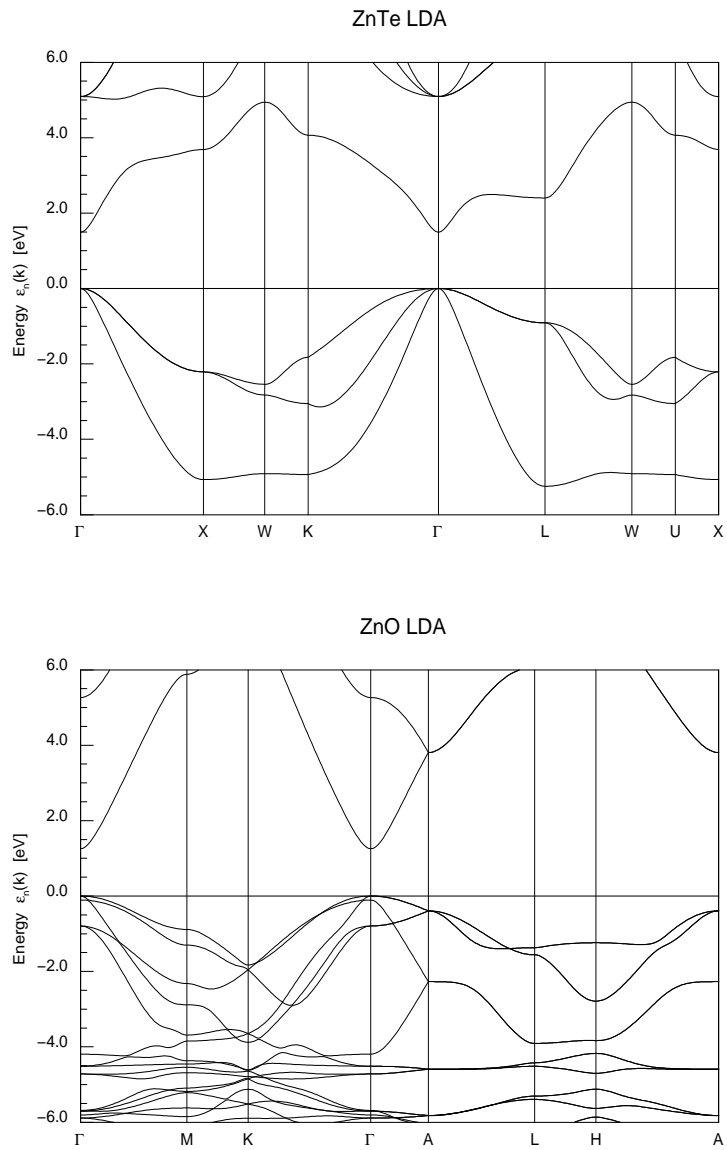


FIG. 3.3 – Diagramme de bande LDA des semi-conducteurs ZnO (wurtzite) et ZnTe (zinc blende).

3.1.3 Dopage en porteurs de charge

Dopage intrinsèque

Les défauts intrinsèques dans les SC II-VI induisent un dopage : lacunes d'anion et de cation, anion et cation en position intersititielle. Parmi ces impuretés, les lacunes neutres d'anion et les lacunes neutres de cation, outre leurs états magnétiques qui seront traités en détail au chapitre 7, induisent un dopage de type n et de type p respectivement. Ces niveaux de défauts intrinsèques vont créer des niveaux donneurs et accepteurs qui vont piéger les électrons et les trous. La présence de tels niveaux va donc pouvoir limiter l'efficacité du dopage de type n ou de type p dans les II-VI [20, 21].

Dopage de type n et de type p

Le dopage en électrons se fait par substitution du Zn par des éléments de la colonne III (Al,Ga). Les composés ZnO, ZnS, ZnSe peuvent être facilement dopés de type n contrairement à ZnTe. Le dopage en trous se fait par substitution des anions par des éléments de la colonne V (N,P). Le composé ZnTe peut être facilement dopé de type p contrairement aux ZnO, ZnS, ZnSe. Le dopage de type p du semi-conducteur ZnO est aujourd'hui un des principaux enjeux pour développer des applications opto-électroniques. Malgré quelques rapports dans la littérature, le dopage de type p reproductible de ZnO n'a jamais été réalisé.

3.2 Propriétés des impuretés magnétiques

Dans un semi-conducteur magnétique dilué, les impuretés magnétiques substituent aléatoirement les cations (Zn,Cd). Parmi celles-ci, les métaux de transition possèdent une couche $3d$ partiellement remplie responsable des propriétés magnétiques. On étudiera ici les composés II-VI dopés Mn et Co. Ces métaux de transition ont 5 et 7 électrons sur leur couche $3d$ correspondant à un spin $5/2$ et $3/2$ respectivement selon la règle de Hund.

3.2.1 Ion magnétique isolé dans le réseau SC

En position substitutionnelle dans un réseau zinc blende ou wurtzite, un ion magnétique isolé est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre anions premiers voisins. On s'appuie ici sur des considérations de symétrie avec la théorie des groupes pour déterminer la levée de dégénérescence induite par la géométrie tétraédrique des anions plus proches voisins.

Niveau $3d^1$ dans un environnement de symétrie tétraédrique

On décrit ici le modèle monoélectronique qui consiste à prendre pour chacun des électrons de la couche $3d$ de l'ion métal de transition la fonction d'onde monoélectronique du niveau $3d^1$. La structure tétraédrique des anions environnants possède les mêmes propriétés de symétrie qu'un cube (figure 3.4). Le

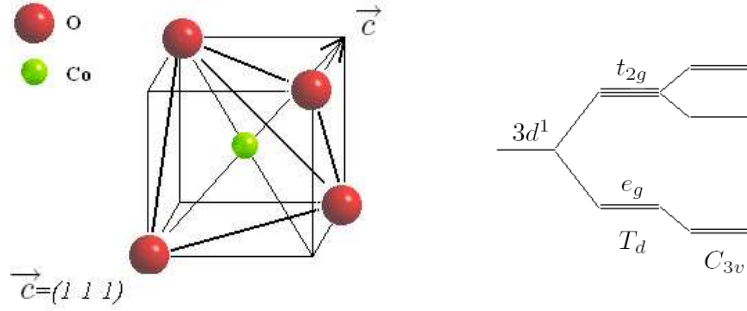


FIG. 3.4 – Environnement tétraédrique d’un ion magnétique isolé formé par 4 anions premiers voisins. Effet du champ cristallin tétraédrique et de la déformation trigonale sur un niveau $3d$ monoélectronique.

champ cristallin de symétrie tétraédrique provoque la levée de dégénérescence du niveau $3d^1$ en 2 niveaux e_g (2 fois dégénéré) et t_{2g} (3 fois dégénéré). Les fonctions d’onde du niveau $3d^1$ correspondantes sont $(x^2-y^2, 3z^2-r^2)$ de symétrie e_g et (xy, yz, zx) de symétrie t_{2g} . Dans la structure wurtzite réelle, ce tétraèdre est légèrement déformé (élongation du tétraèdre suivant l’axe \mathbf{c}). Cela implique une déformation trigonale qui induit la levée de dégénérescence du niveau t_{2g} en un niveau a_1 non-dégénéré et e_g doublement dégénéré. L’approximation monoélectronique est notamment utilisée dans l’approximation d’Hartree-Fock (HF) dans laquelle les fonctions multiélectroniques sont décrites par des déterminants de Slater de fonctions monoélectroniques. Le modèle d’Anderson, basé sur l’approximation HF, utilise comme base des déterminants de Slater qui sont décrits dans le formalisme de seconde quantification. Un calcul analytique des couplages d’échange basé sur un Hamiltonien de type Anderson sera présenté au chapitre 5.

3.2.2 Interactions d’échange entre impuretés magnétiques et porteurs de charge : couplages d’échange $sp-d$

Les interactions entre les spins des impuretés magnétiques et le spin des porteurs de charge (ou couplages d’échange $sp-d$) peuvent être déterminées par un Hamiltonien de type Kondo [63] :

$$H_{sp-d} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{n, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} J_n^{sp-d}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} \times \quad (3.1)$$

$$\mathbf{S}_i \cdot \sum_{\mu\nu} c_{n\mathbf{k}\mu}^\dagger \sigma_{\mu\nu} c_{n\mathbf{k}'\mu} ,$$

avec :

$$J_n^{sp-d}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \varphi_0^*(\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.2)$$

où $J_n^{sp-d}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ est l'intégrale d'échange entre les électrons de bande de conduction (ou les trous de bande de valence) (n, \mathbf{k}) et (n, \mathbf{k}') et l'impureté magnétique de spin \mathbf{S}_i situé en \mathbf{R}_i . $\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde de Bloch de l'électron (du trou) de la bande de conduction $n = c$ (de valence $n = v$) et $\varphi_0(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde des niveaux $3d$ de l'impureté magnétique. $c_{n\mathbf{k}\mu}^\dagger$ et $c_{n\mathbf{k}\mu}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron (d'un trou) sur la bande de conduction $n = c$ (sur la bande de valence $n = v$) de vecteur d'onde \mathbf{k} et de spin μ et $\sigma_{\mu\nu}$ le vecteur des matrices de Pauli. Ce couplage d'échange est à l'origine du splitting Zeeman géant observé dans des expériences de magnéto-optique ou de dichroïsme circulaire sur les DMS sous champ magnétique intense pour aligner les spins des ions magnétiques. On se concentre ici au point Γ et on note :

$$\alpha = J_c^{sp-d}(0, 0) \text{ et } \beta = J_v^{sp-d}(0, 0). \quad (3.3)$$

Pour les composés de type zinc blende, le minimum de la bande de conduction et maximum de la bande de valence appartiennent aux représentations a_1 et t_2 du groupe T_d respectivement et le niveau $3d^1$ subit une levée de dégénérescence en deux niveaux de symétrie e_g et t_{2g} . Ainsi, au point Γ , il n'y a pas d'hybridation entre la bande de conduction et les niveaux $3d$ de l'ion magnétique. L'échange $sp-d$ est alors entièrement déterminé par l'échange direct entre un électron de la bande de conduction et les électrons $3d$ de l'ion magnétique. Ce type d'échange est faible de l'ordre de 0.1 eV et ferromagnétique. Pour la bande de valence par contre, l'hybridation forte entre les états de la bande de valence et les orbitales $3d$ localisées est à l'origine de l'échange $sp-d$ qui est de l'ordre de l'électron-Volt et antiferromagnétique. Un calcul analytique de l'échange $sp-d$ (voir paragraphe 5.1.2) a été réalisé par traitement perturbatif au second ordre d'un Hamiltonien de type Anderson [68, 67] :

$$N\beta = -\frac{16}{S} V_{pd}^2 \left[\frac{1}{(U_{eff} - \Delta_{eff})} + \frac{1}{\Delta_{eff}} \right], \quad (3.4)$$

en fonction des paramètres de structure électronique déterminés en fittant les spectres de photoémission directe et inverse (PES et IPES) [24]. Ces paramètres sont définis comme :

$$\begin{aligned} U_{eff} &\equiv E(d^n, d^n \rightarrow d^{n-1}, d^{n+1}) \\ &\equiv E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n), \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} E(d^{n-1}) - E(d^n \underline{L}_0) &= U_{eff} - \Delta_{eff}, \\ E(d^{n+1} \underline{L}_0^2) - E(d^n \underline{L}_0) &= \Delta_{eff}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

avec l'affinité électronique $E(d^{n+1}) - E(d^n)$, l'énergie d'ionisation $E(d^n) - E(d^{n-1})$ et l'énergie de l'état fondamental $E(d^n)$ de l'ion métal de transition de configuration $3d^n$. La signification de ces paramètres est présentée sur la figure 3.5.

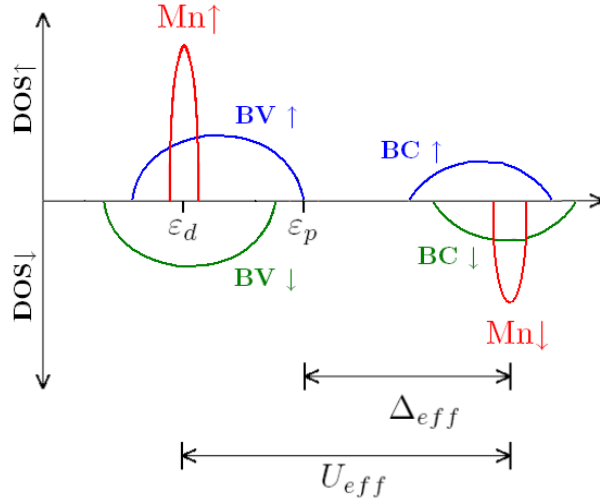


FIG. 3.5 – Représentation schématique de la densité d'états des DMS II-VI à base de Mn pour lesquels l'hybridation entre les niveaux $3d$ du Mn et les niveaux p de la bande de valence (BV) est faible (V_{pd} peut être traité comme une perturbation). ε_p et ε_d sont les énergies des niveaux p de l'anion et d de l'ion métal de transition, U_{eff} et Δ_{eff} sont définis dans le texte.

Les valeurs expérimentales des couplages d'échange $sp-d$ sont données dans le tableau A.3.2 de l'annexe A.

3.2.3 Interactions d'échange entre impuretés magnétiques : couplages d'échange $d-d$

Le couplage d'échange entre deux impuretés magnétiques peut être décrit par un Hamiltonien de type Heisenberg :

$$H_{dd} = - \sum_{i \neq j} J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (3.7)$$

où $J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ représente le couplage d'échange entre les spins localisés \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j situés en \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j . Ces constantes d'échange peuvent être déterminées soit par mesure directe par la méthode des marches d'aimantation (MST) ou diffusion inélastique de neutrons (INS), soit estimées par mesure de la température de Curie-Weiss par fit de la susceptibilité magnétique à haute température. Il a été démontré que l'échange entre deux ions Mn premiers voisins dans les composés II-VI est presque entièrement dû au superéchange. Le superéchange est caractérisé par des sauts virtuels des électrons entre la bande de valence et la couche $3d$ du Mn à cause de l'hybridation. Un modèle à 3 niveaux a été dérivé

d'un calcul perturbatif au quatrième ordre d'un Hamiltonien de type Anderson [63] (voir paragraphe 5.1.3) :

$$J_{dd}(r) = -\frac{2\tilde{f}(r)}{2S^2}V_{pd}^4 \left[\frac{1}{U_{eff}(\Delta_{eff} - U_{eff})^2} - \frac{1}{(\Delta_{eff} - U_{eff})^3} \right], \quad (3.8)$$

avec $\tilde{f}(r)$ une fonction de la distance r entre ions métaux de transition qui donne $\tilde{f}(r_{NN}) = 4.4$ pour deux ions magnétiques premiers voisins séparés d'une distance r_{NN} . Les couplages d'échange entre voisins plus lointains ont été déterminés plus précisément [26, 27]. Les valeurs expérimentales des couplages d'échange entre ions Mn et Co dans la série des DMS de type II-VI sont données aux tableaux A.2.1 et A.2.2 de l'annexe A. On mentionne aussi l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya décrite par l'Hamiltonien $H_{DM} = \sum_{i \neq j} \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ [28, 29]. Ce terme est dû essentiellement au couplage spin-orbite sur l'anion intervenant dans l'échange entre les deux impuretés magnétiques et son ordre de grandeur est $|\mathbf{D}_{ij}/J_{ij}| \approx \lambda/(U_{eff} - \Delta_{eff})$ avec notamment $|\mathbf{D}_{NN}/J_{NN}| \leq 5\%$ pour $A^{II}MnB^{VI}$ ($A^{II}=\text{Zn,Cd}$ et $B^{VI}=\text{S,Se,Te}$) [64]. L'interaction Dzyaloshinskii-Moriya est donc faible par rapport au superéchange pour les DMS de type $ZnMnB^{VI}$. Puisque $\lambda \propto Z^2$, on peut négliger l'interaction Dzyaloshinskii-Moriya dans le calcul des couplages d'échange entre impuretés magnétiques dans toute la série des DMS de type II-VI car Te a le numéro atomique le plus élevé. On peut étendre cette conclusion pour les DMS à base de Co car l'interaction DM ne dépend pas du couplage spin-orbite sur l'ion magnétique.

Chapitre 4

Calculs *ab initio*

Dans ce chapitre, le calcul ab initio des couplages magnétiques d'échange est présenté. A l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité, on calcule l'échange entre ions magnétiques pour les 2 types de premiers voisins dans les composés ZnO:Co et ZnO:Mn wurtzites en utilisant deux approximations pour le potentiel d'échange corrélation : l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA) et la LSDA+U, qui diffère de la première par une correction de type Hubbard pour prendre en compte la corrélation forte des électrons des couches 3d des métaux de transition. Avec cette dernière, on obtient des valeurs d'échange en bon accord avec l'expérience. La tendance chimique est ensuite examinée pour les composés II-VI de type zinc blende et wurtzite dopés Co et Mn. Un processus de type ring-exchange est proposé pour expliquer la différence entre les deux constantes d'échange entre premiers voisins dans les structures wurtzites. L'effet du dopage électrique est étudié. Les températures de Curie ferromagnétiques obtenues par dopage de type p sont de l'ordre de 100 K inférieures à la température ambiante. Enfin, le calcul de l'échange sp-d entre impuretés magnétiques et porteurs de charge est réalisé. Ces résultats confirment l'importance de la corrélation pour décrire l'état fondamental de ces composés. On note la formation d'un état localisé séparé de la bande de valence pour les composés à base de ZnMnO et ZnCoO qui évoque la limite du couplage fort dans ces composés.

4.1 Couplages d'échange $d-d$

4.1.1 Description des calculs *ab initio*

Pour déterminer les couplages d'échange entre ions magnétiques premiers voisins, on utilise l'approche par supercellule. Cette méthode consiste à reproduire dans toutes les directions de l'espace la même maille qui est définie par des multiples entiers de la maille primitive. Cette approche néglige l'effet du désordre qui peut être traité par exemple par des calculs CPA (Coherent Potential Approximation) mais cette étude sort du cadre de cette thèse. Dans les DMS, l'ion magnétique est en position substitutionnelle par rapport au cation zinc. Ainsi lorsqu'on désirera modéliser l'échange entre ions magnétiques premiers voisins, on remplacera dans une maille de taille appropriée deux cations premiers voisins par des ions magnétiques (ici Co et Mn). Le calcul de l'échange entre ion magnétique et porteur de charge sera réalisé en considérant un ion magnétique isolé. On remplacera donc un cation par un ion métal de transition. Pour faire varier la concentration, on réalisera les calculs en augmentant la taille de la supercellule. Cela ne sera fait que dans le cas de l'ion magnétique isolé, ce qui n'est pas utile dans le cas des paires comme on le verra dans ce qui suit.

Les calculs ont été réalisés grâce au code FPLO [18, 30] présenté au chapitre 2. Le tableau 4.1 décrit les bases utilisées pour le calcul. L'inclusion des états de semi-cœur $3s$ et $3p$ des métaux de transition dans les états de valence a été nécessaire pour prendre en compte le recouvrement non-négligeable des états de cœur. Les états $3d$ de l'oxygène ont été ajoutés pour améliorer la description du ZnO. Les potentiels centrés sur les sites des atomes et les densités ont été développés en harmoniques sphériques avec des contributions jusqu'à $l_{max} = 12$.

| Atome | Base |
|----------|-----------------------------------|
| Zn,Co,Mn | $1s2s2p : : (3s3p) / 4s4p3d +$ |
| O | $1s : : / 2s2p + 3d$ |
| S | $1s2s2p : : / 3s3p3d +$ |
| Se | $1s2s2p3s3p : : / 4s4p3d +$ |
| Te | $1s2s2p3s3p3d4s4p : : / 5s5p4d +$ |

TAB. 4.1 – Bases utilisées pour l'étude des couplages d'échange.

Le potentiel d'échange corrélation a été traité de deux manières différentes. Tout d'abord, on utilise la LSDA avec la paramétrisation de Perdew-Wang (PW92) [14]. Cependant, comme on le verra plus tard, cette fonctionnelle ne décrit pas correctement l'état fondamental des DMS. Les états $3d$ du Co et du Mn sont en réalité plus localisés que dans le calcul LSDA. Cela est pris en compte par la LSDA+ U dans l'approximation de la limite atomique [17, 49]. La convergence de l'énergie totale par rapport au nombre de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin a été vérifiée pour toutes les supercellules indépendamment : une taille de grille de $8 \times 8 \times 8 = 512$ points \mathbf{k} est suffisante dans tous les cas

| TM | Mn ²⁺ | Co ²⁺ |
|-------|------------------|------------------|
| J^H | 0.86 | 0.92 |
| F^2 | 7.4 | 7.9 |
| F^4 | 4.6 | 5.0 |

TAB. 4.2 – Valeurs des paramètres de Slater utilisées dans les calculs LSDA+ U , Réf. [17].

et on prend cette taille pour toutes les supercellules. Les calculs LSDA sont réalisés avec optimisation de base pour chaque cellule indépendamment. Les calculs LSDA+ U sont réalisés en partant d'un calcul LSDA convergé sans optimisation de base dans tous les cas. Les paramètres utilisés pour l'approximation LSDA+ U sont donnés au tableau 4.2. Les paramètres de Slater F^2 et F^4 pour le Mn et le Co seront fixés aux valeurs des atomes libres dans toutes les séries ZnMnB^{VI} et ZnCoB^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te), approche identique à celle utilisée pour CoO et MnO [56]. Les valeurs de ces paramètres varient très peu en fonction de l'ionicté, contrairement au paramètre $F^0 = U$ qui dépend fortement de l'effet d'écrantage. Ainsi la valeur de U sera un paramètre libre de l'étude. Ce paramètre peut être estimé par des calculs LSDA contraints, mais cela sort du cadre de cette thèse. Cependant la valeur exacte de U ne correspond pas formellement au paramètre déterminé expérimentalement par photoémission et est propre aux calculs LSDA+ U . Comme montré dans ce qui suit, U diminue avec l'ionicté et les valeurs sont de l'ordre de $U = 6 \dots 8$ eV pour ZnTMO et diminuent dans la série ZnTMA ($A = \text{S, Se, Te}$) jusqu'à $U = 4 \dots 6$ eV pour ZnTMTe.

Modèle de Heisenberg

Le modèle de Heisenberg est utilisé pour calculer le couplage d'échange entre ions magnétiques premiers voisins. On considère ici uniquement le dopage par des ions magnétiques sans dopage additionnel par porteurs de charges. Cette question sera traitée à la prochaine section.

L'ion Zn²⁺ dans ZnB^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te) a une couche $3d$ complètement remplie et donc un moment magnétique nul. Lorsque Co ou Mn est en position substitutionnelle par rapport au Zn, la valence 2+ est inchangée ce qui est aussi prouvé par nos calculs. Ces impuretés substitutionnelles ne fournissent donc pas de porteurs de charge, les électrons des couches $3d$ très localisés ne participant pas à la conduction. Co²⁺ a la configuration $3d^7$ et Mn²⁺ $3d^5$ correspondant à un spin $S = 3/2$ et $S = 5/2$ selon les règles de Hund. Cet état Haut Spin est dû aux ordres de grandeur faibles des champs cristallins tétraédrique et trigonal et du couplage spin-orbite comparés au couplage de Hund J_H . Ce résultat est confirmé par RPE et par les mesures magnétiques pour ZnO:Co [50, 51, 37] et pour ZnO:Mn [52].

On souhaite déterminer les constantes d'échange entre ions magnétiques

premiers voisins. Ces constantes peuvent être considérées comme dominantes en remarquant qu'elles sont proportionnelles à V_{pd}^4 où le paramètre d'hybridation $V_{pd} \propto d^{-7/2}$ avec d la distance entre les deux ions magnétiques dans la paramétrisation de Harrison [66]. Pour une paire isolée d'ions magnétiques premiers voisins portant un spin \mathbf{S}_i , l'Hamiltonien de Heisenberg s'écrit :

$$H = -2J\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j . \quad (4.1)$$

Les énergies pour des arrangements ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) de spins sont alors :

$$\begin{aligned} E_{FM} &= -J[S_T(S_T + 1) - 2S(S + 1)] , \\ E_{AFM} &= J[2S(S + 1)] , \end{aligned} \quad (4.2)$$

correspondant à une différence d'énergie totale entre les arrangements ferromagnétique et antiferromagnétique de la forme :

$$\Delta E = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2} = -\frac{J}{2}S_T(S_T + 1) , \quad (4.3)$$

où S_T est le spin total de deux spins alignés parallèlement S , i.e. $S_T = 3$ et 5 pour Co et Mn. Pour une chaîne d'impuretés magnétiques, chaque ion magnétique a deux premiers voisins ce qui double approximativement le résultat obtenu pour une paire isolée :

$$\Delta E = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2} = -JS_T(S_T + 1) . \quad (4.4)$$

Les différences d'énergie obtenues sont égalées aux différences d'énergie totale entre les arrangements ferromagnétique et antiferromagnétique d'une chaîne ou d'une paire isolée de Mn ou Co obtenus par FPLO. Dans le cas des DMS de type wurtzite, deux couplages d'échange J_{in} et J_{out} différents doivent être considérés correspondant aux deux types de premiers voisins dans le plan perpendiculaire et parallèle à l'axe C_{3v} respectivement. Pour la structure zinc blende, il n'existe qu'un seul type de premiers voisins et donc un seul couplage d'échange J . Il est à noter qu'à volume égal de la maille élémentaire, pour les phases wurtzite et zinc blende idéales, on a $J = J_{in}$ et on devrait avoir l'égalité avec J_{out} si on considère qu'il n'y a qu'un seul anion participant au superéchange. Cependant l'empilement spécifique de la structure wurtzite induit un processus supplémentaire via les anions seconds voisins (voir prochaine section).

4.1.2 Calcul des couplages d'échange entre premiers voisins dans les composés ZnO:Co et ZnO:Mn wurtzite

A. Etat de l'art

Dans la quête d'un semi-conducteur magnétique dilué ferromagnétique à température ambiante, les composés ZnO dopés par des métaux de transition se sont révélés des candidats prometteurs. Cela a été stimulé par des

prédictions basées sur la théorie de la fonctionnelle densité et la LSDA [35, 34]. Suivant ces résultats, des observations de ferromagnétisme à température ambiante dans ZnO:Co [32, 33] et ZnO:Mn [34] ont été rapportées. Néanmoins ces résultats ne sont pas du tout confirmés. En effet, alors que les films minces ferromagnétiques ont été produits pour la plupart par ablation laser [33, 34], ou la méthode sol-gel [32], d'autres films fabriqués par dépôt de précurseur [36], épitaxie par jet moléculaire (MBE) [37] et sur des poudres [39] n'ont montré aucune trace de ferromagnétisme. Cette situation contradictoire montre un manque de compréhension des interactions entre impuretés magnétiques dans les composés ZnO dopés par des métaux de transition. Pour clarifier ce point, on propose d'étudier les couplages d'échange entre 2 ions magnétiques substitutionnels (Co et Mn) premiers voisins dans ZnO de type wurtzite sans codopage additionnel (par exemple par azote pour obtenir un dopage de type p). Les valeurs de ces échanges ont déjà été obtenues expérimentalement par mesure de susceptibilité [39] ou par la méthode des marches d'aimantation [40] ce qui permet de confirmer nos résultats.

La position substitutionnelle du Co dans ZnO a été prouvée expérimentalement par diffraction électronique [41] pour des monocristaux et par résonance paramagnétique électronique sur des films minces obtenus par MBE [37]. Ces expériences ont montré une faible distorsion du réseau autour de l'impureté magnétique. Des études théoriques basées sur la LSDA [42] ont montré un effet négligeable de la relaxation sur les valeurs d'échange. L'effet d'autres impuretés sur l'échange entre Co et Mn telles que les lacunes [87, 88, 89, 90] ne sera pas étudié ici.

Les premières études LSDA des interactions entre premiers voisins ont prédit ZnO:Co ferromagnétique et ZnO:Mn antiferromagnétique [35]. Des calculs par pseudopotentiels sur de larges supercellules ont précisé les valeurs d'échange entre premiers voisins. Ils ont déterminé pour ZnO:Co une compétition ferromagnétique et antiferromagnétique entre ces deux couplages alors que pour ZnO:Mn, ils ont trouvé que ces deux types d'échange étaient antiferromagnétiques. Ils ont ensuite argumenté quant à la nécessité d'un dopage additionnel en électrons [42, 46] ou en trous [42, 48] pour stabiliser des interactions ferromagnétiques. Cependant, la présence de couplages ferromagnétique et antiferromagnétique de même ordre de grandeur dans ZnO:Co conduirait à une température de Curie-Weiss très faible comparée à la constante mesurée qui est clairement antiferromagnétique [39, 37, 36]. Pour le cas de ZnO:Mn, le désaccord entre les valeurs LSDA et l'expérience est encore plus clair. En effet, les mesures par marche d'aimantation [40] ont montré la présence de deux couplages d'échange de -1.56 et -2.08 meV, bien que ce type d'expérience ne permet pas d'assigner sans ambiguïté à quel type de premiers voisins ces valeurs correspondent. Nos calculs vont pouvoir répondre précisément à ces questions.

B. Description des supercellules

On réalise ici le calcul des couplages d'échange entre ions magnétiques premiers voisins dans ZnO:TM (TM=Co ou Mn) de structure wurtzite. Dans la

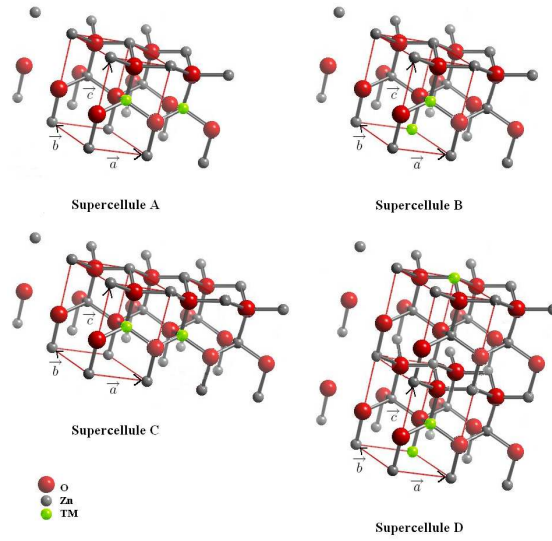


FIG. 4.1 – Supercellules A, B, C et D utilisées dans l'étude (TM=Co,Mn).

structure wurtzite, il y a deux types de premiers voisins cristallographiquement différents : les premiers voisins dans le plan formé par les vecteurs primitifs \mathbf{a} et \mathbf{b} perpendiculaire à l'axe hexagonal \mathbf{c} et les premiers voisins hors du plan. Les deux couplages d'échange J_{in} et J_{out} correspondants ont été calculés en utilisant 4 supercellules différentes A,B,C,D (Fig. 4.1). Les supercellules A et C sont utilisées pour le calcul de l'échange J_{in} pour une chaîne et une paire d'impuretés magnétiques dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) et les supercellules B et D pour le calcul de l'échange J_{out} pour une chaîne et une paire d'impuretés magnétiques selon l'axe \mathbf{c} .

C. Résultats pour ZnO:Co

Dans le tableau 4.3, les valeurs des couplages d'échange dans le plan J_{in} et hors-du-plan J_{out} sont données pour une chaîne et une paire isolée de Co dans le plan et hors-du-plan. L'occupation du niveau $3d$ est proche de $3d^7$ et le moment magnétique est proche de $3\mu_B$, ce qui correspond à un spin $S = 3/2$. La majeure partie de l'aimantation est située sur le Co et le reste sur les oxygènes premiers voisins. Les niveaux $3d$ du Co de spin majoritaire sont localisés juste au-dessus de la bande de valence. Une faible hybridation entre les niveaux $3d$ du Co de spin minoritaire avec la bande de conduction implique un résultat semi-métallique dans la LSDA. Ce résultat est conforme aux résultats présents dans la littérature (tableau 4.4) [46, 42]. Ce résultat correspondrait cependant à un dopage partiel en électron ce qui est un artefact de la LSDA.

La densité d'états de la solution LSDA ferromagnétique (figure 4.2) est

| Cellule | U [eV] | ΔE [meV/Co] | J_{in} [meV] | M_s^{AF} (Co) | M_s^{FM} (Co) |
|---------|----------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| A | 0 | 22 | -1.8 | 2.49 | 2.60 |
| C | 0 | 16 | -2.6 | 2.54 | 2.60 |
| A | 6 | 24 | -2.0 | 2.81 | 2.82 |
| C | 6 | 12 | -2.0 | 2.82 | 2.82 |
| A | 8 | 36 | -1.5 | 2.86 | 2.86 |
| C | 8 | 8 | -1.4 | 2.87 | 2.87 |
| Cellule | U [eV] | ΔE [meV/Co] | J_{out} [meV] | M_s^{AF} (Co) | M_s^{FM} (Co) |
| B | 0 | -31 | 2.6 | 2.52 | 2.60 |
| D | 0 | -14 | 2.4 | 2.56 | 2.60 |
| B | 6 | 12 | -1.0 | 2.81 | 2.82 |
| D | 6 | 4 | -0.7 | 2.82 | 2.82 |
| B | 8 | 12 | -1.0 | 2.86 | 2.87 |
| D | 8 | 3 | -0.4 | 2.87 | 2.87 |

TAB. 4.3 – Valeurs du couplage d’échange ”in-plane” J_{in} (supercellules A et C) et ”out-of-plane” J_{out} (supercellules B et D) pour ZnO:Co calculées par la LSDA ($U = 0$) et LSDA+ U ($F^0 = U \neq 0$, $F^2 = 7.9$ eV et $F^4 = 5.0$ eV). On donne aussi les différences d’énergie totales par ion Co et les moments magnétiques calculés.

| Supercellule | J_{in}^{Co} | J_{out}^{Co} | J_{in}^{Mn} | J_{out}^{Mn} | Réf. |
|--------------|---------------|----------------|---------------|----------------|------|
| A, B | -2.8 | 0.1 | - | - | [46] |
| C, D | -3.5 | 0.2 | - | - | [46] |
| E | -3.3 | 2.5 | -4.0 | -3.3 | [42] |

TAB. 4.4 – Résultats LSDA disponibles dans la littérature pour J_{in} et J_{out} (en meV) pour les composés ZnO:Co et ZnO:Mn . Les différences d’énergie publiées ont été converties en couplage d’échange. Les supercellules A, B, C et D sont identiques à celles utilisées dans notre étude. La supercellule E correspond à une paire d’ions magnétiques premiers voisins isolée dans une supercellule de taille 2x2x2.

conforme aux calculs présents dans la littérature [46]. Les niveaux $3d$ du Co de spins majoritaire et minoritaire se trouvent dans le gap entre la bande de valence et la bande de conduction formées des orbitales $2p$ de l'oxygène et $4s-4p$ du zinc respectivement. Les états $3d$ du zinc sont situés à environ -7 eV par rapport au top de la bande de valence, profondément en dessous du niveau de Fermi.

On a étudié aussi le cas d'un Co isolé avec une supercellule CoZn_7O_8 par la LSDA. La densité d'états de la solution ferromagnétique obtenue est proche de celle présentée figure 4.2 et l'absence d'effet d'hybridation permet d'étudier plus précisément les niveaux $3d$ du Co isolé. La structure de bande (non-présentée ici) montre clairement le champ cristallin tétraédrique au point Γ : les niveaux $3d$ de spin up et down sont splittés en un niveau e_g doublement dégénéré et un niveau t_{2g} triplement dégénéré. Le splitting dû au champ cristallin entre ces deux niveaux est d'environ 0.5 eV pour les spins up. La perturbation trigonale propre à la structure wurtzite entraîne un splitting du niveau t_{2g} d'environ 0.2 eV. Les bandes $3d$ pour la supercellule $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ sont environ 3 fois plus larges que les bandes $3d$ du Co isolé. L'effet de l'hybridation et le champ cristallin sont donc du même ordre de grandeur pour deux Co premiers voisins dans ZnO.

Pour combler les défauts de la LSDA, il convient de traiter plus précisément les effets de la corrélation entre électrons de la couche $3d$ du Co. On ne corrige pas la corrélation dans la bande de valence et de conduction. Une telle correction, comme l'approximation GW [54] ou des calculs incluant la correction de self-interaction (SIC) [55], permettrait d'obtenir une valeur de gap correcte mais ne modifierait que très peu les couplages d'échange. La corrélation dans la couche $3d$ du Co est prise en compte ici par l'approximation LSDA+ U dans la limite atomique [16]. On a effectué des calculs avec l'approximation "autour du champ moyen" de la LSDA+ U qui donnent des résultats similaires à ceux présentés ici dans le cas du ZnO:Co mais il n'y a pas d'amélioration pour le ZnO:Mn à cause des défauts de cette fonctionnelle pour la configuration d^5 [16, 49].

Les paramètres utilisés pour les calculs LSDA+ U sont similaires à ceux du CoO [17] (tableau 4.2) : $F^2 = 7.9$ eV et $F^4 = 5.0$ eV. Le paramètre $F^0 = U$ n'est pas connu précisément car plus affecté par l'effet d'écrantage. On le traite comme un paramètre libre de l'étude. On choisit 2 valeurs réalistes de $U = 6$ et 8 eV. Les valeurs de J_{in} et J_{out} sont données au tableau 4.3. On voit que lorsque U augmente, les valeurs absolues de l'échange diminuent. La densité d'états LSDA+ U est présentée figure 4.2. Les états $3d$ non-occupés de spin down du Co sont repoussés par le paramètre de Coulomb U . Il n'y a plus d'hybridation entre les états $3d$ occupés et non-occupés et le résultat n'est plus semi-métallique. L'état est clairement isolant et la position des niveaux $3d$ du Co sont plus proches du top de la bande de valence en meilleur accord avec les expériences de photoémission [53]. La valeur de gap $E_g \approx 0.7$ eV pour le cas ferromagnétique, avec $F^0 = 6$ eV n'est pas beaucoup améliorée mais on ne pouvait pas s'y attendre puisqu'on n'a pas corrigé les potentiels des états $s-p$ de l'oxygène et du zinc formant les bandes de valence et de conduction.

En prenant compte des variations dues aux effets de taille finie et l'incertitude sur le paramètre F_0 , on peut estimer l'échange dans le plan $J_{in} = (-1.7 \pm$

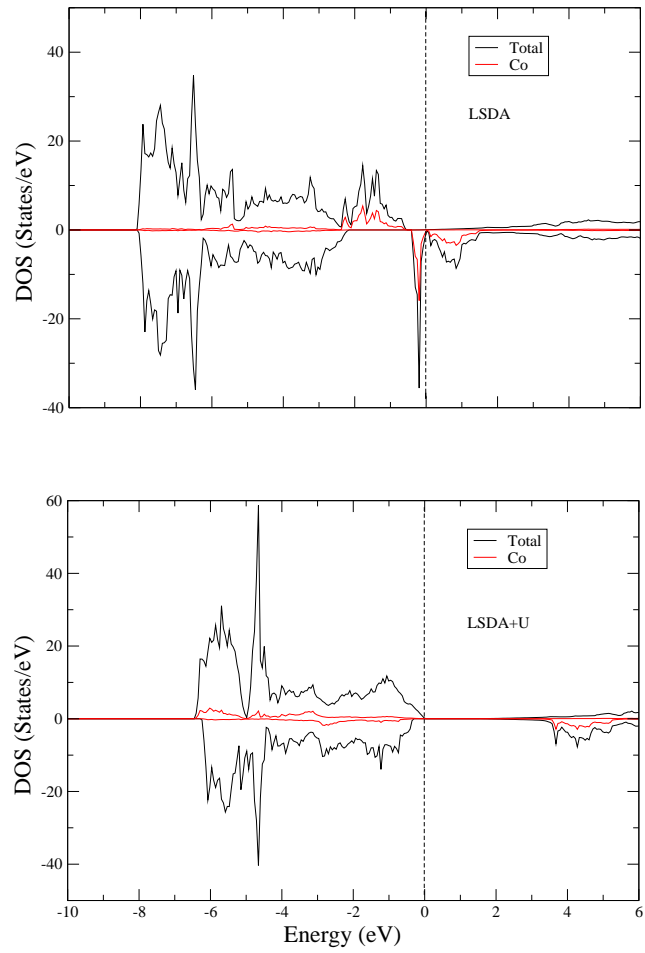


FIG. 4.2 – Diagrammes de densité d'états ferromagnétiques LSDA et LSDA+ U ($U = 6$ eV) de la supercellule A $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$.

| Cellule | U [eV] | ΔE [meV/Mn] | J_{in} [meV] | M_s^{AF} (Mn) | M_s^{FM} (Mn) |
|---------|----------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| A | 0 | 147 | -4.9 | 4.52 | 4.62 |
| C | 0 | 74 | -4.9 | 4.57 | 4.62 |
| A | 6 | 59 | -2.0 | 4.87 | 4.89 |
| C | 6 | 29 | -2.0 | 4.88 | 4.89 |
| A | 8 | 48 | -1.6 | 4.94 | 4.94 |
| C | 8 | 24 | -1.6 | 4.94 | 4.94 |
| Cellule | U [eV] | ΔE [meV/Mn] | J_{out} [meV] | M_s^{AF} (Mn) | M_s^{FM} (Mn) |
| B | 0 | 122 | -4.1 | 4.55 | 4.64 |
| D | 0 | 57 | -3.8 | 4.57 | 4.61 |
| B | 6 | 40 | -1.3 | 4.88 | 4.89 |
| D | 6 | 20 | -1.3 | 4.88 | 4.88 |
| B | 8 | 30 | -1.0 | 4.94 | 4.94 |
| D | 8 | 15 | -1.0 | 4.94 | 4.94 |

TAB. 4.5 – Valeurs du couplage d’échange ”in-plane” J_{in} (supercellules A et C) et ”out-of-plane” J_{out} (supercellules B et D) pour ZnO:Mn calculées par la LSDA ($U = 0$) et LSDA+ U ($F^0 = U \neq 0$, $F^2 = 7.4$ eV et $F^4 = 4.6$ eV). On donne aussi les différences d’énergie totales par ion Mn et les moments magnétiques calculés.

0.3) meV et l’échange hors du plan $J_{out} = (-0.8 \pm 0.3)$ meV. Les erreurs plus larges pour J_{out} sont dues à sa plus faible valeur moyenne. Néanmoins, les deux constantes d’échange sont clairement antiferromagnétiques conformément à l’expérience : le couplage d’échange effectif obtenu par la température de Curie-Weiss de la susceptibilité magnétique est $J = -33$ K ou -2.8 meV [39], ce qui donne une borne supérieure de l’échange entre premiers voisins. P. Sati *et al.* [38] ont confirmé nos résultats en fittant les courbes d’aimantation en fonction du champ magnétique à basse température grâce à un modèle de clusters premiers voisins. Les courbes obtenues avec nos valeurs d’échange LSDA+ U $J_{in} = -9$ K et $J_{out} = 21$ K donnent le meilleur accord avec les courbes expérimentales.

D. Résultats pour ZnO:Mn

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.5. Au contraire des résultats obtenus pour ZnO:Co, la LSDA donne des couplages d’échange antiferromagnétiques pour les deux types de premiers voisins considérés, en accord avec la littérature (tableau 4.4). Cela est en accord qualitatif avec les valeurs expérimentales obtenues par la méthode des marches d’aimantation [40] : $J_{in} = -2.08$ meV et $J_{out} = -1.56$ meV. On voit cependant que les valeurs LSDA $J_{in} = -4.9$ meV et $J_{out} = -4.1$ meV surestiment clairement en valeur absolue les valeurs expérimentales. La raison de ce désaccord est une mauvaise description du niveau $3d$ du Mn par la LSDA.

Là encore, la fonctionnelle LSDA+ U permet d’améliorer l’accord entre nos

calculs et l'expérience. Les paramètres utilisés pour le niveau $3d$ du Mn sont identiques à ceux du MnO [17, 56] (tableau 4.2) : $F^2 = 7.4$ eV et $F^4 = 4.6$ eV et $F^0 = 6$ et 8 eV comme pour le cas précédent. Les valeurs d'échange obtenues sont finalement $J_{in} = (-1.8 \pm 0.2)$ meV et $J_{out} = (-1.15 \pm 0.15)$ meV en accord avec l'expérience.

Les diagrammes de densité d'états du ZnO:Mn sont présentés sur la figure 4.3. Comme dans le cas du Co, la solution LSDA est semi-métallique. La couche $3d$ du Mn est presque à moitié remplie et le splitting entre les centres de gravité des bandes $3d$ de spin up et down est d'environ 3.5 eV. Le moment de spin total $4.96\mu_B/\text{Mn}$ est proche de la valeur attendue $S = 5/2$. L'ion Mn porte un moment de spin d'environ $4.6\mu_B$ et seuls quatre oxygènes premiers voisins portent de faibles moments de spin induits. Les états $3d$ du Mn sont situés principalement dans le gap et hybrident faiblement avec la bande de conduction de type Zn $4s-4p$ ce qui conduit à un caractère semi-métallique.

La LSDA+ U provoque le décalage des niveaux $3d$ occupés du Mn vers le top de la bande de valence, ce qui donne une solution isolante. La valeur du gap obtenue $E_g \approx 0.4$ eV est encore trop faible par rapport à la valeur expérimentale, mais la position des niveaux $3d$ du Mn est plus correcte. Comparée au calcul LSDA, la densité d'états partielle du niveau $3d$ du Mn est légèrement élargie et les états $3d$ de spin minoritaire du Mn sont fortement décalés par rapport au top de la bande de valence à cause de la corrélation. Le moment de spin total de la LSDA+ U est de $5\mu_B$ correspondant à la situation idéale $S = 5/2$ avec des contributions magnétiques entièrement dues au Mn (tableau 4.5).

E. Discussion

A l'aide d'une représentation schématique de l'hybridation entre les niveaux $3d$ de deux Co premiers voisins, on va expliquer les résultats LSDA qui montrent une compétition ferromagnétique et antiferromagnétique pour les deux types d'échanges J_{in} et J_{out} pour ZnO:Co. Puis à l'aide d'un schéma similaire, on va montrer comment la LSDA+ U corrige ce problème.

Considérons tout d'abord un Co isolé dans ZnO. Le champ cristallin (CF) tétraédrique lève la dégénérescence des niveaux $3d$ en un niveau e_g (2 fois dégénéré) de plus basse énergie et un niveau t_{2g} (3 fois dégénéré) de plus haute énergie. L'échange local de Hund J_H provoque la levée de dégénérescence entre les niveaux de spin up et de spin down. Dans le cas du Co, 7 électrons vont occuper ces niveaux selon les règles de Hund. La densité d'états LSDA (Fig. 4.2) montre que le splitting dû au champ cristallin est inférieur au splitting d'échange.

Lorsque deux Co s'approchent l'un de l'autre, l'hybridation apparaît et il y a formation d'orbitales hybrides liantes et antiliantes d'énergie $E_i - \Delta E_i$ et $E_i + \Delta E_i$ pour chaque niveau $3d$ du Co. Un remplissage total de ces deux niveaux n'apporte pas de gain d'énergie alors qu'un remplissage partiel permet un gain d'énergie. Le gain d'énergie pour un arrangement antiferromagnétique de spins est évident. Pour un arrangement ferromagnétique, un gain d'énergie n'est possible que par le croisement des niveaux de spin minoritaire e_g antiliants oc-

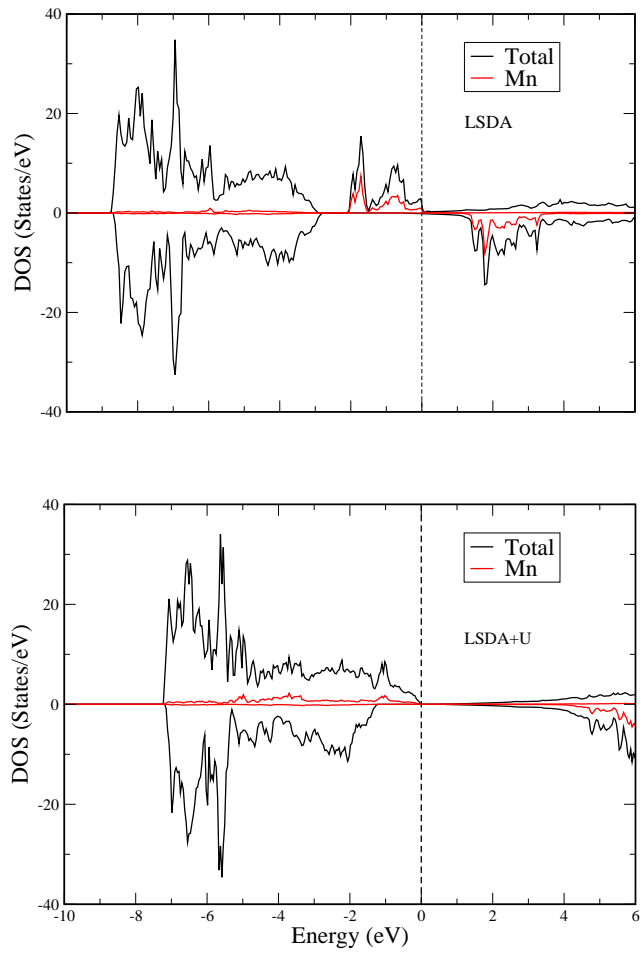


FIG. 4.3 – Diagrammes de densité d'états ferromagnétiques LSDA et LSDA+ U ($U=6$ eV) de la supercellule A Mn₂Zn₆O₈.

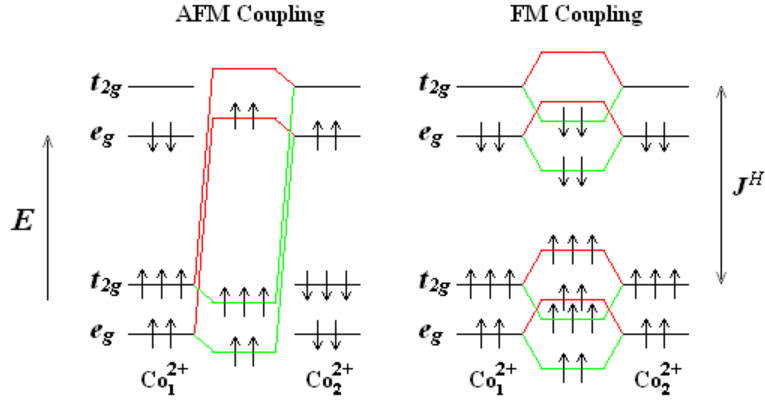


FIG. 4.4 – Représentation schématique de l’hybridation entre les niveaux $3d$ de deux Co premiers voisins couplés ferromagnétiquement (FM) et antiferromagnétiquement (AFM) dans le cas de la LSDA. Les niveaux de spin majoritaire sont plus bas en énergie que les niveaux de spin minoritaire à cause du couplage de Hund J^H . Le gain d’énergie pour la solution FM est possible par le croisement des niveaux e_g antiliants et t_{2g} liants de spin minoritaire.

cupés et t_{2g} liants non-occupés. Dans le cas de la LSDA, comme l’écart d’énergie entre ces 2 niveaux est faible (figure 4.4), la solution ferromagnétique peut être plus basse en énergie que la solution antiferromagnétique. Il semble que c’est le cas de l’échange hors du plan, pour lequel la solution ferromagnétique est plus basse en énergie. Pour l’échange dans le plan, la solution antiferromagnétique est plus basse en énergie (pas de croisement des niveaux). Cependant, comme discuté plus haut, c’est un artefact de la solution LSDA.

Dans le cas de la LSDA+ U (Fig. 4.5), les niveaux de spin minoritaire non-occupés sont beaucoup plus hauts en énergie que les états occupés à cause du paramètre de Coulomb U . Ainsi, il ne peut pas y avoir de croisement des niveaux e_g et t_{2g} de spin minoritaire et le gain d’énergie pour la solution ferromagnétique est impossible. En conséquence, l’échange dans ZnO:Co est antiferromagnétique quelle que soit la configuration géométrique. Pour le Mn, le couplage de Hund déjà assez élevé dans la solution LSDA splitte les niveaux occupés des niveaux non-occupés. Ainsi, le croisement des 2 niveaux précédents n’est pas possible et la solution antiferromagnétique est toujours plus basse en énergie.

En effet, pour ZnO:Mn, seuls les états de spin majoritaire sont complètement remplis avec 5 électrons de spin up et les états de spin minoritaire sont totalement vides pour la LSDA et la LSDA+ U . Puisque le splitting d’échange est plus grand que le splitting dû au champ cristallin, il n’y a pas de gain d’énergie possible pour un arrangement ferromagnétique ni dans le cas LSDA ni dans le cas LSDA+ U . La distance entre les états occupés et non-occupés du Mn aug-

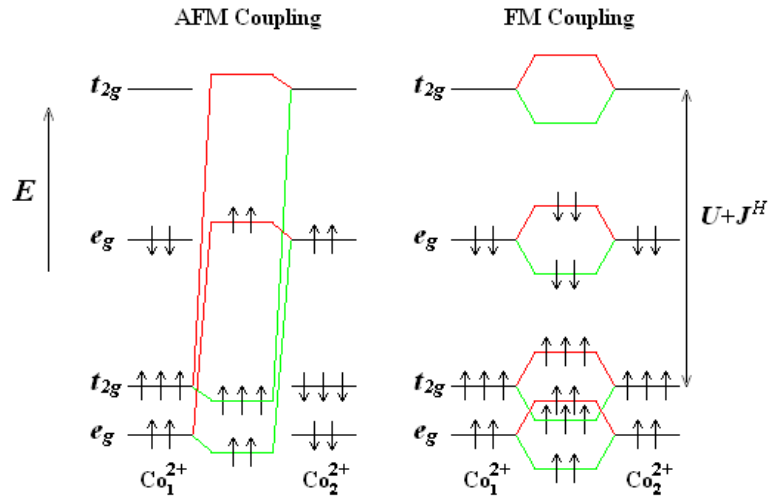


FIG. 4.5 – Représentation schématique de l’hybridation entre les niveaux $3d$ de deux Co premiers voisins couplés ferromagnétiquement (FM) et antiferromagnétiquement (AFM) dans le cas de la LSDA+ U . Les niveaux de spin majoritaire sont plus bas en énergie que les niveaux de spin minoritaire à cause du couplage de Hund J^H . La corrélation U implique un plus large écart énergétique entre les états occupés et inoccupés, ne permettant pas de gain d’énergie pour le couplage FM.

mente dans le cas de la LSDA+ U ce qui implique un gain d’énergie réduit et de plus faibles valeurs d’échange (en valeur absolue) conformément à l’expérience. Nos calculs permettent de confirmer l’attribution des valeurs expérimentales faites dans la référence [40] : le couplage d’échange le plus large dans le composé ZnO:Mn wurtzite correspond bien à l’échange dans le plan J_{in} .

4.1.3 Tendance chimique dans la série des DMS II-VI de type zinc blende

| Composé | a [Å] | Réf. |
|-----------|---------------------|-------|
| ZnO (ZB) | 4.5567 [†] | [134] |
| ZnS (ZB) | 5.410 | [132] |
| ZnSe (ZB) | 5.668 | [133] |
| ZnTe (ZB) | 6.101 | [133] |

TAB. 4.6 – Constantes de réseau a utilisées dans l'étude.

[†] correspondant au volume de la maille élémentaire du ZnO wurtzite expérimental.

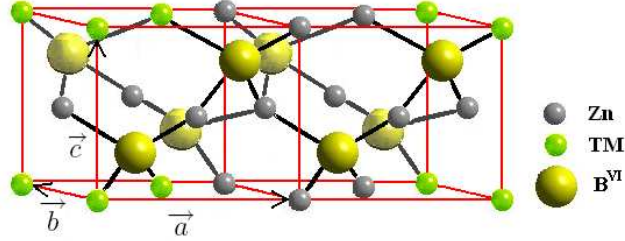


FIG. 4.6 – Supercellule $\text{TM}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$ zinc blende utilisée ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Pour vérifier la validité de la méthode utilisée, on étudie maintenant la tendance chimique dans les séries ZnMnB^{VI} et ZnCoB^{VI} de type zinc blende ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Les supercellules utilisées sont de la forme $\text{TM}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$ comme le montre la figure 4.6 correspondant à une chaîne d'impuretés magnétiques. Le tableau 4.6 montre les constantes de réseau expérimentales utilisées dans l'étude. Les couplages d'échange sont déterminés par le modèle de Heisenberg décrit plus haut. On réalise l'étude avec la LSDA+ U en traitant U comme un paramètre libre variant sur un intervalle de valeurs réalistes entre 0 (calcul LSDA) et 8 eV. Les paramètres F^2 et F^4 sont ceux de MnO et CoO comme précédemment. Les courbes 4.7 et 4.9 représentent la tendance chimique des couplages d'échange en fonction du paramètre de Coulomb U pour les supercellules $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$ et $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$. L'effet de taille finie est négligeable, comme le montrent le tableau B.1.3 sur les supercellules $\text{TM}_2\text{Zn}_{14}\text{B}_{16}^{\text{VI}}$. Les résultats pour $\text{Mn}_2\text{Zn}_{14}\text{S}_{16}$ et $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{S}_{16}$ sont quasi-identiques à ceux des supercellules $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{S}_8$ et $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{S}_8$. Comme les autres composés ont des constantes de réseau plus élevées, on peut négliger l'effet de taille dans toute la série (confirmé par le résultat pour $\text{Mn}_2\text{Zn}_{14}\text{Te}_{16}$ qui sont proches de ceux pour

Mn₂Zn₆Te₈). La majeure partie de l'aimantation est située sur les sites des impuretés magnétiques comme pour ZnMnO et ZnCoO wurtzites décrits précédemment. Là encore, un bon accord avec l'expérience est obtenu avec l'approximation LSDA+*U*.

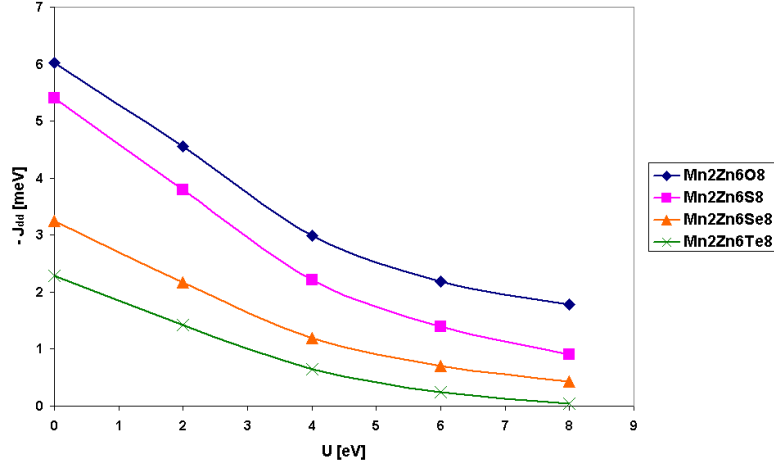


FIG. 4.7 – Courbes d'échange J calculées en fonction de U pour Mn₂Zn₆B₈^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te).

La figure 4.7 présente les résultats de l'échange $d-d$ pour les composés à base de Mn en fonction de U . Les valeurs expérimentales de J_{dd} des composés à base de Mn sont -2.09, -1.42, -1.08, -0.78 meV pour ZnMnO, ZnMnS, ZnMnSe et ZnMnTe (tableau A.2.1). Les valeurs LSDA de J_{dd} sont -6.02, -5.41, -3.25, -2.29 meV pour ZnMnO, ZnMnS, ZnMnSe et ZnMnTe (tableau B.1.1). Dans les composés à base de Mn, la LSDA surestime fortement en valeur absolue (d'un facteur 3) les valeurs expérimentales. La tendance chimique est bien respectée quelle que soit la valeur du paramètre U . On note pour le Mn, que les valeurs de U qui correspondent aux constantes d'échange expérimentales (déterminées graphiquement d'après la figure 4.7) diminuent dans la série ZnMnB^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te) : les valeurs de $U \approx 6$ eV donnent des résultats proches de l'expérience pour ZnMnO et ZnMnS tandis que pour ZnMnSe et ZnMnTe les valeurs autour de $U \approx 4$ eV fournissent un bon accord avec l'expérience.

La diminution de U dans la série ZnMnB^{VI} peut s'expliquer par la diminution de l'ionicté dans la série ZnB^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te). Cette baisse d'ionicté implique une diminution de la charge sur l'impureté magnétique. La liaison entre l'impureté magnétique et l'anion devient plus covalente et moins polarisée, ce qui implique un effet d'écrantage élevé et la diminution du potentiel coulombien sur le site de l'impureté magnétique. La courbe 4.8 montre cet effet. On voit que U diminue lorsque l'excès de charge diminue (l'ionicté diminue) pour les composés A^{II}MnB^{VI} (A^{II} = Zn, Cd).

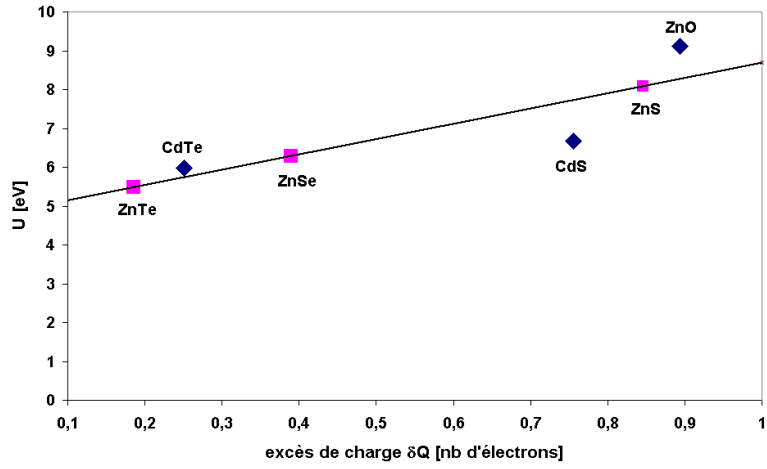


FIG. 4.8 – Paramètre de Coulomb U en fonction de l'excès de charge δQ sur le Mn pour les composés II-VI à base de Mn. On a tracé les valeurs de U (référence [129]) en fonction de δQ calculé par FPLO (losange bleu). Les autres valeurs (carré rose) ont été déterminées par régression linéaire.

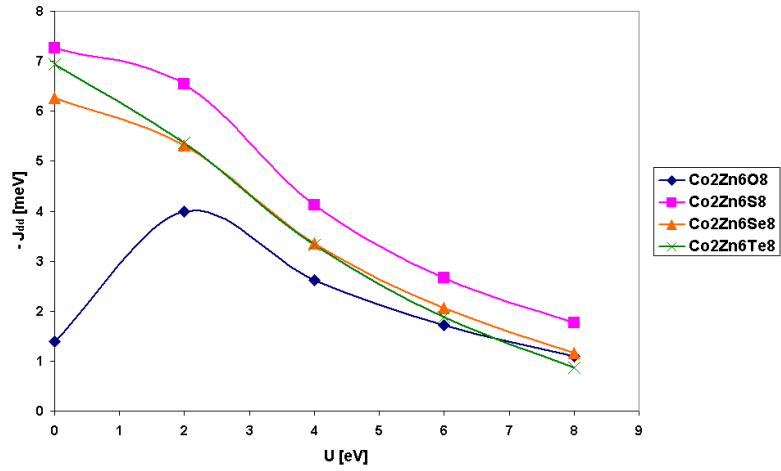


FIG. 4.9 – Courbes d'échange J calculées en fonction de U pour $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

La figure 4.9 présente les résultats de l'échange $d-d$ pour les composés à base de Co en fonction de U . Les valeurs expérimentales de J_{dd} des composés à base de Co sont $-2.00, -4.04, -4.37, -3.27$ meV pour $\text{ZnCoO}, \text{ZnCoS}, \text{ZnCoSe}$ et ZnCoTe

(tableau A.2.2). Les valeurs LSDA de J_{dd} sont -1.39, -7.26, -6.26, -6.94 meV pour ZnCoO, ZnCoS, ZnCoSe et ZnCoTe (tableau B.1.2). La LSDA surestime en valeur absolue l'échange $d-d$ pour les composés ZnCoS, ZnCoSe, ZnCoTe et la sousstime dans le cas de ZnCoO. La LSDA+ U donne des résultats en meilleur accord avec l'expérience. Pour ZnCoB^{VI}, la constante d'échange reste à peu près constante dans ZnS, ZnSe, ZnTe et diminue fortement pour ZnO. Pour les valeurs réalistes de U , cette tendance chimique est reproduite. En effet, pour le composé ZnO:Co de structure zinc blende, on obtient le même résultat que celui obtenu pour l'échange dans le plan J_{in} à des valeurs de $U \approx 6$ eV, tandis que pour les autres composés ZnCo A ($A= S, Se, Te$) des valeurs de $U \approx 4$ eV fournissent un bon accord avec l'expérience avec des constantes d'échange autour de -4 meV. Le tableau 4.7 récapitule les résultats en comparaison à l'expérience.

| Comp. | LSDA+ U | | Expérience | |
|--------|-----------|-----------------------|----------------------|-------|
| | U [eV] | J_{NN}^{Calc} [meV] | J_{NN}^{Exp} [meV] | Méth. |
| ZnMnO | 6 | -2.18 | -2.09 [†] | MST |
| ZnMnS | 6 | -1.39 | -1.41 | MST |
| ZnMnSe | 4 | -1.19 | -1.05 | MST |
| ZnMnTe | 4 | -0.65 | -0.75 | MST |

| Comp. | LSDA+ U | | Expérience | |
|--------|-----------|-----------------------|----------------------|-------|
| | U [eV] | J_{NN}^{Calc} [meV] | J_{NN}^{Exp} [meV] | Méth. |
| ZnCoO | 6 | -1.73 | -2.0 [†] | INS |
| ZnCoS | 4 | -4.13 | -4.09 | INS |
| ZnCoSe | 4 | -3.36 | -4.26 | INS |
| ZnCoTe | 4 | -3.32 | -3.27 | INS |

TAB. 4.7 – Comparaison des valeurs de l'échange entre premiers voisins J_{NN} calculées à l'expérience (tableaux A.2.1 et A.2.2). † : premier voisin dans le plan (a,b) de la structure wurtzite, MST : méthode des marches d'aimantation, INS : diffusion inélastique de neutrons.

4.1.4 Tendence chimique dans la série des DMS II-VI de type wurtzite

On examine ici la tendance chimique des 2 types d'échange entre premiers voisins J_{in} et J_{out} pour une chaîne d'impuretés magnétiques (Co et Mn). On considère ici les composés ZnO:TM et ZnS:TM. Les supercellules utilisées sont identiques aux supercellules A et B de type $TM_2Zn_6A_8$ ($A= O, S$). On prend les paramètres de réseau wurtzite expérimentaux (tableau A.1.1). Les résultats montrent là encore l'importance de la corrélation pour décrire l'état fondamental de ces composés (tableau 4.8). Les valeurs calculées sont comparées à l'expérience (tableau A.2.4).

| Supercellule | U [eV] | J_{in} [meV] | J_{out} [meV] | ΔJ [meV] |
|--|----------|----------------|-----------------|------------------|
| Mn ₂ Zn ₆ O ₈ | 0 | -4.9 | -4.1 | 0.8 |
| Mn ₂ Zn ₆ O ₈ | 6 | -2.0 | -1.3 | 0.7 |
| Mn ₂ Zn ₆ O ₈ | 8 | -1.6 | -1.0 | 0.6 |
| Mn ₂ Zn ₆ S ₈ | 0 | -5.4 | -4.7 | 0.7 |
| Mn ₂ Zn ₆ S ₈ | 6 | -1.4 | -1.1 | 0.3 |
| Mn ₂ Zn ₆ S ₈ | 8 | -0.9 | -0.6 | 0.3 |
| Co ₂ Zn ₆ O ₈ | 0 | -1.8 | +2.6 | 4.4 |
| Co ₂ Zn ₆ O ₈ | 6 | -2.0 | -1.0 | 1.0 |
| Co ₂ Zn ₆ O ₈ | 8 | -1.5 | -1.0 | 0.5 |
| Co ₂ Zn ₆ S ₈ | 0 | -6.8 | -4.2 | 2.6 |
| Co ₂ Zn ₆ S ₈ | 6 | -2.7 | -1.9 | 0.8 |
| Co ₂ Zn ₆ S ₈ | 8 | -1.8 | -1.1 | 0.7 |

TAB. 4.8 – Tendence chimique dans les DMS de type wurtzite, on utilise les paramètres de réseau expérimentaux [134, 135].

Effet du champ cristallin

La figure 4.10 montre l'effet du champ cristallin sur chacun des ions magnétiques appartenant à la paire hors du plan. Comme l'empilement spécifique de la structure wurtzite (la 2ème couche de cations à $z = c/2$ est tournée de 60° par rapport à la première en $z = 0$, voir chapitre 3), le champ cristallin tétraédrique est lui aussi tourné de 60° . Il en va de même des orbitales de l'ion magnétique. Pour le Co de configuration $3d^7$, seules les orbitales t_{2g} vont participer à l'aimantation. Les zones de fortes densités de spin (rouge foncé) correspondent donc à $M = t_{2g\uparrow} - t_{2g\downarrow}$.

Effet de la géométrie

Pour déterminer l'effet de la géométrie sur le superéchange dans les structures wurtzites, on compare les calculs réalisés avec les paramètres expérimentaux ($c/a = u_{exp}$) et les paramètres de réseau idéal ($c/a_{exp} = \sqrt{8/3}$) (tableau 4.9). On remarque là encore l'importance de la corrélation pour avoir des valeurs conformes à l'expérience. On obtient une différence d'échange $J_{out} - J_{in}$ quasi-identique dans les deux cas. On conclut que l'effet de la géométrie et la déformation trigonale n'est pas la cause dominante de la différence entre les deux types d'échange J_{in} et J_{out} . Cette différence est donc typique de la structure wurtzite. La figure 4.11 permet de répondre visuellement à cette question. En effet, dans le plan contenant les deux ions magnétiques premiers voisins et l'anion participant au superéchange, on note, dans le cas de l'échange hors du plan, la présence d'une distribution d'aimantation non nulle dans la direction de l'anion second voisin due à l'empilement spécifique de la structure wurtzite. Pour l'échange dans le plan, il n'y a qu'un anion participant au superéchange (figure 4.11). On peut donc faire l'hypothèse qu'un mécanisme de type "ring-exchange" est à

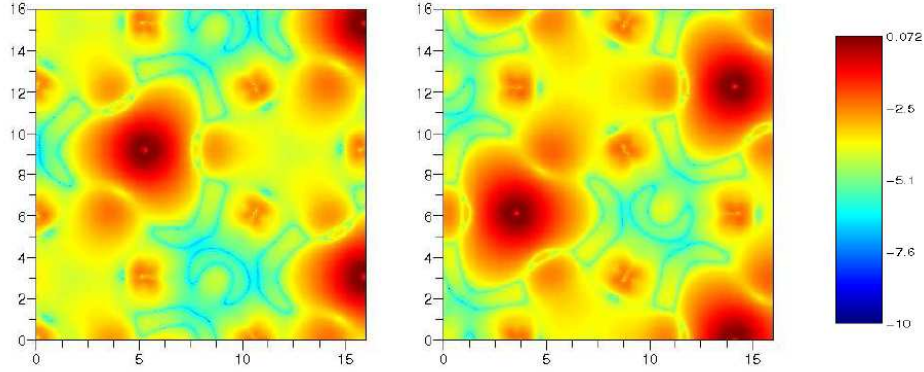


FIG. 4.10 – Logarithme de la densité d'aimantation $\log |M(r)| = \log |d_{\uparrow}(r) - d_{\downarrow}(r)|$ en fonction de la coordonnée dans l'espace réel r dans le plan $z = 0$ (à droite) et le plan $z = c/2$ (à gauche) contenant chacun un des deux ions Co formant la paire hors du plan (supercellule B). Les calculs sont réalisés avec la LSDA+ U , $U = 6$ eV et un arrangement AFM.

l'origine de la différence entre l'échange dans le plan et l'échange hors du plan dans les structures wurtzites.

| Supercellule | U [eV] | J_{in} [meV] | J_{out} [meV] | ΔJ [meV] |
|---------------|----------|----------------|-----------------|------------------|
| $Mn_2Zn_6O_8$ | 0 | -4.7 | -3.9 | 0.8 |
| $Mn_2Zn_6O_8$ | 6 | -1.9 | -1.3 | 0.6 |
| $Mn_2Zn_6O_8$ | 8 | -1.5 | -1.0 | 0.5 |
| $Co_2Zn_6O_8$ | 0 | -1.3 | +2.1 | 3.4 |
| $Co_2Zn_6O_8$ | 6 | -1.7 | -0.9 | 0.8 |
| $Co_2Zn_6O_8$ | 8 | -1.2 | -0.6 | 0.6 |

TAB. 4.9 – Valeurs calculées des deux types d'échange pour la supercellule $TM_2Zn_6O_8$ (TM = Co et Mn) avec les paramètres de réseau idéal, $a = a_{exp}^W$ [134], $c = a_{exp}^W \sqrt{8/3}$ soit $u = 0.375$.

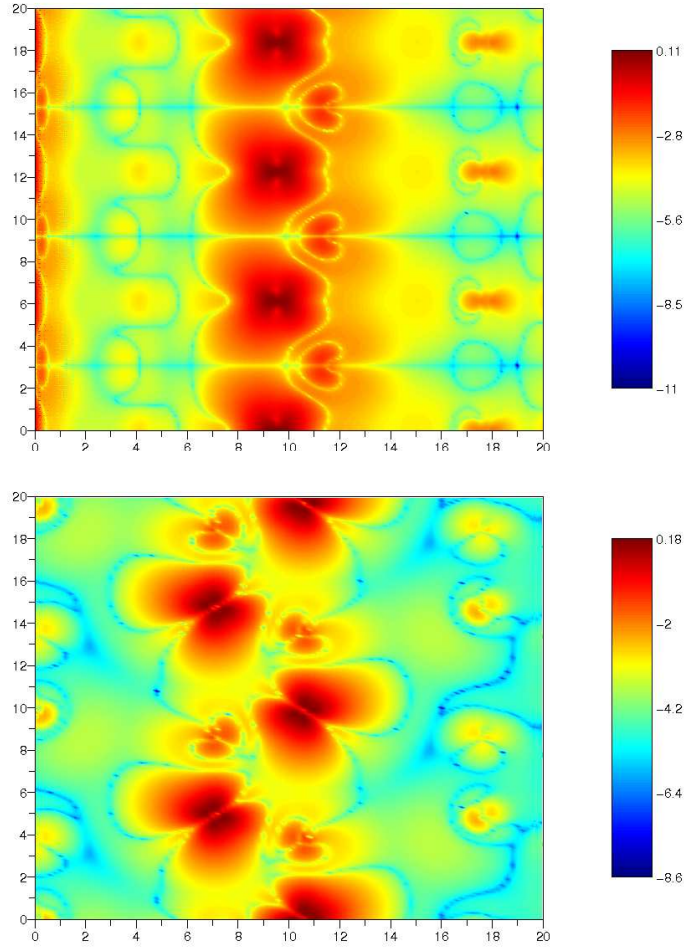


FIG. 4.11 – Logarithme de la densité d'aimantation $\log |M(r)| = \log |d_{\uparrow}(r) - d_{\downarrow}(r)|$ en fonction de la coordonnée dans l'espace réel r . La figure du haut correspond aux plans des ions Co,O,Co participant au superéchange pour la supercellule A (paire dans le plan) avec les paramètres de réseau wurtzite réel (calcul AFM réalisé avec la LSDA+ U , $U = 6$ eV). La figure du bas correspond aux plans des ions Co,O,Co participant au superéchange pour la supercellule B (paire hors du plan) avec les paramètres de réseau wurtzite réel (calcul AFM réalisé avec la LSDA+ U , $U = 6$ eV).

4.2 Effet du dopage en porteurs de charge sur les interactions magnétiques

4.2.1 Description de la méthode

On étudie l'effet du dopage pour les composés ZnO:Co, ZnO:Mn et ZnTe:Mn. L'approche utilisée pour le dopage est l'approximation VCA (virtual crystal approximation), dans laquelle la charge entière des anions ou des cations formant le semi-conducteur pur est remplacée par une charge décimale fictive correspondant au dopage que l'on veut introduire. Par exemple pour un dopage de type p du composé $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Te}_y\text{N}_{(1-y)}$, le dopage en trous est équivalent à réduire la charge entière réelle du Te par une charge décimale y . Pour le dopage de type n comme dans $\text{Zn}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Ga}_y\text{O}$, on ajoute une quantité y à la charge réelle de l'anion.

On utilise l'approche par supercellule. Les supercellules étudiées sont de type $\text{TM}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$ identiques à celles utilisées au paragraphe 4.1.3. On considère les DMS à base de ZnO et le ZnTe de type zinc blende. On n'a alors qu'un type d'échange entre premiers voisins à déterminer J_{NN} qui correspond à l'échange dans le plan de la structure wurtzite. On utilise l'approximation LSDA+ U avec les valeurs du paramètre U pour lesquelles on obtient un bon accord avec les valeurs expérimentales des couplages d'échange $d-d$: $U=6$ eV pour ZnO:Co et ZnO:Mn et $U=4$ eV pour ZnTe:Mn. Tous les calculs seront réalisés avec l'approximation VCA sans optimisation de base en partant d'un calcul LSDA+ U préalablement convergé avec la LSDA obtenu au paragraphe 4.1.3 (méthode VCA + LSDA+ U). On obtient des résultats proches pour $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ avec deux autres méthodes (tableau 4.10) : (i) calcul sans optimisation de base en commençant à partir d'un calcul LSDA convergé et (ii) idem avec optimisation de base. Tous les calculs sont effectués avec une grille de $8 \times 8 \times 8$ points \mathbf{k} . Soit l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -2 \sum_{ij} J(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (4.5)$$

qui décrit les couplages d'échange entre les spins localisés \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j séparés de \mathbf{R}_{ij} . L'approximation du champ moyen appliquée à l'Hamiltonien 4.5 permet d'estimer la température de Curie :

$$T_c = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \sum_i P(i) J(\mathbf{R}_i) , \quad (4.6)$$

où $P(i)$ est la probabilité d'occupation du site i séparé de \mathbf{R}_i de l'impureté magnétique de spin S considérée comme origine. On suppose ici que la portée des interactions magnétiques est assez grande pour obtenir la percolation des spins des ions magnétiques. Un tel mécanisme peut être obtenu via les interactions $sp-d$ entre les porteurs de charge et les ions magnétiques [2]. On ne prend en compte que les interactions entre premiers voisins qui sont les plus importantes.

Alors, la température de Curie peut être exprimée dans l'approximation du champ moyen comme :

$$T_c = \frac{2S(S+1)}{3k_B} zxJ_{NN} , \quad (4.7)$$

où z est le nombre de premiers voisins ($z = 12$ pour un composé zinc blende) et x la concentration d'ions magnétiques qui correspond à la probabilité que le site i premier voisin soit occupé par un ion magnétique. On prend $x = 5\%$ qui correspond au maximum de concentration de paire d'ions magnétiques [93]. Le calcul de J_{NN} est réalisé comme au paragraphe 4.1.1. On rappelle ici la formule pour une chaîne d'impuretés magnétiques :

$$\Delta E = \frac{E_{FM} - E_{AFM}}{2} = -J_{NN} S_T (S_T + 1) . \quad (4.8)$$

| | $M_{\text{Mn}}^{AFM} [\mu_B]$ | $M_{\text{Mn}}^{FM} [\mu_B]$ | $M_{\text{T}}^{FM} [\mu_B]$ | $J_{NN} [\text{meV}]$ |
|----------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | 4.40 | 4.50 | 9.20 | 1.53 |
| 2 | 4.40 | 4.50 | 9.80 | 1.46 |
| 3 | 4.80 | 4.81 | 9.20 | 1.73 |

TAB. 4.10 – Comparaison de 3 méthodes différentes pour la supercellule $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ avec $Z(\text{Te})=51.9$: **1** : départ d'un calcul LSDA convergé et calcul sans optimisation de base, **2** : calcul LSDA avec optimisation de base, **3** : calcul LSDA+ U avec $U = 4$ eV sans optimisation de base en partant d'un calcul LSDA convergé. On utilisera la méthode 3 pour l'étude du dopage.

4.2.2 Etude du dopage de type n

Nous allons nous consacrer ici uniquement au composé $\text{ZnO}:\text{Co}$ dopé de type n. Il a été démontré expérimentalement que des films minces de $\text{ZnCoO}:\text{Ga}$ fortement dopés de type n ($n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) restaient antiferromagnétiques avec des valeurs d'échange égales aux valeurs du ZnCoO pur [38].

A l'aide de l'approximation VCA, on calcule l'échange J_{NN} entre Co premiers voisins dans une supercellule de type $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ dans l'approximation VCA + LSDA+ U avec $U = 6$ eV. Les résultats sont présentés au tableau 4.11. La valeur de l'échange dans le plan $J_{NN} = -1.71$ meV obtenue avec $n = 1.1 * 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ est très proche de la valeur de l'échange $J = -1.73$ meV calculée pour la supercellule $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ de type zinc blende (tableau B.1.2). Le dopage de type n ne modifie pas la valeur de l'échange entre premiers voisins qui reste faiblement antiferromagnétique en accord avec l'expérience.

4.2.3 Etude du dopage de type p

On s'intéresse maintenant au dopage de type p. On étudie les supercellules $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$, $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ et $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ qui correspondent aux composés ZnMnTe ,

| Z(O) | n [cm ⁻³] | $M_{\text{Mn}}^{\text{AFM}}$ [μ_B] | $M_{\text{Mn}}^{\text{FM}}$ [μ_B] | M_{T}^{FM} [μ_B] | J_{NN} [meV] |
|------|-------------------------|--|---|--|-----------------------|
| 8.1 | 1.1×10^{21} | 2.82 | 2.83 | 6.01 | -1.71 |

TAB. 4.11 – Valeur de l'échange dans le plan de la supercellule $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ calculée avec l'approximation VCA + LSDA+ U ($U = 6$ eV).

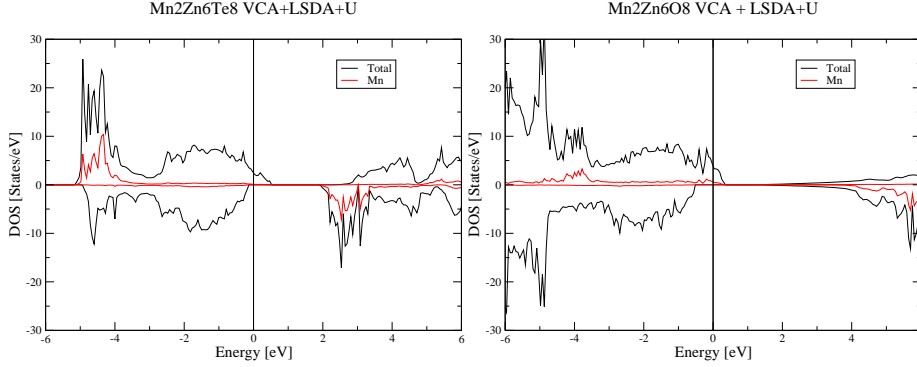


FIG. 4.12 – Diagramme de densité d'états des supercellules $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ ($Z(\text{Te})=51.9$ et $U = 4$ eV) et $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ ($Z(\text{O})=7.9$ et $U = 6$ eV) dans l'approximation VCA + LSDA+ U .

ZnMnO et ZnCoO dopés p. La figure 4.13 présente les résultats de la température de Curie en fonction du dopage en trous (tableaux détaillés en annexe B.2). Dans les concentrations étudiées, tous les résultats obtenus sont métalliques comme le montrent les diagrammes de densité d'états des supercellules $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ et $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ (figure 4.12). Pour une concentration de Mn de 5 %, on obtient $T_c \leq 63$ K pour $p \leq 2.2 \times 10^{21}$ cm⁻³ pour ZnMnTe dopés p. Les valeurs obtenues surestiment clairement la température de Curie expérimentale de ZnMnTe:N qui est autour de quelques K avec en particulier $T_c = 1.45$ K ($p = 1.2 \times 10^{20}$ cm⁻³, $x_{\text{Mn}} = 1.9\%$) [94]. Ceci est un défaut bien connu de l'approximation VCA [86]. Les résultats peuvent être interprétés comme borne supérieure des températures de Curie que l'on peut atteindre dans les différents composés étudiés. Nos prédictions de température de Curie sont $T_c \leq 135$ K pour ZnMnO et $T_c \leq 70$ K pour ZnCoO dopés p avec $p \leq 5.3 \times 10^{21}$ cm⁻³ et $x_{\text{TM}} = 5\%$. Le dopage de type p permet donc d'obtenir des interactions ferromagnétiques de l'ordre de la centaine de K. Nos résultats mettent en doute les prédictions de ferromagnétisme à température ambiante $T_c \approx 300$ K pour ZnMnO de type p ($x_{\text{Mn}} = 5\%$ et $p = 3.5 \times 10^{20}$ cm⁻³) réalisée par Dietl *et al.* [2]. Une explication possible de cet échec est que le modèle de Zener n'est plus valable pour les composés à base de ZnO qui sont dans la limite d'hybridation p - d forte pour laquelle les modèles perturbatifs ne sont plus valables (voir

paragraphe 5.2.3 et 5.3.3).

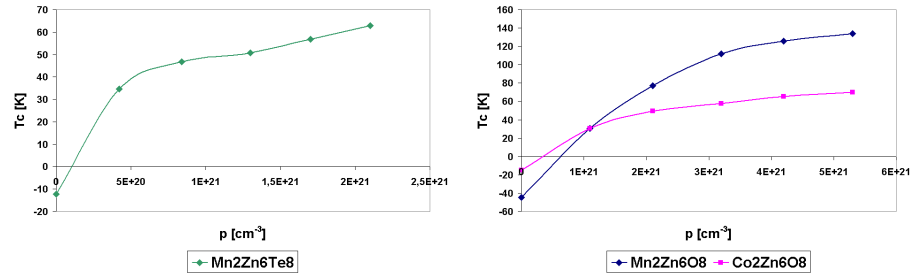


FIG. 4.13 – Température de Curie en fonction de la concentration en trous libres calculée avec l'approximation VCA + LSDA+ U , $U = 4$ eV pour $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ et $U = 6$ eV pour $\text{TM}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ avec $x = 5\%$ d'ions magnétiques (TM = Co, Mn).

4.3 Couplages d'échange $sp-d$

4.3.1 Approximation du champ moyen

L'approximation du champ moyen consiste à remplacer l'opérateur de spin \mathbf{S}_i dans l'Hamiltonien de type Kondo (équation 3.1) par sa valeur moyenne $\langle S \rangle$ proportionnelle à l'aimantation. Ayant rétabli l'invariance translationnelle du système et en négligeant les termes inter-bandes, l'Hamiltonien 3.1 peut être mis sous la forme :

$$H_{sp-d} = -\frac{1}{2}xN\langle S \rangle \sum_{n\mathbf{k}} J_n^{sp-d}(\mathbf{k}, \mathbf{k})(c_{n\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{n\mathbf{k}\uparrow} - c_{n\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{n\mathbf{k}\downarrow}) , \quad (4.9)$$

où x est la fraction d'ions magnétiques et N le nombre de cations. Si on limite notre analyse au point Γ , la somme sur \mathbf{k} disparaît. En définissant les couplages d'échange :

$$\alpha = J_c^{sp-d}(0, 0) \text{ et } \beta = J_v^{sp-d}(0, 0) , \quad (4.10)$$

on obtient deux Hamiltoniens différents pour les bandes de conduction et de valence :

$$H_{sp-d} = -\frac{1}{2}xN\langle S \rangle \alpha (c_{c0\uparrow}^\dagger c_{c0\uparrow} - c_{c0\downarrow}^\dagger c_{c0\downarrow}) , \quad (4.11)$$

et :

$$H_{sp-d} = -\frac{1}{2}xN\langle S \rangle \beta (c_{v0\uparrow}^\dagger c_{v0\uparrow} - c_{v0\downarrow}^\dagger c_{v0\downarrow}) . \quad (4.12)$$

Les équations 4.11 et 4.12 décrivent le splitting en spin des bandes de conduction et de valence respectivement, correspondant au splitting Zeeman géant observé expérimentalement pour des champs magnétiques intenses. Ces paramètres peuvent être déterminés par des expériences d'absorption magnéto-optique des excitons des bords de bandes. L'effet de l'alignement de spin par des champs magnétiques intenses est simulé ici par des calculs ferromagnétiques des supercellules pour lesquelles on substitue un des cations par un ion magnétique. Les équations 4.11 et 4.12 permettent d'exprimer les constantes d'échange en fonction du splitting en spin des bords de bande de valence et de conduction.

$$\Delta E^{c,v} = E_{\downarrow}^{c,v} - E_{\uparrow}^{c,v} , \quad (4.13)$$

$$N\alpha = \frac{\Delta E^c}{x\langle S \rangle} \text{ et } N\beta = \frac{\Delta E^v}{x\langle S \rangle} , \quad (4.14)$$

où ΔE^v et ΔE^c représentent respectivement le splitting en spin des bandes de valence et de conduction. x est la fraction d'ions magnétiques, $\langle S \rangle$ la valeur moyenne du spin (3/2 pour Co et 5/2 pour Mn). Le splitting en spin des bandes de valence et de conduction est montré sur la figure 4.14 pour un calcul LSDA

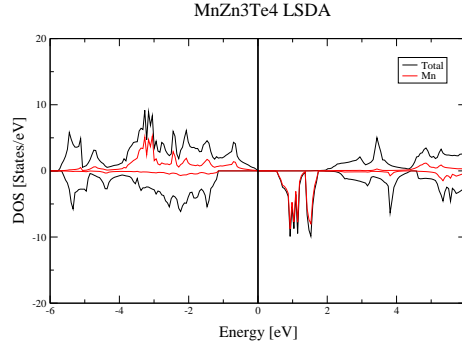


FIG. 4.14 – Diagramme de densité d'états LSDA de la supercellule MnZn_3Te_4 .

de la supercellule MnZn_3Te_4 . Dans ce cas, le splitting de la bande de valence est antiferromagnétique (négatif) et le splitting de la bande de conduction est ferromagnétique (positif).

4.3.2 Calcul des couplages d'échange dans la série des DMS II-VI de type zinc blende

La méthode décrite plus haut va permettre de déterminer les couplages d'échange $N\alpha$ et $N\beta$. Il est possible, en particulier pour ZnO , qu'un état soit séparé en haut de la bande de valence (voir la figure 4.18 plus bas). Cette séparation correspond pour les faibles concentrations d'impuretés magnétiques (dans la limite $x \rightarrow 0$) à une localisation autour de l'impureté. Dans la première partie de l'analyse, on néglige totalement cette localisation. Cette approche correspond expérimentalement aux mesures locales de J_{pd} par fit des spectres de photoémission qui sont analysés avec un cluster TMB_4^{VI} constitué de l'impureté entourée de ses anions plus proches voisins (modèle d'interaction de configuration, [24, 67]).

On va utiliser les formules 4.14 pour calculer les couplages d'échange $N\alpha$ et $N\beta$ dans les composés II-VI de type zinc blende à base de Co et Mn. Pour cela, on utilise la méthode des supercellules dans lesquelles on substitue un cation zinc par un ion Co et Mn. On utilise deux types de supercellules. La première est de type $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$ correspondant à une concentration d'ions magnétiques $x = 0.25$. On étudie le cas très dilué par des supercellules de type $\text{TMZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$ correspondant à une concentration $x = 0.0325$ (TM=Co,Mn et $\text{B}^{\text{VI}}=\text{O,S,Se,Te}$). Les résultats pour les supercellules $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$ sont présentés sur la figure 4.15.

Pour les composés à base de Mn, les valeurs expérimentales de $N\beta$ sont -2.7, -1.31 et -1.05 eV pour ZnMnO , ZnMnSe et ZnMnTe (tableau A.3.2). Les valeurs expérimentales de $N\alpha$ sont 0.26 et 0.18 eV pour ZnMnSe et ZnMnTe (tableau A.3.2). Les valeurs LSDA de $N\beta$ sont -3.90, -2.80, -2.43, -1.99 eV pour ZnMnO , ZnMnS , ZnMnSe , ZnMnTe . La LSDA surestime en valeur absolue l'échange

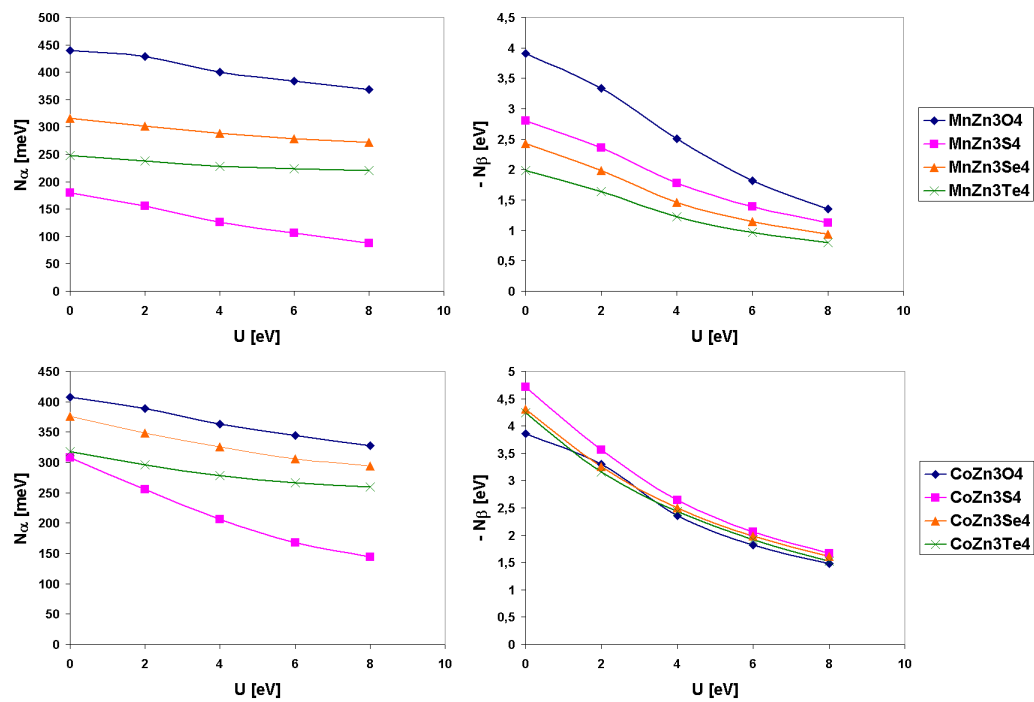


FIG. 4.15 – Tendence chimique des échanges N_α et N_β calculée par la LSDA+ U pour les supercellules $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$, (TM = Co, Mn et B^{VI} = O, S, Se, Te), $0 < U < 8$ eV.

$N\beta$. Les valeurs LSDA de $N\alpha$ sont 0.44, 0.18, 0.32, 0.25 eV pour ZnMnO, ZnMnS, ZnMnSe, ZnMnTe (tableau B.2.1). La LSDA surestime l'échange $N\alpha$. La LSDA+ U diminue en valeur absolue les deux types d'échange. Si on tient compte de la variation du paramètre de Coulomb U dans la série des II-VI (figure 4.8), on obtient $N\alpha = 0.38, 0.11, 0.29, 0.23$ eV et $N\beta = -1.81, -1.39, -1.46, -1.22$ eV pour ZnMnO, ZnMnS avec $U \approx 6$ eV et ZnMnSe, ZnMnTe $U \approx 4$ eV. Les valeurs LSDA+ U sont en plûtôt bon accord avec l'expérience.

Pour les composés à base de Co, les valeurs expérimentales de l'échange $sp-d$ sont $N(\alpha - \beta) = 0.8$ eV pour ZnCoO, $N\beta = -2.2$ eV pour ZnCoSe, $N\alpha = 0.31$ eV et $N\beta = -3.03$ eV pour ZnCoTe (tableau A.3.4). Les valeurs LSDA sont $N\alpha = 0.41, 0.31, 0.38, 0.32$ eV et $N\beta = -3.86, -4.72, -4.30, -4.25$ eV pour ZnCoO, ZnCoS, ZnCoSe et ZnCoTe. Les valeurs LSDA surestiment en valeur absolue les deux types d'échange $sp-d$. La LSDA+ U corrige cela. Ainsi, avec les "bonnes" valeurs de U , on a $N\beta = -1.82$ eV pour CoZn₃O₄ ($U \approx 6$ eV) et $N\beta = -2.64, -2.50$ et -2.44 eV pour CoZn₃S₄, CoZn₃Se₄ et CoZn₃Te₄ ($U \approx 4$ eV) qui sont en accord avec l'expérience. Le tableau 4.12 récapitule les résultats en comparaison à l'expérience. On voit que pour les composés à base de ZnO, deux constantes d'échange $p-d$ ont été mesurées avec des ordres de magnitude différents et l'ordre du splitting des bandes de valence n'est pas clairement établi. L'étude de ces deux constantes d'échange sera réalisée au prochain paragraphe.

| Comp. | LSDA+ U | | | Expérience | | Méth. |
|--------|-----------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------|
| | U [eV] | $N\alpha^{Calc}$ [eV] | $N\beta^{Calc}$ [eV] | $N\alpha^{Exp}$ [eV] | $N\beta^{Exp}$ [eV] | |
| ZnMnO | 6 | 0.384 | -1.814 | - | -2.7 | PES |
| | | | | - | $ 0.1 ^\dagger$ | MO |
| ZnMnS | 6 | 0.106 | -1.388 | - | - | - |
| ZnMnSe | 4 | 0.288 | -1.460 | 0.26 | -1.31 | MO |
| ZnMnTe | 4 | 0.228 | -1.222 | 0.18 | -1.05 | MO |

| Comp. | LSDA+ U | | | Expérience | | Méth. |
|--------|-----------|-----------------------|----------------------|--|---------------------|-------|
| | U [eV] | $N\alpha^{Calc}$ [eV] | $N\beta^{Calc}$ [eV] | $N\alpha^{Exp}$ [eV] | $N\beta^{Exp}$ [eV] | |
| ZnCoO | 6 | 0.344 | -1.824 | - | -3.4 | XAS |
| | | | | $N(\alpha-\beta)= 0.8 $, $N\beta=-0.6$ ou 1^\dagger | | MO |
| ZnCoS | 4 | 0.206 | -2.644 | - | - | - |
| ZnCoSe | 4 | 0.326 | -2.500 | - | - | - |
| ZnCoTe | 4 | 0.278 | -2.436 | 0.31 | -3.03 | MO |

TAB. 4.12 – Comparaison des valeurs calculées à l'expérience (tableaux A.3.2 et A.3.4). \dagger : selon le signe du splitting de bande de valence considéré, PES : photoémission, MO : magnéto-optique, XAS : spectroscopie à absorption de rayons X.

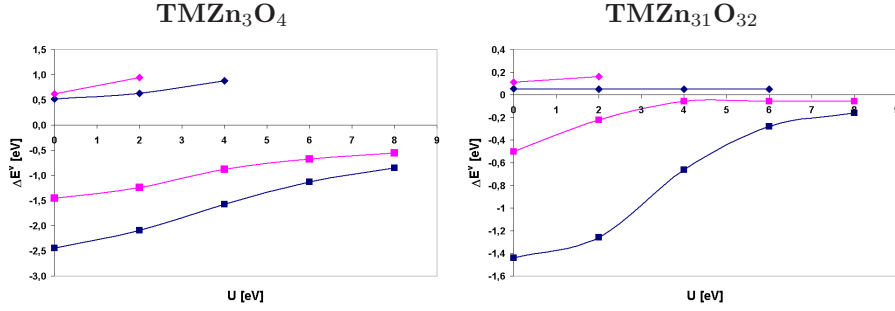


FIG. 4.16 – Splitting en spin des bords de la bande de valence ΔE^v en fonction du paramètre de Coulomb U pour les supercellules TMZn_3O_4 et $\text{TMZn}_{31}\text{O}_{32}$, $\text{TM} = \text{Mn}$ (bleu) et Co (rose). On peut définir deux splittings différents : $\Delta E_1^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^v$ (losange) et $\Delta E_2^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^{BS}$ (carré).

4.3.3 Existence d'un état localisé

Un état localisé ou lié à l'impureté magnétique est caractérisé par un pic de Dirac sur les diagrammes de densité d'états ou une bande plate sur le diagramme de bande. La figure 4.17 et 4.18 présente les diagrammes de densité d'états LSDA des supercellules $\text{MnZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$ et LSDA+ U pour $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$ en fonction de U . On remarque l'existence de deux splittings différents qui marquent l'apparition d'un état localisé de caractère $3d$ de Co et Mn . Le splitting ΔE_1^v est un splitting en spin de la bande de valence entre les états de caractère p de spin down et de spin up correspondant à un échange apparent $N\beta^{(app)}$ ferromagnétique (positif) mesuré par magnéto-optique. Le splitting ΔE_2^v est un splitting entre la bande de valence de spin down et l'état localisé de spin up qui correspond à l'échange $N\beta$ fortement antiferromagnétique (négatif) mesuré par photoémission. La figure 4.16 montre la variation de ces splittings en fonction du paramètre de Coulomb U pour les supercellules TMZn_3O_4 et $\text{TMZn}_{31}\text{O}_{32}$ ($\text{TM} = \text{Mn}, \text{Co}$). Comme indiqué au chapitre 6, ces deux cas correspondent à un paramètre d'hybridation V_{pd} élevé. L'effet de taille finie doit aussi être discuté. Ainsi, pour les supercellules de petites tailles de type $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$, cet effet se traduit par une augmentation de la largeur des bandes $3d$ des métaux de transition provoquée par un recouvrement (hybridation) plus important des états $3d$ avec les états de la bande de valence. Cela implique une diminution de l'effet de localisation. Pour limiter l'effet de taille finie, on considère un cas plus dilué avec une concentration d'ions magnétiques $x = 0.0325$ correspondant aux supercellules $\text{TMZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$. Les diagrammes de densité d'états LSDA+ U de la supercellule $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$ sont présentés sur la figure 4.18. Les diagrammes de densité d'états LSDA des supercellules de type $\text{MnZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$ sont présentés sur la figure ?? . Ainsi, on peut voir qu'un état localisé est présent dans tous les cas pour les calculs LSDA pour les supercellules $\text{MnZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$ et pour le Co un état localisé est présent dans les cas $\text{CoZn}_{31}\text{O}_{32}$ et $\text{CoZn}_{31}\text{S}_{32}$. En fonction de U , l'état localisé reste présent pour $U \leq 8$ eV pour la supercellule $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$

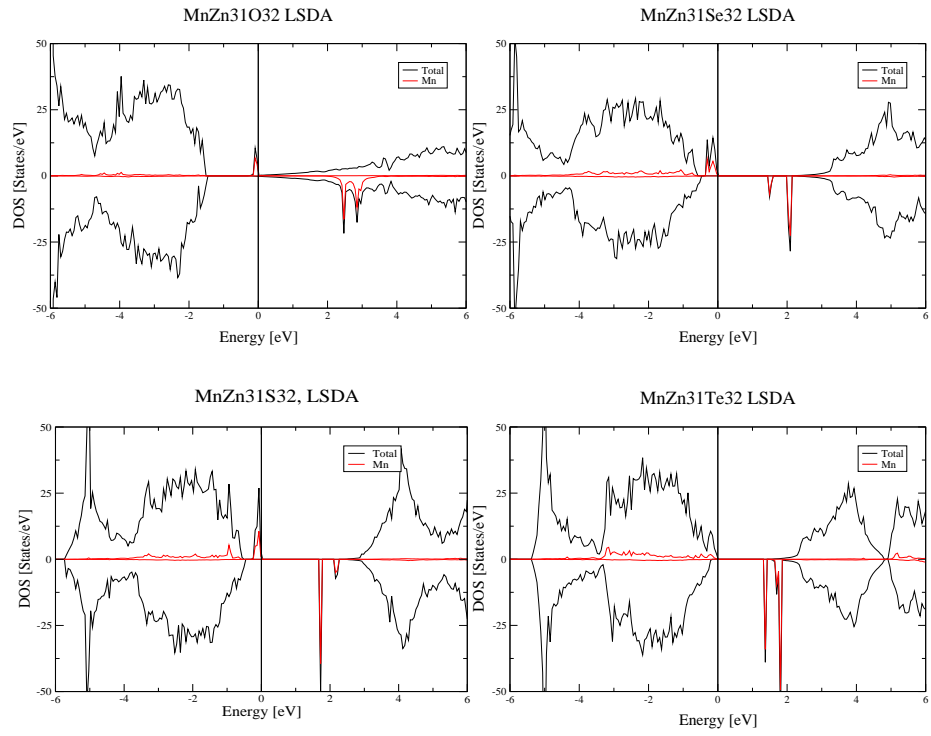


FIG. 4.17 – Diagrammes de densité d'états LSDA des supercellules $\text{MnZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$.

et pour $U < 4$ eV pour $\text{CoZn}_{31}\text{O}_{32}$. Pour les autres supercellules, l'état localisé disparaît pour de faibles valeurs de $U > 0$ eV.

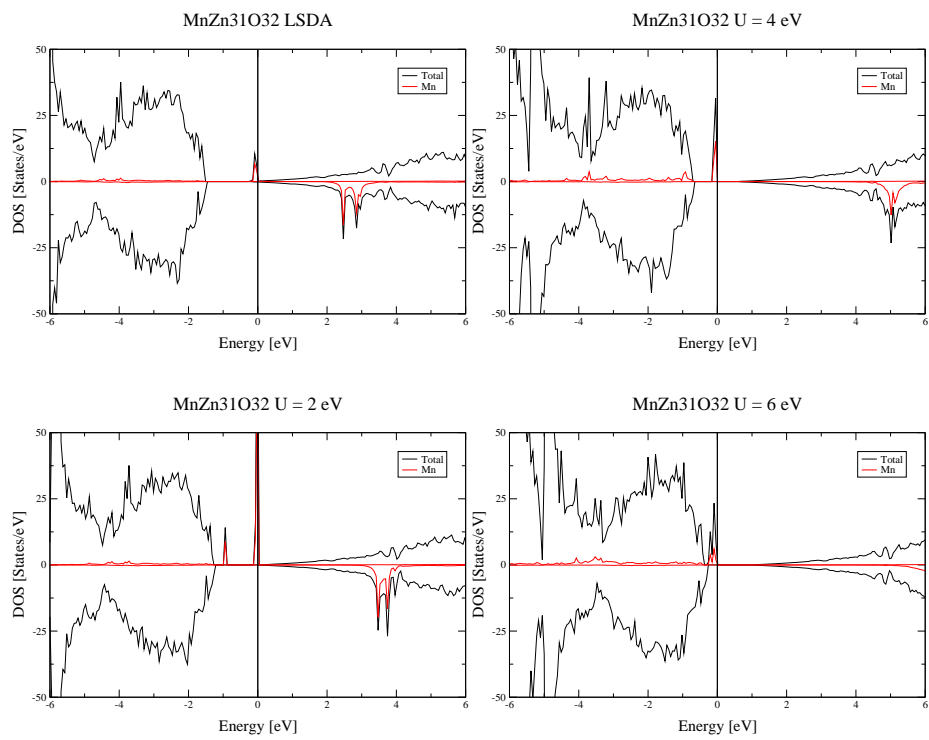


FIG. 4.18 – Diagrammes de densité d'états LSDA+ U des supercellules $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$.

Le tableau 4.13 montre les valeurs de $N\beta^{(app)}$ et $N\beta$ en fonction de U pour les supercellules TMZn_3O_4 ($x = 0.25$) et $\text{TMZn}_{31}\text{O}_{32}$ ($x = 0.0325$). On voit ici l'effet de la concentration sur les deux constantes $N\beta^{(app)}$ et $N\beta$. Ainsi, $N\beta$ est très dépendant de la concentration, puisque lorsque $x \rightarrow 0$, ΔE_2^v est fini et $\frac{\Delta E_2^v}{xS} \rightarrow \infty$ dû à l'échec de l'approximation du champ moyen pour les faibles concentrations. Le même comportement a été observé dans la référence [95]. $N\beta^{(app)}$ varie peu en fonction de la concentration ce qui est un effet hors du champ moyen. L'approximation du champ moyen n'est donc plus valable pour les composés à base de ZnO. Cette conclusion est en accord avec l'argumentation de la référence [96] qui montre que les oxydes magnétiques dilués appartiennent à la limite du couplage fort. Dans cette limite, un état lié apparaît et le splitting de la bande de valence est inversé [96]. Nos résultats *ab initio* confirment ce scénario. Au chapitre 6, un modèle analytique sur le réseau de Bethe dans le formalisme des fonctions de Green va permettre de spécifier les conditions d'apparition d'un état lié séparé de la bande de valence.

| U [eV] | MnZn_3O_4 | | $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$ | |
|----------|---------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| | $N\beta^{(app)}$ | $N\beta$ | $N\beta^{(app)}$ | $N\beta$ |
| 0 | 0.832 | -3.904 | 0.691 | -18.432 |
| 2 | 1.008 | -3.344 | 0.666 | -16.128 |
| 4 | 1.408 | -2.512 | 0.666 | -8.448 |
| 6 | - | -1.808 | 0.64 | -3.584 |
| 8 | - | -1.36 | - | -2.048 |

| U [eV] | CoZn_3O_4 | | $\text{CoZn}_{31}\text{O}_{32}$ | |
|----------|---------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| | $N\beta^{(app)}$ | $N\beta$ | $N\beta^{(app)}$ | $N\beta$ |
| 0 | 1.653 | -3.867 | 2.347 | -10.667 |
| 2 | 2.507 | -3.307 | 3.413 | -4.693 |
| 4 | - | -2.347 | - | -1.2 |
| 6 | - | -1.813 | - | -1.2 |
| 8 | - | -1.493 | - | -1.2 |

TAB. 4.13 – Splitting en spin des bandes de valence des supercellules TMZn_3O_4 et $\text{TMZn}_{31}\text{O}_{32}$ correspondant à la limite d'hybridation forte. On utilise la notation $N\beta^{(app)} = \frac{\Delta E_1^v}{xS}$ et $N\beta = \frac{\Delta E_2^v}{xS}$, $S = \frac{3}{2}$ pour Co et $\frac{5}{2}$ pour Mn, avec $\Delta E_1^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^v$ et $\Delta E_2^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^{\beta S}$ définis précédemment.

En tous cas, les valeurs obtenues avec les supercellules $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$ ($x = 0.25$, TM = Co, Mn et $\text{B}^{\text{VI}} = \text{O, S, Se, Te}$) donnent une bonne estimation des valeurs d'échange puisque la correction au champ moyen en concentration reste faible pour $x = 25\%$. Pour MnZn_3O_4 , la LSDA donne $N\alpha = 0.44$ eV, $N\beta = -3.90$ eV et $N\beta^{(app)} = 0.83$ eV et pour $U = 6$ eV on a $N\alpha = 0.38$ eV, $N\beta = -1.81$ eV. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales : $N\beta = -2.7$ eV obtenue par photoémission et $|N\beta^{(app)}| \approx 0.1$ eV déterminée par étude des excitons liés dans ZnO:Mn (tableau A.3.2). Cette dernière valeur

est du même ordre de grandeur que la valeur calculée $N\beta^{app} \approx 0.7$ eV pour $x = 0.0325$. Pour CoZn_3O_4 , la LSDA donne $N\alpha = 0.41$ eV, $N\beta = -3.86$ eV et $N\beta^{(app)} = 1.64$ eV et pour $U = 4$ eV, on a $N\alpha = 0.36$ eV et $N\beta = -2.36$ eV. Pour ZnO:Co , les valeurs expérimentales sont $N\beta = -3.4$ eV mesurée par spectroscopie à absorption de rayons X et la différence $|N(\alpha - \beta)| = 0.8$ eV déterminée par magnéto-optique en accord avec la valeur LSDA $N(\alpha - \beta^{(app)}) = -1.23$ eV (tableau A.3.4). Une étude de l'échange $N\beta$ en fonction de x peut être réalisée suivant le modèle de Wigner-Seitz (référence [95]). Un modèle plus précis peut être construit à partir du modèle développé au chapitre 6 dans la limite de concentration x finie. L'étude en concentration ne sera pas réalisée ici, réservant cette question à une étude ultérieure.

Chapitre 5

Calculs analytiques

Ce chapitre est dédié à la description analytique de la structure électronique et des propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Tout d'abord, à l'aide d'un calcul perturbatif de l'Hamiltonien d'Anderson, on montre que la théorie conventionnelle du superéchange développée pour les composés à base de Mn reste valable pour les DMS dopés Co. On présente ensuite différentes méthodes de calcul du paramètre d'hybridation V_{pd} qui confirment une valeur élevée pour ZnO :TM ($V_{pd} \approx 0.8$ eV, hybridation forte) et des valeurs plus faibles pour les autres II-VI ($V_{pd} < 0.5$ eV, hybridation faible). On montre ensuite l'insuffisance de la théorie conventionnelle du superéchange pour la description de l'échange dans ZnO :TM. Finalement, un modèle analytique sur le réseau de Bethe dans le formalisme des fonctions de Green permet de donner une image cohérente des semi-conducteurs magnétiques dilués. Les résultats montrent que le paramètre d'hybridation V_{pd} est le paramètre critique pour spécifier l'apparition d'un état lié typique au composé ZnO :Mn (hybridation forte) et sa disparition dans la série des autres II-VI ZnA :TM ($A = S, Se, Te$), (hybridation faible).

5.1 Calcul perturbatif des couplages d'échange

Dans ce paragraphe, on réalise le calcul perturbatif des couplages d'échange de type $sp-d$ et $d-d$ dans les semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI dopés Co et Mn. Le formalisme développé ici est similaire à l'approche de la référence [63]. On montre que la théorie conventionnelle du superéchange dérivée pour les composés à base de Mn [63, 64] reste valable pour les composés à base de Co. La description détaillée du calcul permet d'unifier les différentes notations présentes dans la littérature.

5.1.1 Hamiltonien modèle d'Anderson

L'interaction des configurations entre les électrons des couches $3d$ de l'ion magnétique et les trous de la bande de valence est décrite par un Hamiltonien de type Anderson. L'Hamiltonien utilisé s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_d + H_{pd} , \\
 H_0 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_p(\mathbf{k}) p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} , \\
 H_d &= \sum_{im\sigma} [\varepsilon_d + U \langle n_{im-\sigma} \rangle] n_{im\sigma} , \\
 H_{pd} &= \sum_{im\sigma} \sum_{\mathbf{k}\sigma} [\tilde{V}_{\mathbf{k}d} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} d_{im\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\quad + \tilde{V}_{\mathbf{k}d}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{im\sigma}] ,
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

où $p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ ($p_{\mathbf{k}\sigma}$) est l'opérateur de création (d'annihilation) d'un trou de la bande de valence de vecteur d'onde \mathbf{k} , de spin σ et d'énergie cinétique $\varepsilon_p(\mathbf{k})$. H_d décrit les électrons des couches $3d$ des impuretés métaux de transition d'énergie cinétique ε_d , U est l'interaction coulombienne intra-site. $n_{im\sigma}$ est le nombre d'occupation de l'orbitale m de spin σ de l'ion magnétique i . H_{pd} représente l'hybridation $\tilde{V}_{\mathbf{k}d}$ entre les fonctions d'onde des électrons de couche $3d$ et les fonctions d'onde $\psi_{\mathbf{k}}$ des trous de la bande de valence. L'état fondamental de l'ion Co et Mn est décrit dans le formalisme de seconde quantification par :

$$\begin{aligned}
 |3, 3, \frac{3}{2}\rangle &= d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger d_{3\uparrow}^\dagger |0\rangle, \text{ pour le Co} , \\
 |3, 3, \frac{5}{2}\rangle &= d_{1'\uparrow}^\dagger d_{2'\uparrow}^\dagger d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger d_{3\uparrow}^\dagger |0\rangle, \text{ pour le Mn} ,
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

où on a utilisé la notation $|L, M, m_S\rangle$ avec L le nombre quantique de moment orbital total, M sa projection suivant z , m_S la projection du spin total suivant z et $|0\rangle$ l'état du vide. $d_{i\sigma}^\dagger$ crée un trou de spin σ sur l'orbitale $i=(1',2',1,2,3)$, correspondant aux orbitales de symétrie cubique e_g pour $i=(1',2')$ et t_{2g} pour

$i=(1,2,3)$. Pour des raisons de symétrie, au point Γ , seuls les états de symétrie t_{2g} de l'ion magnétique hybrident avec la bande de valence décrite par un état de Bloch de symétrie t_2 :

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}d} = \tilde{V}_{\mathbf{0}t_2} . \quad (5.3)$$

5.1.2 Echange $sp-d$

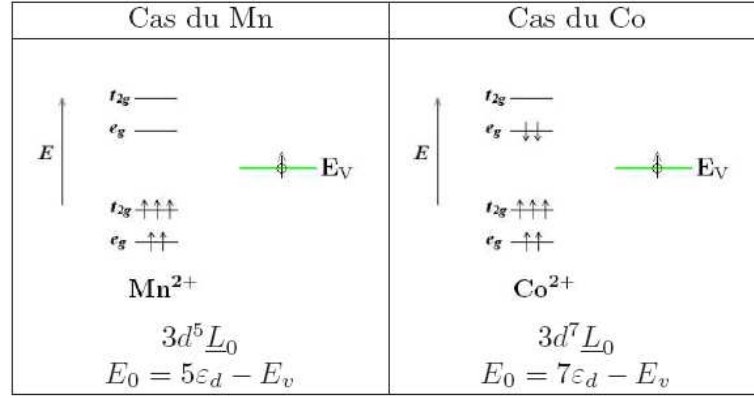


FIG. 5.1 – Représentation schématique de l'état initial $|\Phi_1\rangle$ pour l'échange entre un trou de la bande de valence \underline{L}_0 de spin $\sigma = \frac{1}{2}$ et l'ion magnétique de spin S ($n = 5$, $S = \frac{5}{2}$ pour le Mn et $n = 7$, $S = \frac{3}{2}$ pour le Co).

Au point Γ , l'échange entre un trou de la bande de valence de spin σ et un ion magnétique de spin \mathbf{S} est décrit par un Hamiltonien de type Heisenberg :

$$H_{pd}^{eff} = -\beta \mathbf{S} \cdot \sigma . \quad (5.4)$$

On considère les états initial et final de configuration $3d^n \underline{L}_0$ (figure 5.1) qui s'expriment dans le formalisme de seconde quantification comme :

$$\begin{aligned} |\Phi_1\rangle &= |\dots, M_S = S, m_\sigma = -1/2, \dots\rangle = \sigma^- |G_0\rangle , \\ |\Phi_2\rangle &= |\dots, M_S = S - 1, m_\sigma = +1/2, \dots\rangle = \mathbf{S}^- |G_0\rangle , \end{aligned} \quad (5.5)$$

avec :

$$|G_0\rangle = p_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger d_{3\uparrow}^\dagger |0\rangle \text{ et } p_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger d_{1'\uparrow}^\dagger d_{2'\uparrow}^\dagger d_{1\uparrow}^\dagger d_{2\uparrow}^\dagger d_{3\uparrow}^\dagger |0\rangle , \quad (5.6)$$

pour le Co ($n=7$) et le Mn ($n=5$) respectivement et :

$$\sigma^- = p_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\uparrow} , \quad \mathbf{S}^- = \frac{1}{\sqrt{2S}} \sum_m d_{im\downarrow}^\dagger d_{im\uparrow} , \quad (5.7)$$

les opérateurs de destruction de spin pour un trou de la bande de valence et un spin S . On a la relation suivante :

$$H_{pd}^{eff} = -\beta \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma} = -\beta [\mathbf{S}_z \sigma_z + \frac{1}{2} (\mathbf{S}^+ \sigma^- + \mathbf{S}^- \sigma^+)] . \quad (5.8)$$

Les seuls termes perturbatifs qui relient $|\Phi_1\rangle$ et $|\Phi_2\rangle$ dans le modèle d'Anderson sont à l'ordre 2. En effet, la configuration $3d^n \underline{L}_0$ s'hybride avec les configurations $3d^{n+1} \underline{L}_0^2$ et $3d^{n-1}$ (figure 5.2).

$$\langle \Phi_2 | H_{pd}^{eff} | \Phi_1 \rangle = -\beta \frac{\sqrt{S}}{\sqrt{2}} = \langle \Phi_2 | H^{(2)} | \Phi_1 \rangle , \quad (5.9)$$

$$\langle \Phi_2 | H^{(2)} | \Phi_1 \rangle = \sum_i \frac{\langle \Phi_2 | H_{pd}^* | i \rangle \langle i | H_{pd} | \Phi_1 \rangle}{(E_0 - E_i)} . \quad (5.10)$$

L'action de H_{pd} sur les états $|\Phi_1\rangle$ et $|\Phi_2\rangle$ donne :

$$\begin{aligned} H_{pd} |\Phi_1\rangle &= \sum_{m\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}d} (d_{m\downarrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\uparrow} + d_{m\uparrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\downarrow}) |G_0\rangle , \\ H_{pd} |\Phi_2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2S}} \sum_{m\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}d} (d_{m\downarrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\uparrow} + d_{m\uparrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\downarrow}) |G_0\rangle , \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\langle \Phi_2 | H^{(2)} | \Phi_1 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2S}} \sum_{\mathbf{k}} |\tilde{V}_{\mathbf{k}d}|^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_d + U - \varepsilon_p(\mathbf{k})} + \frac{1}{\varepsilon_p(\mathbf{k}) - \varepsilon_d} \right] . \quad (5.12)$$

L'action de $H_{pd}^* H_{pd}$ sur $|\Phi_1\rangle$ et $|\Phi_2\rangle$ donne 2 types d'états intermédiaires non-dégénérés i et i' correspondant aux termes d'énergie $\varepsilon_d - E_v$ et $E_v - \varepsilon_d - U$ (figure 5.2). On utilise la relation de complétude :

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = \sum_{i'} |i'\rangle \langle i'| = \hat{\mathbf{1}} . \quad (5.13)$$

Au point Γ ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$), on a :

$$\beta = -\frac{|\tilde{V}_{\mathbf{0}t_2}|^2}{S} \left[\frac{1}{\varepsilon_d + U - E_v} + \frac{1}{E_v - \varepsilon_d} \right] , \quad (5.14)$$

où $E_v = \varepsilon_p(\mathbf{0})$. Dans le modèle de liaisons fortes de la bande de valence (référence [63]), on a :

$$\tilde{V}_{\mathbf{0}t_2} = \frac{4}{\sqrt{N}} V_{pd} , \quad (5.15)$$

où N est le nombre de site de cation par unité de volume. Ce qui donne :

$$N\beta = -\frac{16}{S} V_{pd}^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_d + U - E_v} + \frac{1}{E_v - \varepsilon_d} \right] . \quad (5.16)$$

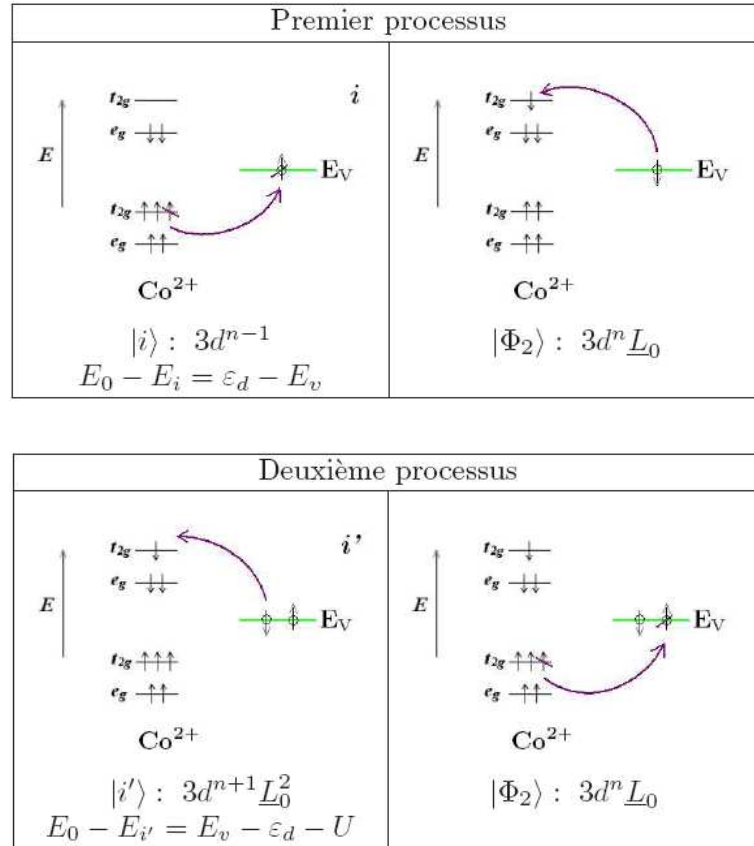


FIG. 5.2 – Représentation schématique du premier et du deuxième processus intervenant dans l'échange entre un trou de la bande de valence \underline{L}_0 de spin $\sigma = \frac{1}{2}$ et l'ion magnétique de spin $S = \frac{3}{2}$ pour le Co.

5.1.3 Echange $d-d$

| | Cas du Mn | | Cas du Co | | | | |
|-----|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--|--------------------|
| E | $t_{2g} \text{ ---}$ | --- | $t_{2g} \text{ ---}$ | --- | | | |
| | $e_g \text{ ---}$ | --- | $e_g \text{ ---}$ | --- | | | |
| | $\text{---} E_V \text{ ---}$ | | $\text{---} E_V \text{ ---}$ | | | | |
| | $t_{2g} \uparrow\uparrow\uparrow$ | $\uparrow\uparrow$ | $t_{2g} \uparrow\uparrow\uparrow$ | $\uparrow\uparrow$ | | | |
| | $e_g \uparrow\uparrow$ | $\uparrow\uparrow$ | $e_g \uparrow\uparrow$ | $\uparrow\uparrow$ | | | |
| | Mn_1^{2+} | | Mn_2^{2+} | | Co_1^{2+} | | Co_2^{2+} |
| | $3d^5, p^6, 3d^5$ | | $3d^7, p^6, 3d^7$ | | | | |
| | $E_0 = 10\varepsilon_d$ | | $E_0 = 14\varepsilon_d$ | | | | |

FIG. 5.3 – Représentation schématique de l'état initial $|\Psi_1\rangle$ pour le superéchange avec $M_1 = S$ (5/2 pour le Mn et 3/2 pour le Co) et $M_2 = S - 1$.

Le couplage d'échange entre deux impuretés magnétiques est décrit par un Hamiltonien de type Heisenberg :

$$H_{dd} = - \sum_{i \neq j} J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (5.17)$$

où $J(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ représente le couplage d'échange entre les spins localisés \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j situés en \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j . On suppose que l'échange entre ions magnétiques Co et Mn est entièrement déterminé par le superéchange. On considère les états initial et final de configuration $3d^n, p^6, 3d^n$ (figure 5.3) qui s'expriment dans le formalisme de seconde quantification comme :

$$\begin{aligned} |\Psi_1\rangle &= |\dots, M_1 = S, M_2 = S - 1, \dots\rangle = \mathbf{S}_2^- |G_0\rangle , \\ |\Psi_2\rangle &= |\dots, M_1 = S - 1, M_2 = S, \dots\rangle = \mathbf{S}_1^- |G_0\rangle , \end{aligned} \quad (5.18)$$

où :

$$|G_0\rangle = |G_1\rangle \otimes |0\rangle \otimes |G_2\rangle , \quad (5.19)$$

avec :

$$|G_i\rangle = d_{i1\uparrow}^\dagger d_{i2\uparrow}^\dagger d_{i3\uparrow}^\dagger |0\rangle \text{ et } d_{i1\uparrow}^\dagger d_{i2\uparrow}^\dagger d_{i1\uparrow}^\dagger d_{i2\uparrow}^\dagger d_{i3\uparrow}^\dagger |0\rangle , \quad (5.20)$$

pour le Co ($n=7$) et le Mn ($n=5$) respectivement ($i=1,2$) et :

$$\mathbf{S}_i^- = \frac{1}{\sqrt{2S}} \sum_m d_{im\downarrow}^\dagger d_{im\uparrow} , \quad (5.21)$$

les opérateurs de destruction de spin pour l'ion magnétique de spin \mathbf{S}_i . L'échange entre deux spins localisés \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 est décrit par :

$$H_{dd} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -J[\mathbf{S}_{1z}\mathbf{S}_{2z} + \frac{1}{2}(\mathbf{S}_1^+\mathbf{S}_2^- + \mathbf{S}_1^-\mathbf{S}_2^+)] , \quad (5.22)$$

où $J = J(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$. Ainsi :

$$\langle \Psi_2 | H_{dd} | \Psi_1 \rangle = -JS = \langle \Psi_2 | H^{(4)} | \Psi_1 \rangle , \quad (5.23)$$

$$\langle \Psi_2 | H^{(4)} | \Psi_1 \rangle = \sum_{i,j,k} \frac{\langle \Psi_2 | H_{pd}^* | i \rangle \langle i | H_{pd} | j \rangle \langle j | H_{pd}^* | k \rangle \langle k | H_{pd} | \Psi_1 \rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)(E_0 - E_k)} . \quad (5.24)$$

L'action de H_{pd} sur $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$ donne la configuration $3d^{n+1}$ sur un des ions magnétiques et p^5 sur l'anion. Ces états intermédiaires sont dégénérés et d'énergie $E_v - \varepsilon_d - U$. On a par exemple :

$$H_{pd}\mathbf{S}_2^- | G_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2S}} \sum_{\mathbf{k}m} \tilde{V}_{\mathbf{k}d} (p_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger d_{2m\uparrow} + d_{2m\downarrow}^\dagger d_{2m\uparrow} p_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger d_{1m\uparrow}) . \quad (5.25)$$

Les relations de complétude :

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = \sum_k |k\rangle \langle k| = \hat{\mathbf{1}} , \quad (5.26)$$

permettent d'écrire :

$$JS = \frac{1}{2S} \sum_j \frac{\langle G_0 | \mathbf{S}_1^+ H_{pd}^* H_{pd} | j \rangle \langle j | H_{pd}^* H_{pd} \mathbf{S}_2^- | G_0 \rangle}{\Delta_j^2 (E_0 - E_j)} , \quad (5.27)$$

où Δ_j est le terme d'énergie des états intermédiaires i et k aboutissant à l'état j . Le calcul direct de $H_{pd}^* H_{pd}$ sur $|\Psi_1\rangle = \mathbf{S}_2^- | G_0 \rangle$ donne :

$$\begin{aligned} H_{pd}^* H_{pd} \mathbf{S}_2^- | G_0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2S}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k}'d} \tilde{V}_{\mathbf{k}d} [2p_{\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger d_{1m\uparrow} d_{2m'\uparrow} \\ &\quad + \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (d_{1m\downarrow}^\dagger d_{2m'\uparrow} + d_{1m\downarrow} d_{2m'\downarrow}^\dagger)] . \end{aligned} \quad (5.28)$$

On obtient l'expression $H_{pd}^* H_{pd} |\Psi_2\rangle$ en intervertissant les indices 1 et 2 dans l'équation 5.28. L'action de $H_{pd}^* H_{pd}$ sur $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$ donne 2 types d'états j et j' de configurations $3d^{n+1}, p^6, 3d^{n-1}$ et $3d^{n+1}, p^4, 3d^{n+1}$ correspondant aux termes d'énergie U et $2(E_v - \varepsilon_d - U)$ (figure 5.4). On utilise la relation de complétude :

$$\sum_j |j\rangle \langle j| = \sum_{j'} |j'\rangle \langle j'| = \hat{\mathbf{1}} . \quad (5.29)$$

Finalement, le couplage d'échange entre deux impuretés magnétiques est donné par :

$$J(\mathbf{R}_{12}) = -\frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |V_{\mathbf{k}d}|^2 |V_{\mathbf{k}'d}|^2 \cos[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{12}] \times \quad (5.30)$$

$$[U^{-1}(\varepsilon_p(\mathbf{k}) - \varepsilon_d - U)^{-1}(\varepsilon_p(\mathbf{k}') - \varepsilon_d - U)^{-1} - (\varepsilon_p(\mathbf{k}) - \varepsilon_d - U)^{-2}(\varepsilon_p(\mathbf{k}') - \varepsilon_d - U)^{-1}]$$

avec $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$. On obtient une formule similaire à la formule du superéchange développée dans la référence [63] à un facteur $1/2S^2$ près. Cela nous permet d'utiliser le modèle phénoménologique à 3 niveaux du superéchange [63] :

$$J(r) = \frac{J_{hh}^{dd}(r)}{2S^2} . \quad (5.31)$$

Avec nos notations, on a donc les formules suivantes pour l'échange $d-d$ et $p-d$:

$$J(r) = -\frac{2}{2S^2} V_{pd}^4 \left[\frac{1}{U(E_v - \varepsilon_d - U)^2} - \frac{1}{(E_v - \varepsilon_d - U)^3} \right] \tilde{f}(r) , \quad (5.32)$$

$$N\beta = -\frac{16}{S} V_{pd}^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_d + U - E_v} + \frac{1}{E_v - \varepsilon_d} \right] , \quad (5.33)$$

avec $\tilde{f}(r)$ une fonction de la distance r entre les deux ions métaux de transition considérés. $\tilde{f}(r)$ est approximée par $\tilde{f}(r) \approx 51.2e^{-4.89r^2}$ aux faibles distances et on a notamment $\tilde{f}(r_{NN}) = 4.4$ pour deux ions magnétiques premiers voisins séparés d'une distance r_{NN} . Le paramètre d'hybridation V_{pd} utilisé ici est tel que :

$$V'_{pd} = \frac{V_{pd}}{\sqrt{2}S} , \quad (5.34)$$

où V'_{pd} est le paramètre d'hybridation du modèle à 1 niveau d unique de la référence [63] tel que :

$$N\beta = -32V_{pd}'^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_d + U - E_v} + \frac{1}{E_v - \varepsilon_d} \right] . \quad (5.35)$$

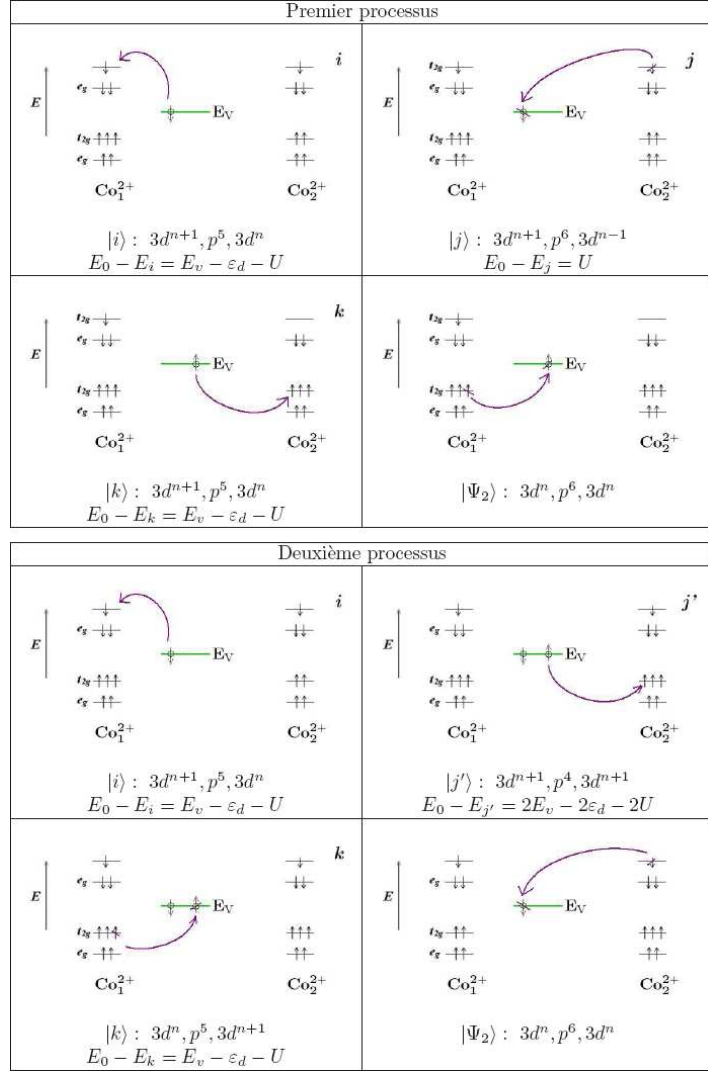


FIG. 5.4 – Représentation schématique du premier et du deuxième processus participant au superéchange dans le cas du Co ($n = 7$), on a des schémas analogues pour le Mn ($n = 5$) avec les niveaux $e_{g\downarrow}$ totalement vides.

5.2 Résultats

5.2.1 Modèle à 2 niveaux de l'hybridation $p-d$

On calcule ici les paramètres d'hybridation qui seront utilisés pour calculer les différents couplages d'échange. La méthode est basée sur un modèle simple d'hybridation entre les orbitales $3d$ de symétrie t_{2g} d'un ion métal de transition et les niveaux p des anions correspondant à la matrice 2×2 :

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_p & \tilde{V}_{pd} \\ \tilde{V}_{pd} & \varepsilon_d \end{pmatrix}, \quad (5.36)$$

dont les valeurs propres sont :

$$\varepsilon_{pd}^{B,AB} = \frac{\varepsilon_p + \varepsilon_d}{2} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_d)^2}{4} + \tilde{V}_{pd}^2}, \quad (5.37)$$

avec $\tilde{V}_{pd} = \sqrt{Z}V_{pd}$ et Z le nombre d'anions environnants ($Z = 4$ pour un tétraèdre). La figure 5.5 montre l'effet de l'hybridation sur un niveau t_{2g} splitté en un niveau liant ε_{pd}^B et antiliant ε_{pd}^{AB} . Les niveaux e_g restent inchangés à cause d'argument de symétrie au point Γ (cf chapitre 4). La différence d'énergie entre les niveaux liant et antiliant permet de déduire V_{pd} :

$$\varepsilon_{pd}^{AB} - \varepsilon_{pd}^B = 2\sqrt{\frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_d)^2}{4} + \tilde{V}_{pd}^2}, \quad (5.38)$$

$$V_{pd} = \frac{1}{\sqrt{Z}} \sqrt{\frac{(\varepsilon_{pd}^{AB} - \varepsilon_{pd}^B)^2}{4} - \frac{(\varepsilon_p - \varepsilon_d)^2}{4}}. \quad (5.39)$$

Les valeurs d'énergie des niveaux atomiques ε_p et ε_d sont estimées en dilatant des supercellules de type zinc blende $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$ (TM=Co,Mn et $\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) : une augmentation de 50% du paramètre de réseau a été suffisant pour annuler l'hybridation entre les niveaux d et p dans tous les cas (plus de splitting tétraédrique). Les résultats obtenus pour V_{pd} sont comparés au calcul de liaisons fortes qui donne :

$$V_{pd} = \frac{1}{3}pd\sigma - \frac{2\sqrt{3}}{9}pd\pi, \quad (5.40)$$

où $pd\sigma$ et $pd\pi$ sont les intégrales de Slater-Koster [65] qui s'expriment dans la paramétrisation de Harrison [66] comme :

$$pdm = \eta_{pdm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{mR^{7/2}}, \quad (5.41)$$

avec les relations $\eta_{pd\sigma} = -2.95$, $\eta_{pd\pi} = 1.36$ et $\frac{pd\sigma}{pd\pi} = -2.18$. r_d est le rayon de l'orbitale $3d$: $r_d = 0.799 \text{ \AA}$ pour le Mn et 0.696 \AA pour le Co et R la distance anion-cation premiers voisins égale à 1.97, 2.34, 2.45, 2.64 \AA pour ZnB^{VI} ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) respectivement. Les valeurs de $pd\sigma$, $pd\pi$ et V_{pd} sont données au tableau 5.1.

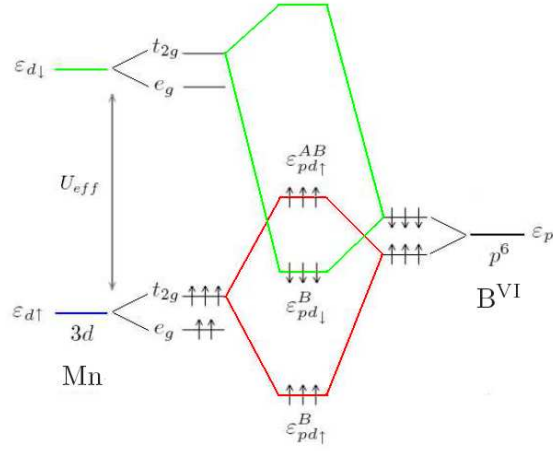


FIG. 5.5 – Représentation schématique du modèle à 2 niveaux de l’hybridation p - d . On a un schéma similaire pour le Co avec les niveaux $e_{g↓}$ remplis car au point Γ , il n’y a pas d’hybridation avec les niveaux p des anions.

| Composé | $pd\sigma$ [eV] | $pd\pi$ [eV] | V_{pd} [eV] |
|---------|-----------------|--------------|---------------|
| ZnMnO | -1.50 | 0.69 | 0.76 |
| ZnMnS | -0.82 | 0.38 | 0.42 |
| ZnMnSe | -0.70 | 0.32 | 0.36 |
| ZnMnTe | -0.54 | 0.25 | 0.27 |
| ZnCoO | -1.22 | 0.56 | 0.62 |
| ZnCoS | -0.67 | 0.31 | 0.34 |
| ZnCoSe | -0.57 | 0.26 | 0.29 |
| ZnCoTe | -0.44 | 0.20 | 0.22 |

TAB. 5.1 – Valeurs du paramètre d’hybridation V_{pd} en fonction des intégrales de Slater-Koster $pd\sigma$ et $pd\pi$ pour les composés ZnTMB^{VI} calculées grâce à la paramétrisation de Harrison [65, 66].

5.2.2 Calcul des couplages d’échange

Les résultats du calcul perturbatif sont présentés dans le tableau 5.2. Les paramètres d’hybridation V_{pd} calculés par le modèle d’hybridation à 2 niveaux surestiment légèrement les paramètres obtenus grâce à la paramétrisation de Harrison. La tendance chimique est par contre bien respectée et ZnMnO et ZnCoO présentent les plus fortes valeurs en accord avec la limite du couplage fort de ces composés. On note que la tendance chimique des valeurs de l’échange entre premiers voisins calculées est bien respectée pour les composés ZnTMA ($A = \text{S, Se, Te}$) avec un assez bon accord avec l’expérience. Pour les composés ZnTMO, par contre, le modèle du superéchange n’est plus valable puisque les

valeurs obtenues ne sont pas réalistes : elles sont de l'ordre de 15 meV en valeur absolue alors que les valeurs expérimentales sont de l'ordre de 1 meV. Le modèle classique du superéchange n'est donc plus valable pour ZnO:TM.

| Supercellule | $\varepsilon_p - \varepsilon_d$ [eV] | $\varepsilon_{pd}^{AB} - \varepsilon_{pd}^B$ [eV] | V_{pd} [eV] | J_{dd} [meV] | J_{dd} [K] |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---|---------------|----------------|--------------|
| MnZn ₃ O ₄ | 3 | 4.8 | 0.937 | -15.06 | -174.74 |
| MnZn ₃ S ₄ | 3 | 3.8 | 0.583 | -2.26 | -26.23 |
| MnZn ₃ Se ₄ | 3 | 3.6 | 0.498 | -1.20 | -13.90 |
| MnZn ₃ Te ₄ | 3 | 3.3 | 0.344 | -0.27 | -3.17 |
| CoZn ₃ O ₄ | 2.5 | 4.1 | 0.812 | -15.73 | -182.53 |
| CoZn ₃ S ₄ | 2.5 | 3.4 | 0.576 | -3.98 | -46.15 |
| CoZn ₃ Se ₄ | 2.5 | 3.3 | 0.538 | -3.04 | -35.24 |
| CoZn ₃ Te ₄ | 2.5 | 3.2 | 0.499 | -2.25 | -26.06 |

TAB. 5.2 – Valeurs des couplages d'échange entre premiers voisins calculées par la LSDA à partir du modèle d'hybridation à 2 niveaux pour les composés ZnMnB^{VI} et ZnCoB^{VI} (B^{VI}= O, S, Se, Te). On a fixé $U = 6$ eV pour tous les cas.

5.2.3 Insuffisance de la théorie conventionnelle du superéchange pour les composés à base de ZnO

Le résultat principal du modèle à 2 niveaux est l'insuffisance de la théorie conventionnelle du superéchange pour les composés à base de ZnO. Pour renforcer cette conclusion, on a utilisé les valeurs de $N\beta$ expérimentales et les paramètres microscopiques de photoémission pour déterminer J_{dd} (tableau 5.3). Pour cela, on réécrit les formules 5.32 et 5.33 sous la forme :

$$J_{dd} = -\frac{2}{2S^2} V_{pd}^4 \left[\frac{1}{U_{eff}(\Delta_{eff} - U_{eff})^2} - \frac{1}{(\Delta_{eff} - U_{eff})^3} \right] * 4.4, \quad (5.42)$$

et :

$$N\beta = -\frac{16}{S} V_{pd}^2 \left[\frac{1}{U_{eff} - \Delta_{eff}} + \frac{1}{\Delta_{eff}} \right], \quad (5.43)$$

avec $\Delta_{eff} = E_v - \varepsilon_d$ et $U_{eff} = U$ les paramètres de la structure électronique déterminés par photoémission. Les résultats confirment nos calculs basés sur le modèle à deux niveaux. Le superéchange classique qui ne fait intervenir que les processus entre les orbitales 3d de l'ion magnétique et la bande de valence est insuffisant pour décrire les couplages d'échange dans les composés ZnTMO (TM=Co,Mn). Les autres termes intervenant dans l'échange entre deux spins localisés sont l'échange de type Bloembergen-Rowland [25], faisant intervenir des excitations virtuelles entre les bandes de valence et de conduction et les niveaux

$3d$, et l'échange direct entre la bande de conduction et les niveaux $3d$ [63]. Dans le cas du Mn dans ZnS, ZnSe et ZnTe, l'échange Bloembergen-Rowland est antiferromagnétique et participe à $\sim 5\%$ de l'échange entre deux spins premiers voisins [63]. L'échange direct ferromagnétique a une contribution négligeable. L'hybridation entre la bande de conduction est en effet faible pour des raisons de symétrie au point Γ . De plus, la densité d'états au minimum de la bande de conduction est très faible par rapport au maximum de la bande de valence. Ces arguments sont valables pour ZnMnB^{VI} comme pour ZnCoB^{VI} ($\text{B}^{\text{VI}}=\text{O,S,Se,Te}$) comme le prouvent les diagrammes de densité d'états calculés par FPLO. Ainsi, il n'existe aucune contribution ferromagnétique dans le modèle perturbatif classique de l'échange entre impuretés magnétiques qui pourrait s'ajouter au superéchange pour expliquer les faibles valeurs expérimentales de l'échange $d-d$ entre premiers voisins dans ZnMnO et ZnCoO ($J_{in} = -2.1$ et -2.0 meV respectivement, tableau A.2.3).

Un autre type de couplage ferromagnétique qui est lié à l'existence d'un niveau lié, peut entrer en compétition avec le superéchange classique. La présence d'un état lié, due à la valeur élevée de V_{pd} pour ZnTMO, est démontrée dans le paragraphe suivant.

| Composé | $N\beta$ | Δ | U | Δ_{eff} | U_{eff} | V_{pd} | J_{dd} [meV] | J_{dd} [K] | Ref. |
|--------------------|----------|----------|-----|----------------|-----------|----------|----------------|--------------|------|
| ZnMnO | -2.7 | 6.5 | 5.2 | 7.71 | 9.61 | 0.80 | -25.29 | -293.52 | [67] |
| ZnMnS | -1.3 | 3.0 | 4.0 | 4.21 | 8.41 | 0.65 | -1.29 | -15.02 | [67] |
| ZnMnSe | -1.0 | 2.0 | 4.0 | 3.21 | 8.41 | 0.56 | -0.39 | -4.50 | [67] |
| ZnMnTe | -0.9 | 1.5 | 4.0 | 2.71 | 8.41 | 0.51 | -0.21 | -2.46 | [67] |
| ZnCoO [†] | -4.3 | 5.0 | 6.0 | 7.75 | 10.51 | 0.82 | -26.53 | -307.84 | [69] |

TAB. 5.3 – Valeurs des couplages d'échange entre premiers voisins calculées à partir des données de photoémission [67]. Les paramètres U_{eff} et Δ_{eff} ont été déterminés d'après les formules données dans les références.

[†] valeurs estimées d'après les données de photoémission pour ZnCoO [69]

5.3 Etat localisé de l'impureté magnétique

5.3.1 Introduction

L'existence d'un état lié séparé de la bande de valence dans les oxydes magnétiques (chapitre 5) est en accord avec les prédictions récentes de T. Dietl [96] avec un modèle basé sur la théorie de l'alliage généralisé [97] et dans le même esprit que le modèle de Wigner-Seitz [95] dans lequel les impuretés magnétiques sont modélisées par des puits de potentiel de hauteur \tilde{U} représentant le potentiel total de l'impureté magnétique (à ne pas confondre avec le paramètre de Coulomb U , ici \tilde{U} est plutôt la position des niveaux $3d$ des métaux de transition

par rapport à la bande de valence). Dans la référence [96], le paramètre critique est le potentiel critique \mathcal{U}_c à partir duquel un état lié commence à se former.

Le rapport $\tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c = 6m^*[W_d - (S + 1)\beta/2]/(\pi^3\hbar^2b)$ décrit l'apparition d'un état lié avec N_0W_d le décalage de la bande de valence entre ZnA et MnA, $N_0\beta$ la constante d'échange $p - d$ où $N_0 = a_0^{-3}$ la concentration de cations, a_0 la constante de réseau et b la largeur du puits de potentiel comprise entre les distances anion-cation et cation-cation $a_0\sqrt{3}/4 < b < a_0/\sqrt{2}$. Ce modèle définit 2 régimes :

- 1 :** $\tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c < 1$, couplage faible, pas d'état lié.
- 2 :** $\tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c > 1$, couplage fort, un état lié apparaît.

Pour ZnMnO, on a $2.0 < \tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c < 3.3$, un état lié séparé de la bande de valence apparaît correspondant à la limite de couplage fort [96]. Pour estimer le rapport $\tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c$ pour les autres composés II-VI à base de Zn, on prend les constantes d'échange $N_0\beta$ expérimentales (tableau A.3.2), les constantes de réseau correspondantes (tableau A.1.1), les masses effectives de densité d'états de la bande de valence $3/m_v = 2/m_{lh} + 1/m_{hh}$ (tableau A.1.3) et le décalage de la bande de valence $\Delta E_v(\text{ZnA/MnA}) = N_0W_d = 0.09, -0.22, -0.53$ eV [98] ($A = \text{S, Se, Te}$), on obtient avec $S = 5/2$ pour le Mn : $0.8 < \tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c < 1$ pour ZnMnS, $0.4 < \tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c < 0.6$ pour ZnMnSe et $0.3 < \tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c < 0.5$ pour ZnMnTe. On a donc $\tilde{\mathcal{U}}/\mathcal{U}_c < 1$ dans ces composés, ce qui indique l'absence d'état lié.

Les calculs LSDA+ U sur les supercellules $\text{TMZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$ ont montré l'apparition d'un état lié pour ZnTMO alors que cet état disparaît pour ZnTMA (TM = Co, Mn et A = S, Se, Te). Sur le diagramme de densité d'états de la supercellule $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$, on peut voir que lorsque U augmente, la distance entre l'état lié et la bande de valence diminue. De même, le caractère (le poids relatif) des états $3d$ des métaux de transition diminue au niveau de l'état lié. Comme discuté au chapitre 4, plus le paramètre de Coulomb U est grand, plus les états $3d$ des métaux de transition sont profonds. La partie haute de la densité d'états de la bande de valence est constituée approximativement d'un demi-cercle de diamètre W correspondant à la largeur de la bande de valence.

Dans cette section, on va construire un modèle analytique basé sur ces constatations. Dans notre modèle, la valeur du paramètre d'hybridation V_{pd} permet de spécifier l'apparition d'un état localisé de l'impureté magnétique séparé de la bande de valence. On montre l'existence d'un paramètre critique $V_{pd}^c = \frac{W}{2\sqrt{2Z}}$ avec W la largeur de la bande de valence du semi-conducteur hôte. La figure 5.6 illustre l'effet du paramètre d'hybridation V_{pd} . Si $V_{pd} > V_{pd}^c$, comme pour ZnMnO et ZnCoO, un état lié apparaît. Si $V_{pd} < V_{pd}^c$, l'état disparaît comme pour les composés ZnMnA et ZnCoA ($A = \text{S, Se, Te}$).

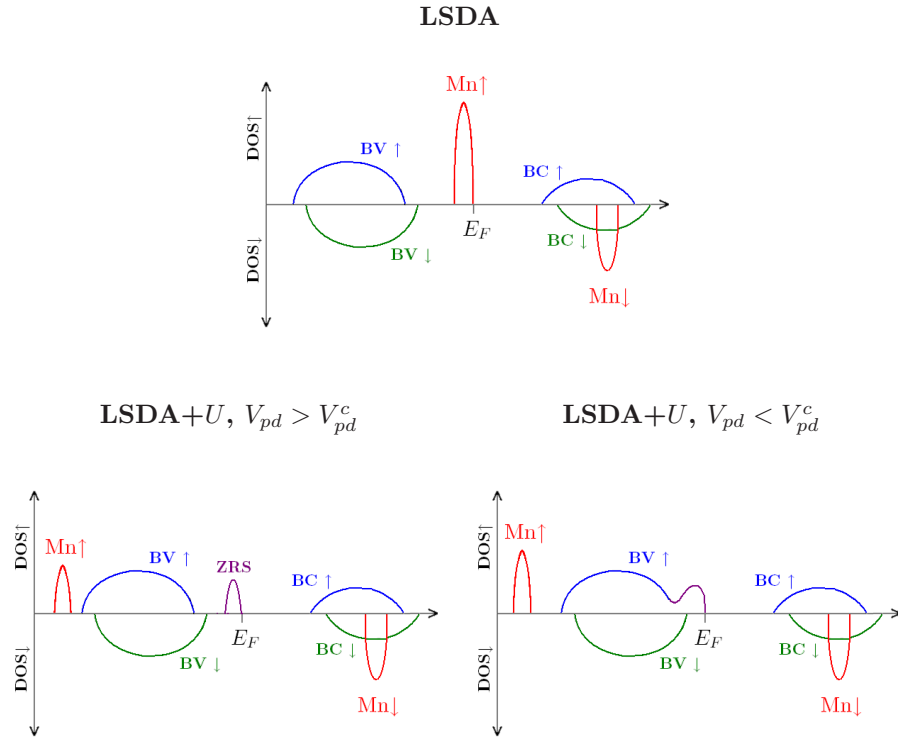


FIG. 5.6 – Représentation schématique de la densité d'états des DMS II-VI à base de Mn. En haut : la LSDA place les niveaux $3d$ du Mn trop haut. Cette position est corrigée par la LSDA+U : les états $3d$ sont plus profonds en meilleur accord avec l'expérience. En bas à gauche : le paramètre d'hybridation $V_{pd} > V_{pd}^c \Rightarrow$ existence d'un état localisé de type Zhang-Rice (ZRS). En bas à droite : $V_{pd} < V_{pd}^c \Rightarrow$ l'état disparaît dans le continuum où V_{pd}^c est le paramètre d'hybridation critique.

5.3.2 Modèle analytique

L'approximation utilisée ici reprend les ingrédients essentiels de la densité d'états des semi-conducteurs magnétiques dilués décrite par FPLO. On considère que la densité d'états de la bande de valence du semi-conducteur hôte est formée d'un demi-cercle de largeur W (largeur de la bande de valence). On va ainsi modéliser les structures zinc blende et wurtzite par le réseau de Bethe qui possède une telle densité d'états et les niveaux t_{2g} de l'impureté magnétique par un niveau local ε_0 unique.

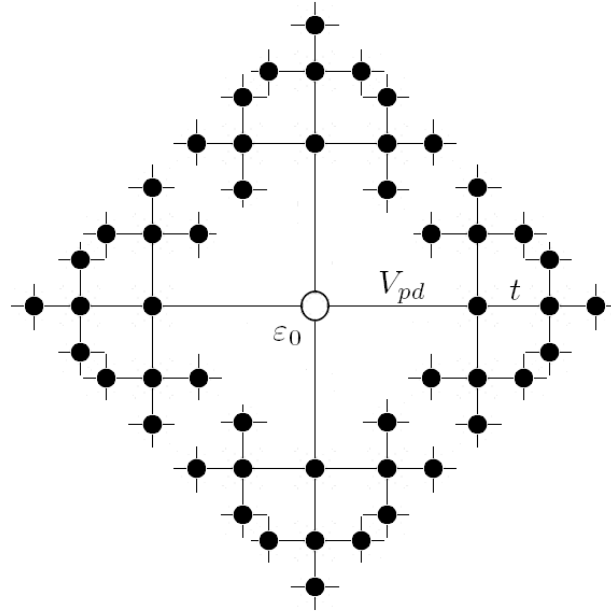


FIG. 5.7 – Réseau de Bethe avec $Z = 4$. L'impureté magnétique (représentée par un cercle) d'énergie ε_0 est au centre du réseau de Bethe. Les autres sites (rond noir) ont une énergie nulle.

Soit un réseau de Bethe avec $Z = 4$ premiers voisins ayant pour origine une impureté magnétique (figure 5.7). Autour de l'impureté magnétique, les ions sont organisés en couches C_N où N est le numéro de la couche. Soit l'Hamiltonien de liaisons fortes suivant :

$$H = \sum_l |l\rangle \varepsilon_l \langle l| + \sum_{l \neq m} |l\rangle V_{lm} \langle m| , \quad (5.44)$$

où on somme sur tous les sites l, m du réseau. La base des états $|l\rangle = |\psi_l\rangle$ ($l \in \mathbb{N}$) utilisée est constituée d'une seule orbitale par site soit une orbitale $3d$

de symétrie t_{2g} pour l'impureté magnétique ($l = 0$) et une orbitale (de type sp_3 par exemple) de symétrie t_2 pour la bande de valence ($l \geq 1$) :

$$\begin{aligned}
|\psi_0\rangle &= |\phi_0\rangle, \\
|\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{Z}} \sum_{i \in C_1} |\phi_i\rangle, \\
|\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{Z(Z-1)}} \sum_{i \in C_2} |\phi_i\rangle, \\
&\vdots \\
|\psi_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{Z(Z-1)^{N-1}}} \sum_{i \in C_N} |\phi_i\rangle.
\end{aligned} \tag{5.45}$$

On suppose que l'impureté est préférablement couplée à la bande de valence. Cette bande est modélisée par les interactions aux premiers voisins ($V_{lm} = 0$ si l et m ne sont pas premiers voisins). On prend comme origine des énergies le centre de la bande de valence ($\varepsilon_l = 0$ pour $l \geq 1$). Les seuls termes non nuls de l'Hamiltonien 5.44 sont alors :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_0 &= \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle, \\
\tilde{V}_{01} &= \langle \psi_0 | H | \psi_1 \rangle = V_{pd} \sqrt{Z} = \tilde{V}_{pd}, \\
\tilde{V}_{N,N+1} &= \langle \psi_N | H | \psi_{N+1} \rangle = t \sqrt{Z-1} = \tilde{t}, \text{ pour } N \geq 1.
\end{aligned} \tag{5.46}$$

On projette l'Hamiltonien 5.44 dans la base des états $|\psi_l\rangle$ ($l \in \mathbb{N}$) :

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & \tilde{V}_{pd} & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \tilde{V}_{pd} & 0 & \tilde{t} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \tilde{t} & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \tilde{t} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \tilde{t} & 0 & \tilde{t} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \tilde{t} & 0 \end{pmatrix}. \tag{5.47}$$

La fonction de Green associée à l'Hamiltonien 5.44 est [100] :

$$G_{00} = \frac{1}{\omega - \varepsilon_0 - \frac{\tilde{V}_{pd}^2}{\omega - \frac{\tilde{t}^2}{\dots}}}, \tag{5.48}$$

soit :

$$G_{00} = \frac{1}{\omega - \varepsilon_0 - \widetilde{V}_{pd}^2 G_{00}^c} , \quad (5.49)$$

avec G_{00}^c la fonction de Green du semi-conducteur hôte en l'absence d'impureté :

$$G_{00}^c = \frac{1}{\omega - \frac{\widetilde{t}^2}{\omega - \frac{\widetilde{t}^2}{\omega - \frac{\widetilde{t}^2}{\dots}}}} , \quad (5.50)$$

avec $\omega \in \mathbb{C}$. On détermine ensuite la fonction de Green du semi-conducteur hôte grâce à la relation :

$$G_{00}^c = \frac{1}{\omega - \widetilde{t}^2 G_{00}^c} . \quad (5.51)$$

On a 2 cas à considérer :

$$\text{(i) } |\omega| < a : G_{00}^c = \frac{2\omega}{a^2} \pm \frac{2i}{a^2} \sqrt{a^2 - \omega^2} , \quad (5.52)$$

$$\text{(ii) } |\omega| > a : G_{00}^c = \frac{2\omega}{a^2} \pm \frac{2}{a^2} \sqrt{\omega^2 - a^2} , \quad (5.53)$$

avec $a = 2\widetilde{t}$, $a = \frac{W}{2}$ et W la largeur de la bande de valence. Dans ce qui suit, on considère la fonction de Green avancée telle que :

$$G_{00}^c = \langle \psi_0 | \frac{1}{\omega - i\kappa - \widehat{H}} | \psi_0 \rangle , \quad (5.54)$$

avec $(\omega, \kappa) \in \mathbb{R}^2$, $\kappa > 0$. On a :

$$G_{00}^c = \mathcal{P} \int \frac{d\omega' \rho(\omega')}{\omega - \omega'} + i\pi \rho(\omega) . \quad (5.55)$$

On conserve donc :

$$\begin{aligned} \text{(i) } |\omega| < a : G_{00}^c &= \frac{2\omega}{a^2} + \frac{2i}{a^2} \sqrt{a^2 - \omega^2} . \\ \rho(\omega) &= \frac{2}{\pi a^2} \sqrt{a^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} \text{(ii) } |\omega| > a : G_{00}^c &= \frac{2\omega}{a^2} \pm \frac{2}{a^2} \sqrt{\omega^2 - a^2} . \\ \rho(\omega) &= 0 \end{aligned} \quad (5.57)$$

Les parties réelles et imaginaires de G_{00}^c sont tracées sur la figure 5.8. Les pôles réels de la fonction d'onde locale (équation 5.49) s'obtiennent par une équation de la forme :

$$\omega = f(\omega) , \quad (5.58)$$

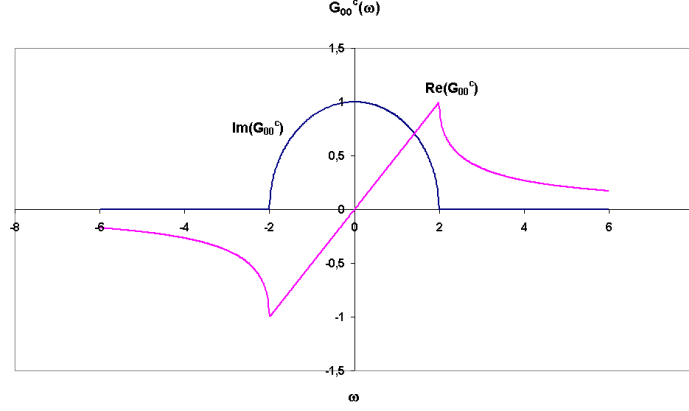


FIG. 5.8 – Parties réelle et imaginaire de la fonction de Green du semi-conducteur hôte G_{00}^c en fonction de ω avec $a = 2$ eV.

avec :

$$f(\omega) = \varepsilon_0 + \tilde{V}_{pd}^2 \text{Re}(G_{00}^c) , \quad (5.59)$$

soit :

$$f(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{2\tilde{V}_{pd}^2}{a^2} \left\{ \begin{array}{l} \omega - \text{sgn}(\omega)\sqrt{\omega^2 - a^2} , \quad |\omega| > a \\ \omega , \quad |\omega| < a \end{array} \right\} . \quad (5.60)$$

On note dans ce qui suit $f_0 = \frac{2\tilde{V}_{pd}^2}{a^2}$. Une solution de l'équation 5.58 hors du continuum ($|\omega| < a$) correspond à un état localisé (état lié) sur l'impureté. Suivant la valeur de f_0 , on a les cas suivants :

- (i) : Aucun état localisé : $f_0 < a$ et $|\varepsilon_0| < a - f_0$,
- (ii) : Un état hors du continuum : $f_0 > a$ et $|\varepsilon_0| > a - f_0$,
- (iii) : Deux états hors du continuum : $f_0 > a$ et $|\varepsilon_0| < a - f_0$.

La résolution graphique de l'équation 5.58 est présentée dans la figure 5.9 avec une largeur de bande $W = 2a = 3.22$ eV et $\varepsilon_0 = 1$ eV. Selon la valeur du paramètre d'hybridation, on a (i) un pôle qui disparaît dans le continuum pour $f_0 = 0.5$ et $V_{pd} = 0.32$ eV, (ii) un pôle hors du continuum pour $f_0 = 2$ et $V_{pd} = 0.63$ eV et (iii) deux pôles de part et d'autre du continuum pour $f_0 = 4$ et $V_{pd} = 0.90$ eV correspondant à deux états liés.

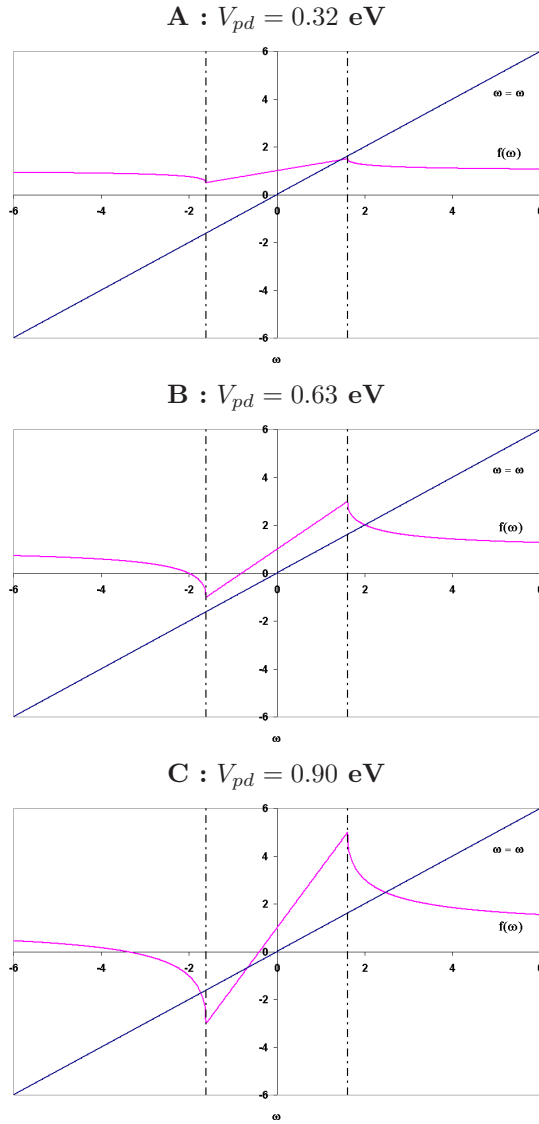


FIG. 5.9 – Résolution graphique de l'équation $\omega = f(\omega)$ avec $a = 1.61$ eV et $\varepsilon_0 = 1$ eV. Le continuum de la bande de valence du semi-conducteur hôte de largeur $W = 2a$ est centré en 0 (lignes pointillées). On a 3 cas : **A** : $f_0 = 0.5 < a$ et $|\varepsilon_0| < a - f_0$, il y a un état dans le continuum, **B** : $f_0 = 2 > a$ et $|\varepsilon_0| > f_0 - a$, il y a un état hors du continuum, **C** : $f_0 = 4 > a$ et $|\varepsilon_0| < f_0 - a$, deux états liés apparaissent de part et d'autre du continuum. On voit que pour des valeurs réalistes du paramètre d'hybridation $V_{pd} > V_{pd}^c = 0.57$ eV, un état lié commence à se former. Si la position des niveaux $3d$ ε_0 est trop haute (cas de la LSDA), un état sort de la bande de valence même pour $V_{pd} < V_{pd}^c$.

Si $f_0 < a$, on n'a jamais deux états localisés. La condition nécessaire pour avoir 2 états localisés est $f_0 > a$. Dans ce cas il faut que ε_0 ne soit pas trop profond ($|\varepsilon_0| < a - f_0$) pour qu'il y ait un état localisé au dessus de la bande de valence. Cet état peut être interprété comme un état localisé de type singlet Zhang-Rice (figure 5.10). Si l'état Zhang-Rice devient trop proche de la bande de valence, il y a délocalisation. Pour ZnO :TM (TM : métal de transition), la largeur de la bande de valence est $W = 3.22$ eV ($a = 1.61$ eV). La condition nécessaire pour avoir l'apparition d'un état lié est :

$$f_0 = \frac{2\tilde{V}_{pd}^2}{a} > a \Rightarrow V_{pd} = \frac{\tilde{V}_{pd}}{\sqrt{Z}} > V_{pd}^c = \frac{W}{2\sqrt{2Z}} = 0.57 \text{ eV} , \quad (5.61)$$

où V_{pd}^c est le paramètre d'hybridation critique au-delà duquel un état lié se forme.

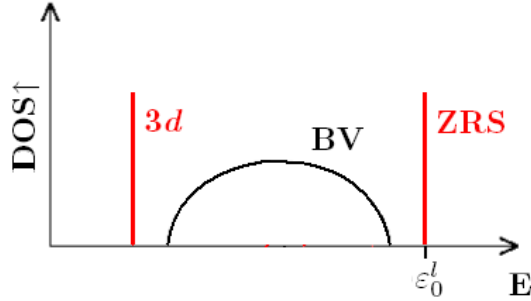


FIG. 5.10 – Apparition d'un singlet Zhang-Rice ZRS (seule la densité d'états de spin majoritaire est représentée). L'état 3d correspond à l'état profond de l'impureté d'énergie ε_0^l .

On considère maintenant uniquement la condition **(iii)** pour laquelle G_{00} admet 2 pôles. Cette situation est présentée schématiquement sur la figure 5.10. On résout ensuite l'équation 5.58 analytiquement. La solution exacte des pôles ω_0^i de G_{00} est :

$$\omega_0^i = \frac{1-y}{1-2y}\varepsilon_0 \pm \frac{y}{1-2y}\sqrt{\varepsilon_0^2 + 2ya^2 - a^2} , \quad (i = 1, 2) . \quad (5.62)$$

On note dans ce qui suit ε_0^l la position de l'état lié de type Zhang-Rice :

$$\varepsilon_0^l = \frac{1-y}{1-2y}\varepsilon_0 - \frac{y}{1-2y}\sqrt{\varepsilon_0^2 + 2ya^2 - a^2} , \quad (5.63)$$

avec $y = \frac{f_0}{a} = \frac{2\tilde{V}_{pd}^2}{a^2}$. On fait ensuite un développement limité autour de ε_0^l :

$$\begin{aligned} f(\omega) &= f(\varepsilon_0^l) + (\omega - \varepsilon_0^l)f'(\varepsilon_0^l) \\ &= \varepsilon_0^l + (\omega - \varepsilon_0^l)f'(\varepsilon_0^l) . \end{aligned} \quad (5.64)$$

On considère ensuite la fonction de Green locale avancée :

$$G_{00}(\omega) = \frac{1}{\omega - i\kappa - f(\omega)} , \quad (5.65)$$

où $(\omega, \kappa) \in \mathbb{R}^2$ et :

$$f(\omega) = \varepsilon_0 + \tilde{V}_{pd}^2 G_{00}^c(\omega) , \quad (5.66)$$

avec $\varepsilon_0 \in \mathbb{R}$. Pour $|\omega| > a$, G_{00}^c est réelle et les pôles de G_{00} sont réels. On prend le développement limité au premier ordre de $f(\omega)$ en ε_0^l . On a :

$$G_{00}(\omega) = \frac{1}{\omega - i\kappa - \varepsilon_0^l - (\omega - i\kappa - \varepsilon_0^l)f'(\varepsilon_0^l)} , \quad (5.67)$$

que l'on identifie à l'équation 5.55 :

$$G_{00}(\omega) = \frac{\mathcal{Z}}{\omega - i\kappa - \varepsilon_0^l} = \frac{\mathcal{Z}}{\omega - \varepsilon_0^l} + i\pi\mathcal{Z}\delta(\omega - \varepsilon_0^l) , \quad (5.68)$$

avec le poids de l'état Zhang-Rice :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{1 - f'(\varepsilon_0^l)} , \quad (5.69)$$

et :

$$f'(\varepsilon_0^l) = \frac{y(\varepsilon_0 - \varepsilon_0^l)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_0^l(1 - y)} . \quad (5.70)$$

Tous calculs faits, on obtient :

$$\mathcal{Z} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_0^l(1 - y)}{\varepsilon_0(1 - y) - \varepsilon_0^l(1 - 2y)} , \quad (5.71)$$

et :

$$\varepsilon_0^l = \frac{1 - y}{1 - 2y} \varepsilon_0 - \frac{y}{1 - 2y} \sqrt{\varepsilon_0^2 + 2ya^2 - a^2} , \quad (5.72)$$

avec $y = \frac{f_0}{a} = \frac{2\tilde{V}_{pd}^2}{a^2}$. On a donc 2 équations et 2 inconnues ε_0 et \tilde{V}_{pd} et on peut résoudre le système. Pour déterminer les paramètres du modèle ε_0 et V_{pd} à partir des résultats *ab initio* on utilise la position de l'état lié par rapport au top de la bande de valence ε_0^l et le poids \mathcal{Z} du niveau t_{2g} de l'impureté magnétique.

5.3.3 Résultats

Les équations 5.71 et 5.72 sont utilisées pour fitter la courbe \mathcal{Z} vs ε_0^l obtenue grâce aux calculs LSDA+ U des supercellules de type $\text{TMZn}_{N-1}\text{B}_N^{\text{VI}}$, $\text{TM} = \text{Mn}$, Co et $\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}$, S , Se , Te , $N = 4$ et 32 . La largeur de la bande de valence est déterminée par mesure directe sur les diagrammes de densité d'états LSDA des supercellules $\text{TMZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$ et la position de l'état lié ε_0^l par rapport au top de la bande de valence de spin up est obtenue par mesure directe sur les diagrammes

de densité d'états LSDA+ U ($U = 2, 4, 6, 8$ eV). Pour déterminer le poids des orbitales t_{2g} de l'ion métal de transition dans l'état lié on utilise 2 méthodes :

1. On utilise la densité d'états intégrée sur la première zone de Brillouin des supercellules $\text{TMZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$. On a alors des paliers nets dans certains cas (lorsque l'état lié est bien séparé de la bande de valence) qui permettent de déterminer le poids.
2. On utilise la densité d'états intégrée sur la première zone de Brillouin et le diagramme de dispersion du poids en fonction de \mathbf{k} . Pour les supercellules $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$, on remarque une forte dispersion due à l'effet de taille réduite et la bande d n'est pas séparé de la bande de valence. Dans ce cas, on détermine la largeur de la bande qui constitue le top de la bande de valence et on détermine le poids des orbitales $3d$ dans cet intervalle.

On obtient des résultats équivalents avec les 2 méthodes dans les cas où la méthode 1 peut s'appliquer. On utilisera donc dans tous les cas la méthode 2. Pour vérifier l'effet de la structure, on calcule le poids de la supercellule TMZn_7O_8 wurtzite. Les résultats sont équivalents à la supercellule TMZn_3O_4 zinc blende. Nos conclusions pourront donc être étendues à la structure wurtzite. Les résultats pour la supercellule $\text{MnZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$ sont présentés sur la figure 5.11. On obtient $V_{pd} = 0.81$ eV pour la supercellule $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$ et $V_{pd} = 0.66$ eV pour $\text{CoZn}_{31}\text{O}_{32}$ en bon accord avec la valeur obtenue par la paramétrisation de Harrison (tableau 5.1) : $V_{pd} = 0.76$ eV pour ZnMnO et $V_{pd} = 0.62$ eV pour ZnCoO . Les valeurs calculées sont bien supérieures aux paramètres critiques $V_{pd}^c = 0.57$ et 0.50 eV respectivement marquant un état lié bien séparé de la bande de valence. Pour les autres supercellules $\text{MnZn}_{31}\text{A}_{32}$ ($A = \text{S}, \text{Se}$), on n'observe un état lié que pour la LSDA, qui disparaît pour $U > 0$, et le modèle donne $V_{pd} = 0.65$ et 0.76 eV respectivement plus proches des paramètres critiques $V_{pd}^c = 0.59$ et 0.67 eV respectivement. Dans ce cas, les valeurs calculées du paramètre d'hybridation surestiment les valeurs obtenues par la paramétrisation de Harrison : $V_{pd} = 0.42$ eV pour ZnMnS et $V_{pd} = 0.36$ eV pour ZnMnSe . Dans ces composés, la présence de l'état lié est un artefact de la LSDA qui place les niveaux $3d$ du Mn trop haut par rapport à la réalité.

On compare enfin les paramètres d'hybridation dans la paramétrisation de Harrison (tableau 5.7) aux paramètres critiques $V_{pd}^c = \frac{W}{2\sqrt{2Z}}$ propres aux semi-conducteurs hôtes ZnO , ZnS , ZnSe et ZnTe soit $V_{pd}^c(\text{ZnO}) = 0.71$ eV avec $W \approx 4.0$ eV pour ZnO et $V_{pd}^c(\text{ZnA}) = 0.53$ eV avec $W \approx 3.0$ eV pour ZnA ($A = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (section 3.1.2). Pour ZnMnO , on a $V_{pd}(\text{Mn}) = 0.76$ eV supérieur à $V_{pd}^c(\text{ZnO})$ ce qui correspond à la limite du couplage fort et il y a un état lié séparé de la bande de valence. Pour ZnCoO , $V_{pd}(\text{Co}) = 0.62$ eV inférieur à $V_{pd}^c(\text{ZnO})$ ce qui indique l'absence d'état lié dans ce composé. Cela est en accord avec la disparition de l'état localisé pour les faibles valeurs de $U < 4$ eV pour la supercellule $\text{CoZn}_{31}\text{O}_{32}$. Pour ZnMnS , on a $V_{pd}(\text{Mn}) \approx V_{pd}^c(\text{ZnS})$ qui peut correspondre au cas du CdMnS pour lequel il y a une dépendance inhabituelle de la constante d'échange $p-d$ en fonction de la concentration d'ions

magnétiques [95, 96]. Pour tous les autres composés II-VI à base de Co et Mn, on a $V_{pd}(\text{TM}) < V_{pd}^c(\text{ZnA})$ et il n'y a pas d'état lié.

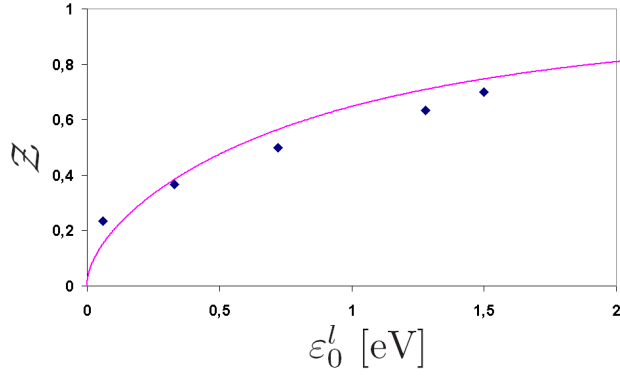


FIG. 5.11 – Fit $Z = f(\varepsilon_0^l)$ avec $W=3.22$ eV pour la supercellule $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$, on obtient $V_{pd} = 0.81$ eV. ε_0^l est la position du niveau lié par rapport au top de la bande de valence.

| Supercellule | U [eV] | W [eV] | ε_0^l [eV] | Z | V_{pd} [eV] |
|----------------------------------|----------|----------|------------------------|------|---------------|
| $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$ | 0 | 3.22 | 1.50 | 0.70 | 0.81 |
| | 2 | | 1.28 | 0.63 | |
| | 4 | | 0.72 | 0.50 | |
| | 6 | | 0.33 | 0.37 | |
| | 8 | | 0.06 | 0.23 | |
| $\text{MnZn}_{31}\text{S}_{32}$ | 0 | 3.33 | 0.55 | 0.56 | 0.65 |
| $\text{MnZn}_{31}\text{Se}_{32}$ | 0 | 3.80 | 0.56 | 0.52 | 0.76 |
| $\text{CoZn}_{31}\text{O}_{32}$ | 0 | 2.83 | 0.55 | 0.61 | 0.66 |
| | 2 | | 0.45 | 0.42 | |

TAB. 5.4 – Résultats et valeurs numériques du fit de la courbe Z vs ε_0^l .

Chapitre 6

Propriétés magnétiques des lacunes dans les SC II-VI

*Ce chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques des lacunes d'anions et de cations dans les semi-conducteurs II-VI. Nous présentons tout d'abord un état de l'art des travaux théoriques et expérimentaux puis nous décrivons notre étude. A l'aide d'une combinaison de calculs *ab initio* et de calculs analytiques basés sur la théorie des groupes, nous démontrons que la lacune isolée de zinc dans ZnO donne un état magnétique de spin $S = 1$ conformément à l'expérience alors que dans les autres II-VI, cet état triplet est quasi-dégénéré avec un état singulet de spin nul. La lacune d'anion quant à elle est non-magnétique.*

6.1 Etat de l'art

Les propriétés des semi-conducteurs dont notamment les propriétés optiques et de croissance dépendent de manière cruciale de la présence d'impuretés intrinsèques. L'étude des défauts intrinsèques dans les II-VI a déjà une longue histoire. Les lacunes de cations ont été identifiées par résonance paramagnétique électronique (RPE) dans leur état de charge -1 correspondant à un spin $S = 1/2$ pour ZnO [109], ZnS [110, 111], ZnSe [110, 112], CdS [113] et CdTe [114]. Un spectre RPE supplémentaire n'a été observé que pour le composé ZnO [109] correspondant à l'état de spin $S = 1$ de la lacune de zinc neutre. Ce n'est notamment pas le cas de ZnSe qui est pourtant le composé le plus étudié et le mieux connu [115]. Il semble donc que l'état triplet de la lacune de zinc est propre au ZnO.

De nombreuses études théoriques basées sur la théorie de la densité fonctionnelle, ont déterminé les énergies de formation et les concentrations des défauts intrinsèques dans ZnO, ZnSe. Il a été montré que les lacunes de zinc et d'oxygène étaient les défauts dominants dans ZnO [104, 105], alors qu'elles sont en concentration non-négligeable ($\approx 10^9 \text{ cm}^{-3}$) par rapport aux autres défauts intrinsèques pour ZnSe [107].

L'effet de la présence des lacunes sur l'échange entre impuretés magnétiques (Mn et Co) a été étudié [87, 88, 89, 108]. L'échange entre Co pourrait ainsi devenir ferromagnétique en présence de lacunes d'oxygène positivement chargées $1+$ [87] alors que la présence de lacunes de zinc permettrait de stabiliser l'état ferromagnétique [88, 89, 108].

Certaines études théoriques du ferromagnétisme induit par les lacunes de cation dans d'autres composés isolants (CaO [118, 119], HfO₂ et ZrO₂ [120, 121]) ont tenté de clarifier le report parfois controversé de ferromagnétisme à température ambiante induit par les lacunes dans HfO₂ [122, 123], TiO₂ et In₂O₃ [123]. Dans les semi-conducteurs II-VI, malgré l'énorme littérature existante au sujet des défauts intrinsèques, très peu d'études ont été conduites sur les propriétés magnétiques des lacunes dans les II-VI, mis à part quelques allusions [87, 88]. On se propose donc de réaliser l'étude systématique de l'état magnétique autour des lacunes dans les composés II-VI à base de zinc en comparant nos résultats aux données expérimentales existantes.

6.2 Etude *ab initio*

6.2.1 Description de la méthode

Grâce au code FPLO [18, 125], nous avons calculé l'état fondamental d'une lacune isolée dans les SC II-VI par la méthode des supercellules avec l'approximation de la densité locale polarisée en spin (paramétrisation de Perdew-Wang [14]). Nous avons utilisé 4 types de supercellules A, B, C et D. Les supercellules A, B, C sont de type zinc blende et sont de la forme $\text{Zn}_4\text{B}_3^{\text{VI}}$, $\text{Zn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$ et $\text{Zn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$

($B^{VI} = O, S, Se, Te$) respectivement : les supercellules A et B correspondent à une lacune d'anion et de cation en concentration $x = 25\%$ respectivement et la supercellule C au cas très dilué d'une lacune de cation en concentration $x = 3.125\%$. Cela permet l'étude de la tendance chimique de l'état magnétique des lacunes dans les II-VI. La supercellule D permet de déterminer l'état fondamental de la lacune de zinc dans ZnO de structure wurtzite et est de la forme Zn_7O_8 en concentration $x = 12.5\%$. Nous avons utilisé les constantes de réseau expérimentales [132, 133, 134]. La constante de réseau du ZnO zinc blende a été obtenue en égalant le volume de la maille élémentaire zinc blende au volume de la maille élémentaire du ZnO wurtzite expérimental [134]. Nous avons testé la convergence par rapport au nombre de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin : une grille de $8 \times 8 \times 8$ points \mathbf{k} a été suffisante pour la supercellule $Zn_{31}B_{32}^{VI}$. Les calculs pour les supercellules $Zn_3B_4^{VI}$ et $Zn_4B_3^{VI}$ ont été réalisés avec une grille de points \mathbf{k} $12 \times 12 \times 12$. Les calculs sur la lacune d'anion donnent des résultats non-magnétiques, ce qui est conforme au calcul analytique présenté ci-dessous. On s'intéresse maintenant au cas de la lacune de cation uniquement. Nous limitons l'étude de la relaxation du réseau autour de la lacune aux seuls premiers voisins. Tous les autres atomes de la supercellule sont fixés à leurs positions idéales. Nous effectuerons le calcul de la relaxation avec la LDA (nous avons vérifié que les valeurs obtenues par la LSDA sont identiques). L'étude des propriétés magnétiques est réalisée par la LSDA. Ces propriétés dépendent cruciallement du choix de la base qui est présenté dans ce qui suit.

6.2.2 Choix de la base

Pour décrire précisément l'état fondamental magnétique des lacunes, on compare les résultats LSDA aux solutions à moment de spin fixé (FSM : fixed spin moment). On obtient des résultats contradictoires en utilisant la base n°1 (tableau 6.1). Le désaccord le plus marqué entre les solutions LSDA et FSM avec la base n°1 est obtenu pour la supercellule $Zn_{31}S_{32}$. Le calcul LSDA donne un spin total de $1.89 \mu_B$ tandis que les calculs FSM placent le minimum d'énergie pour un moment de spin total autour de $1.4 \mu_B$ avec une différence d'énergie $\Delta E = E_{LSDA} - E_{FSM} = 7.6$ meV. L'ajout des états $4d$ du zinc, des états $(n+1)d$ de l'anion de nombre quantique principal n et d'une sphère vide (empty sphere E) sur le site de la lacune est nécessaire pour corriger ce défaut (Base n°2). La relaxation dépend aussi beaucoup du choix de la base. Les courbes de relaxation obtenues avec différentes bases pour la supercellule Zn_3O_4 (figure 6.1), montrent que la base n°2 permet d'obtenir la convergence vis-à-vis de la relaxation. Avec la base n°1, les valeurs de relaxation sont 8.80, 5.12, 11.32, 8.08 % pour les supercellules Zn_3O_4 , Zn_3S_4 , Zn_3Se_4 , Zn_3Te_4 et 12.8, 10.62, 11.59, 9.12 % pour $Zn_{31}O_{32}$, $Zn_{31}S_{32}$, $Zn_{31}Se_{32}$, $Zn_{31}Te_{32}$ respectivement. Les résultats de relaxation obtenus avec la base n°2 sont présentés sur le tableau 6.2. La tendance chimique observée est en accord avec la baisse d'ionicté dans la série des SC II-VI. Les valeurs de relaxation calculées pour ZnSe et ZnTe sont conformes aux résultats présents dans la littérature [126, 127]). Dans la suite, tous les calculs seront effectués avec la base n°2.

| Atome | Base n°1 | Base n°2 |
|-------|--------------------------------|-------------------|
| Zn | 1s2s2p :: (3s3p) / 4s4p3d + | ... / 4s4p3d + 4d |
| O | 1s :: / 2s2p + 3d | ... / 2s2p + 3d |
| S | 1s2s2p :: / 3s3p3d + | ... / 3s3p + 3d |
| Se | 1s2s2p3s3p :: / 4s4p3d + | ... / 4s4p3d + 4d |
| Te | 1s2s2p3s3p3d4s4p :: / 5s5p4d + | ... / 5s5p4d + 5d |
| E | - | / + 1s2s3d |

TAB. 6.1 – Bases utilisées pour la comparaison des calculs LSDA et FSM, seule la base n°2 sera utilisée pour l'étude des propriétés magnétiques.

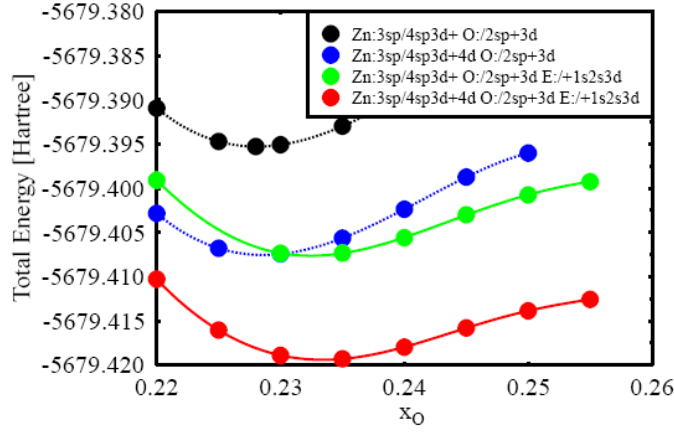


FIG. 6.1 – Dépendance de la relaxation en fonction du choix de la base pour la supercellule Zn_3O_4 .

| | | | | |
|--------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Supercellule | Zn_3O_4 | Zn_3S_4 | Zn_3Se_4 | Zn_3Te_4 |
| r [%] | 6.8 | 6.8 | 5.2 | 3.2 |
| Supercellule | $Zn_{31}O_{32}$ | $Zn_{31}S_{32}$ | $Zn_{31}Se_{32}$ | $Zn_{31}Te_{32}$ |
| r [%] | 9.6 | 10.2 | 7.0 | 1.2 |

TAB. 6.2 – Relaxation r des anions premiers voisins de la lacune de zinc qui minimise l'énergie totale pour les supercellules $Zn_3B_4^{VI}$ et $Zn_{31}B_{32}^{VI}$ obtenue avec la base n°2.

6.2.3 Résultats

L'étude de la stabilité de l'état magnétique induit par une lacune neutre isolée dans les SC II-VI est réalisée en comparant les résultats LDA et LSDA (tableau 6.3). La différence d'énergie totale entre les calculs LDA et LSDA $\Delta E = E_{LDA} - E_{LSDA}$ diminue dans la série. L'effet de la relaxation diminue encore cette différence qui devient presque nulle pour ZnS, ZnSe et ZnTe vis-à-vis de la précision du calcul estimée comme étant comprise entre 1 et 2 meV. Ainsi, l'état magnétique $S = 1$ est stable pour ZnO avec une différence d'énergie d'environ 70 meV. Cet état magnétique devient de moins en moins stable dans la série car quasi-dégénéré avec l'état non magnétique. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par calcul analytique décrit dans le paragraphe suivant.

| Supercellule | non-relaxé | | relaxé | |
|--|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | ΔE [meV] | M [μ_B] | ΔE [meV] | M [μ_B] |
| Zn ₃ O ₄ (ZB) | 160.5 | 2.00 | 160.5 | 2.00 |
| Zn ₃ S ₄ (ZB) | 25.8 | 1.44 | 9.8 | 0.90 |
| Zn ₃ Se ₄ (ZB) | 7.9 | 1.06 | 0.4 | 0.32 |
| Zn ₃ Te ₄ (ZB) | 0.0 | 0.00 | 0.0 | 0.00 |
| Zn ₃₁ O ₃₂ (ZB) | 106.1 | 2.00 | 76.2 | 2.00 |
| Zn ₃₁ S ₃₂ (ZB) | 39.7 | 1.96 | -2.3 | 1.96 |
| Zn ₃₁ Se ₃₂ (ZB) | 11.2 | 1.60 | 1.8 | 1.29 |
| Zn ₃₁ Te ₃₂ (ZB) | 0.2 | 0.72 | -0.1 | 0.43 |
| Zn ₇ O ₈ (W) | 102.0 | 1.93 | - | - |

TAB. 6.3 – Différence d'énergie totale $\Delta E = E_{LDA} - E_{LSDA}$ et moment magnétique M_{LSDA} avec et sans relaxation.

6.2.4 Structure électronique

La figure 6.2 montre le diagramme de densité d'états de la supercellule Zn₃₁O₃₂. On remarque que les niveaux induits par la lacune sont principalement formés par les niveaux $2sp$ des oxygènes premiers voisins de la lacune. On observe un résultat semi-métallique qui est un artefact de la LSDA puisqu'à température nulle une lacune neutre correspond à un état isolant. On note que l'état de la lacune est quasiment séparé de la bande de valence ce qui se traduit par la localisation des trous sur le site de la lacune. Cette localisation a été vérifiée en traçant l'aimantation dans l'espace réel. Dans ce qui suit, on va construire un modèle de cluster moléculaire traduisant cette localisation qui va inclure les orbitales sp^3 des anions pour décrire l'état magnétique des lacunes de cation et vice-versa.

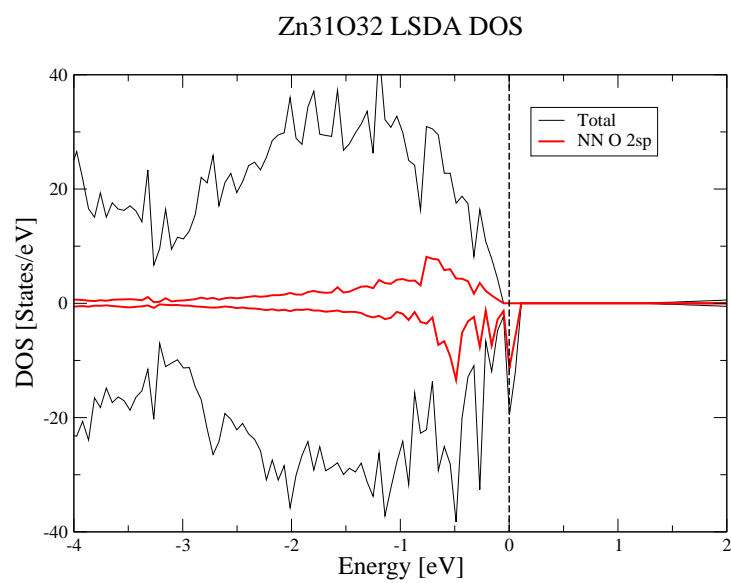


FIG. 6.2 – Diagramme de densité d'états obtenu pour la supercellule Zn₃₁O₃₂ (calcul non relaxé).

6.3 Calcul analytique

Pour obtenir une idée plus précise sur l'état fondamental des lacunes isolées dans les SC II-VI et la tendance chimique dans la série, on réalise un calcul analytique basé sur la théorie des groupes.

6.3.1 Modèle du cluster moléculaire

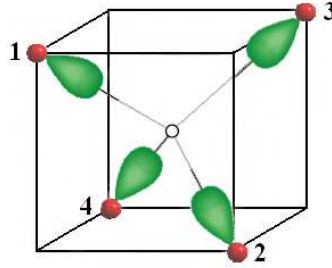


FIG. 6.3 – Modèle du cluster moléculaire de la lacune isolée, les ions premiers voisins et la lacune sont représentés par des boules rouges et un cercle noir respectivement, les orbitales moléculaires sp^3 ψ_i sont représentées en vert.

Considérons l'environnement tétraédrique formé par les quatre anions premiers voisins à une lacune isolée de cation. On obtient un cluster moléculaire A_4 (figure 6.3) où A est un anion dans le cas d'une lacune de cation ou un cation dans le cas d'une lacune d'anion. Pour chaque anion (respectivement cation), on prend comme fonctions de base les orbitales moléculaires sp^3 qui pointent vers le site de la lacune. On obtient donc quatre fonctions de base pour les quatre sites d'anions qui s'expriment en fonction des orbitales atomiques s, p_x, p_y, p_z sous la forme [128] :

$$\begin{aligned}\psi_1(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}(s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + p_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + p_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) - p_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)) \\ \psi_2(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}(s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) - p_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) + p_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) + p_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)) \\ \psi_3(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}(s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3) - p_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3) - p_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3) - p_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_3)) \\ \psi_4(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}(s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4) + p_x(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4) - p_y(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4) + p_z(\mathbf{r} - \mathbf{R}_4))\end{aligned}$$

L'Hamiltonien décrivant le système peut s'écrire sous la forme :

$$H = \sum_i H_i + H_{Int} . \quad (6.1)$$

L'Hamiltonien à une particule H_i contient le terme d'énergie cinétique et l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ créé par les 4 ions environnants :

$$H_i = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} . \quad (6.2)$$

Le terme d'interaction H_{Int} contient l'interaction coulombienne entre particules :

$$H_{Int} = \sum_{i,j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} , \quad (6.3)$$

où \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j sont respectivement les coordonnées des électrons i et j ($i,j=1,2$) et \mathbf{R}_k ($k = 1, 2, 3, 4$) la coordonnée de l'ion k de numéro atomique Z_k . On prend ici les unités atomiques telles que $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$. L'Hamiltonien H est résolu sur une base de combinaisons linéaires adaptées à la symétrie du problème composées des orbitales moléculaires ψ_i .

On considère ici une lacune neutre. On doit considérer 2 cas : (i) la lacune d'anion (A) avec deux électrons localisés sur les orbitales sp^3 des cations et (ii) la lacune de cation (B) avec deux trous localisés sur les orbitales sp^3 des anions. La lacune d'anion peut donc être considérée comme une impureté de type donneur impliquant un dopage de type n et la lacune de cation comme une impureté de type accepteur induisant un dopage de type p :

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad & A^{2-} \rightarrow V^{2-} \rightarrow V^0 + 2e^- \\ \text{(ii)} \quad & B^{2+} \rightarrow V^{2+} \rightarrow V^0 + 2h^+ \end{aligned}$$

6.3.2 Hamiltonien monoélectronique

L'Hamiltonien monoélectronique permet de décrire l'état fondamental de deux particules sans interaction. Cet Hamiltonien est projeté sur une base composée de combinaisons linéaires des ψ_i ($i=1,2,3,4$) adaptées à la symétrie du problème obtenues par la théorie des groupes [101, 102]. Pour cela on détermine l'image de chaque fonction d'onde par les différentes opérations de symétrie du tétraèdre. Cela est donné par la table de caractère du groupe tétraédrique T_d (tableau 6.4). On obtient ainsi un espace vectoriel dont la dimension correspond à la dimension de la représentation. Avec notre base d'origine, seules restent les représentations A_1 et T_2 dont les fonctions propres sont données à l'équation 6.4.

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|-------|-----|--------|--------|--------|-------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |

TAB. 6.4 – Table de caractère du groupe T_d .

$$\begin{aligned}
A_1 & : v = \frac{1}{2\sqrt{1+3S}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) \\
T_2 & : t_x = \frac{1}{2\sqrt{1-S}}(\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4) \\
& \quad t_y = \frac{1}{2\sqrt{1-S}}(\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4) \\
& \quad t_z = \frac{1}{2\sqrt{1-S}}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4)
\end{aligned} \tag{6.4}$$

où $S = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$ est l'intégrale de recouvrement. Dans la base (v, t_x, t_y, t_z) , l'Hamiltonien à une particule H_i est diagonal avec comme valeurs propres E_{A_1} non-dégénérée et E_{T_2} triplement dégénérée de la forme :

$$\begin{aligned}
E_{A_1} & = \langle v | H_0 | v \rangle = -\frac{3V_0}{1+3S}, \\
E_{T_2} & = \langle t_\gamma | H_0 | t_\gamma \rangle = \frac{V_0}{1-S},
\end{aligned} \tag{6.5}$$

où $\gamma=(x,y,z)$ et $V_0=-\langle \psi_i | H_0 | \psi_j \rangle$ avec $(i \neq j)$. L'intégrale de recouvrement $S \ll 1$ sera négligée dans ce qui suit. On note :

$$\Delta = E_{T_2} - E_{A_1} = 4V_0. \tag{6.6}$$

Ainsi, dans le cas d'une lacune d'anion avec 2 électrons localisés sur les orbitales moléculaires sp^3 des cations, on a $V_0 < 0 \Rightarrow \Delta > 0$ et donc l'état A_1 est le plus bas en énergie (figure 6.4) alors que dans le cas de la lacune de cation avec 2 trous localisés sur les orbitales moléculaires sp^3 des anions, on a $V_0 > 0 \Rightarrow \Delta < 0$ donc l'état T_2 est le niveau fondamental (figure 6.5). Le remplissage de ces niveaux se fait selon la règle de Hund. Pour la lacune d'anion, 2 électrons vont occuper le niveau A_1 non dégénéré en gardant leurs spins antiparallèles impliquant un spin total $S_T = 0$. Pour la lacune de cation maintenant, 2 trous vont occuper le niveau T_2 triplement dégénéré en gardant leurs spins parallèles impliquant un spin total $S_T = 1$.

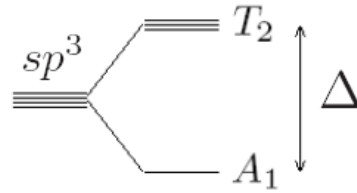


FIG. 6.4 – Levée de dégénérescence des niveaux des orbitales hybrides sp^3 des électrons due à la symétrie tétraédrique.

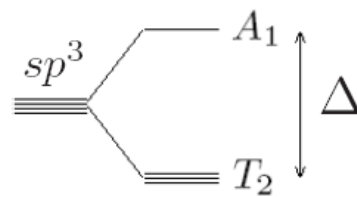


FIG. 6.5 – Levée de dégénérescence des niveaux des orbitales hybrides sp^3 des trous due à la symétrie tétraédrique.

6.3.3 Hamiltonien polyélectronique

On va maintenant étudier le cas de deux particules en interaction. Nous devons déterminer les fonctions d'onde à deux particules qui vont servir de base pour diagonaliser l'Hamiltonien total (équation 6.1). Ces fonctions d'onde sont sous la forme de produit d'une fonction d'onde spatiale et d'une fonction d'onde de spin. Les fonctions d'onde spatiales sont obtenues à partir des fonctions monoélectroniques (v, t_x, t_y, t_z) en appliquant la théorie des groupes. On détermine le groupe produit $T_d \otimes T_d$ correspondant aux produits des fonctions d'onde monoélectroniques du groupe T_d . Ici, comme nous n'avons que les représentations A_1 et T_2 , le groupe produit $T_d \otimes T_d$ se limite aux produits des représentations $A_1 \otimes A_1$, $A_1 \otimes T_2$ et $T_2 \otimes T_2$ qui sont réduits en représentations irréductibles. Comme le caractère de la représentation produit direct est égal au produit des caractères dans chaque représentation, la réduction se fait par identification :

$$\begin{aligned}
 A_1 \otimes A_1 &= A_1 \\
 A_1 \otimes T_2 &= T_2 \\
 T_2 \otimes T_2 &= A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2
 \end{aligned}
 \tag{6.7}$$

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|-------------------|-----|--------|--------|--------|-------------|
| $A_1 \otimes A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $A_1 \otimes T_2$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| $T_2 \otimes T_2$ | 9 | 0 | 1 | 1 | 1 |

TAB. 6.5 – Réduction de la représentation produit $T_2 \otimes T_2$.

Nous déterminons maintenant la fonction de spin de la fonction d'onde à 2 particules. Pour deux particules de spin $\frac{1}{2}$, l'opérateur de spin total a 2 valeurs propres, $S_T = 0$ (état singulet S) et $S_T = 1$ (état triplet T). Les fonctions d'onde de spin correspondantes sont :

- Etat singulet (antisymétrique) :
 $\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_\uparrow(\mathbf{s}_1)\chi_\downarrow(\mathbf{s}_2) - \chi_\downarrow(\mathbf{s}_1)\chi_\uparrow(\mathbf{s}_2))$,
- Etat triplet (symétrique) :
 $\chi_{T,-1} = \chi_\downarrow(\mathbf{s}_1)\chi_\downarrow(\mathbf{s}_2)$,
 $\chi_{T,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_\uparrow(\mathbf{s}_1)\chi_\downarrow(\mathbf{s}_2) + \chi_\downarrow(\mathbf{s}_1)\chi_\uparrow(\mathbf{s}_2))$,
 $\chi_{T,1} = \chi_\uparrow(\mathbf{s}_1)\chi_\uparrow(\mathbf{s}_2)$,

où \mathbf{s}_i est le spin de la particule i .

On construit enfin les fonctions d'onde à 2 particules s'exprimant sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde spatiale et d'une fonction de spin de telle façon que la fonction d'onde totale soit antisymétrique d'après le principe de Pauli. La partie spatiale des fonctions d'onde des états singulets est donc symétrique et celle correspondant aux états triplets est antisymétrique. Les fonctions spatiales ainsi obtenues sont données au tableau 6.6. On projette ensuite l'Hamiltonien total (équation 6.1) dans cette base, qui est diagonal par bloc d'après la théorie des groupes. Chaque bloc est diagonal sauf les termes appartenant aux deux représentations A_1 qui donnent une matrice 2x2 qui est diagonalisée dans le sous-espace correspondant. Pour l'interaction coulombienne, on ne prend en compte que les termes les plus significatifs : le paramètre d'interaction coulombienne intra-site U , le paramètre d'interaction coulombienne inter-site V et le paramètre d'échange J (équation 6.8). Les résultats sont présentés tableau 6.7. L'intégrale d'échange J est calculée à partir des fonctions d'onde ψ et doit donc être positive avec des valeurs typiques inférieures à 1 eV. Les courbes représentant les niveaux d'énergie les plus bas pour les lacunes d'anion et de cation sont présentées à la figure 6.6.

$$\begin{aligned}
U &= \int \frac{\psi_i^2(\mathbf{r}_1)\psi_i^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
V &= \int \frac{\psi_i^2(\mathbf{r}_1)\psi_j^2(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
J &= \int \frac{\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
&(i \neq j).
\end{aligned} \tag{6.8}$$

| Etat | Spin | Dég. | Fonction d'onde |
|-------|------|------|--|
| A_1 | 0 | 1 | $ v\bar{v}\rangle = v(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_2)$ |
| T_2 | 0 | 3 | $ v\bar{x}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(v(\mathbf{r}_1)t_x(\mathbf{r}_2) + v(\mathbf{r}_2)t_x(\mathbf{r}_1))$ $ v\bar{y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(v(\mathbf{r}_1)t_y(\mathbf{r}_2) + v(\mathbf{r}_2)t_y(\mathbf{r}_1))$ $ v\bar{z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(v(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2) + v(\mathbf{r}_2)t_z(\mathbf{r}_1))$ |
| A_1 | 0 | 1 | $ x\bar{x} + y\bar{y} + z\bar{z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(t_x(\mathbf{r}_1)t_x(\mathbf{r}_2) + t_y(\mathbf{r}_1)t_y(\mathbf{r}_2) + t_z(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2))$ |
| E | 0 | 2 | $ x\bar{x} - y\bar{y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_x(\mathbf{r}_1)t_x(\mathbf{r}_2) - t_y(\mathbf{r}_1)t_y(\mathbf{r}_2))$ $ 2z\bar{z} - x\bar{x} - y\bar{y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2t_z(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2) - t_x(\mathbf{r}_1)t_x(\mathbf{r}_2) - t_y(\mathbf{r}_1)t_y(\mathbf{r}_2))$ |
| T_2 | 0 | 3 | $ x\bar{y}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_x(\mathbf{r}_1)t_y(\mathbf{r}_2) + t_x(\mathbf{r}_2)t_y(\mathbf{r}_1))$ $ x\bar{z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_x(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2) + t_x(\mathbf{r}_2)t_z(\mathbf{r}_1))$ $ y\bar{z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_y(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2) + t_y(\mathbf{r}_2)t_z(\mathbf{r}_1))$ |
| T_2 | 1 | 3 | $ vx\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(v(\mathbf{r}_1)t_x(\mathbf{r}_2) - v(\mathbf{r}_2)t_x(\mathbf{r}_1))$ $ vy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(v(\mathbf{r}_1)t_y(\mathbf{r}_2) - v(\mathbf{r}_2)t_y(\mathbf{r}_1))$ $ vz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(v(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2) - v(\mathbf{r}_2)t_z(\mathbf{r}_1))$ |
| T_2 | 1 | 3 | $ xy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_x(\mathbf{r}_1)t_y(\mathbf{r}_2) - t_x(\mathbf{r}_2)t_y(\mathbf{r}_1))$ $ xz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_x(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2) - t_x(\mathbf{r}_2)t_z(\mathbf{r}_1))$ $ yz\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(t_y(\mathbf{r}_1)t_z(\mathbf{r}_2) - t_y(\mathbf{r}_2)t_z(\mathbf{r}_1))$ |

TAB. 6.6 – Description des fonctions d'onde à deux particules.

6.4 Conclusion de l'étude

6.4.1 Stabilité de l'état magnétique dans la série II-VI

Grâce aux calculs *ab initio*, on a montré que l'état magnétique de spin total $S_T = 1$ est plus stable d'environ 70 meV par rapport à la solution non-magnétique pour la lacune de Zn dans ZnO et que cette différence d'énergie diminue dans la série des SC II-VI. Cette diminution est accrue par la relaxation. Ainsi, les états magnétique et non-magnétique sont quasi-dégénérés pour

| Config. | Spin | Etat | Dég. | Fonct. d'onde | Terme diag. |
|------------|------|-------|------|--|--|
| $v\bar{v}$ | 0 | A_1 | 1 | $v\bar{v}$ | $2\Delta + \frac{1}{4}U + \frac{3}{4}V + \frac{3}{2}J$ |
| $t\bar{t}$ | 0 | A_1 | 1 | $x\bar{x} + y\bar{y} + z\bar{z}$ | $\frac{3}{4}U + \frac{1}{4}V + \frac{3}{2}J$ |
| $t\bar{t}$ | 0 | E | 2 | $x\bar{x} - y\bar{y}$ $2z\bar{z} - x\bar{x} - y\bar{y}$ | $V + J$ |
| $v\bar{t}$ | 0 | T_2 | 3 | $v\bar{x}, v\bar{y}, v\bar{z}$ | $\Delta + \frac{1}{2}U + \frac{1}{2}V$ |
| $t\bar{t}$ | 0 | T_2 | 3 | $x\bar{y}, x\bar{z}, y\bar{z}$ | $\frac{1}{2}U + \frac{1}{2}V - J$ |
| vt | 1 | T_2 | 3 | vx, vy, vz | $\Delta + V - J$ |
| tt | 1 | T_2 | 3 | xy, xz, yz | $V - J$ |

TAB. 6.7 – Classification des états à deux particules.

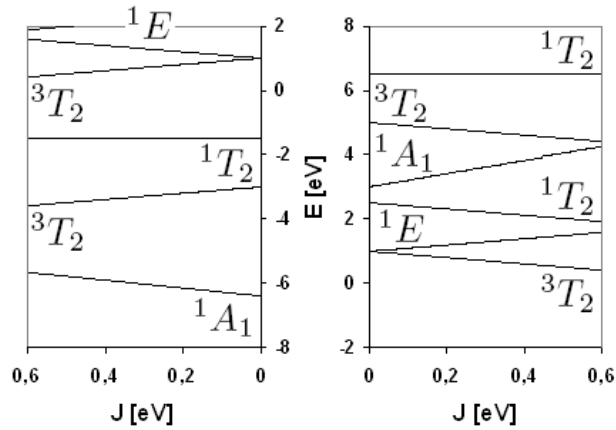


FIG. 6.6 – Etats de plus basse énergie en fonction de l'intégrale d'échange J pour la lacune d'anion (à gauche) et la lacune de cation (à droite). Les autres paramètres sont fixés à des valeurs réalistes : $\Delta = 4$ eV (à droite) ou -4 eV (à gauche), $U = 4$ eV, $V = 1$ eV.

la lacune de Zn dans ZnA ($A = S, Se, Te$). La lacune d'anion quant à elle a un état fondamental non-magnétique.

Les calculs analytiques permettent de préciser ce résultat. On a démontré la possibilité d'obtenir un état magnétique stable pour une lacune de cation isolée dans les SC II-VI alors que l'état singulet de spin nul est plus stable pour la lacune d'anion isolée.

En ce qui concerne les lacunes d'anion, une étude expérimentale de monocristaux de ZnO par photoluminescence et résonance magnétique détectée optiquement (ODMR) a identifié l'état singulet fondamental ($S = 0$) et l'état triplet premier excité ($S = 1$) des lacunes d'oxygène avec une différence d'énergie de 2.45 eV en accord qualitatif avec notre modèle analytique [131]. En effet, la différence d'énergie entre l'état $1A_1$ de plus basse énergie et l'état $3T_2$ déterminé

avec les paramètres réalistes du modèle (figure 6.6) varie entre 3.50 et 2.25 eV pour $0 < J < 0.6$ eV.

Dans le cas de la lacune de cation, les deux états les plus bas en énergie sont les états triplet 3T_2 et singulet 1E . La différence d'énergie entre ces deux états augmente linéairement en fonction de J . L'état triplet est donc stable pour les valeurs de $J > 0$. Cet état devient quasi-dégénéré avec l'état non-magnétique 1E lorsque $J \rightarrow 0$. Cela permet d'expliquer la tendance chimique. En effet, lorsque l'on suit la série ZnO à ZnTe, la constante de réseau augmente et donc l'intégrale d'échange diminue. De plus, lorsqu'on passe de ZnO à ZnTe, l'ionicité diminue comme le montre la différence d'électronégativité qui diminue de 1.1 eV pour ZnO à 0.1 eV pour ZnTe. Ainsi pour les composés plus covalents comme ZnTe, l'effet d'écrantage est plus important donnant lieu à une diminution de l'intégrale d'échange J . Cet effet est moindre pour le composé ZnO qui est le plus ionique des SC II-VI. On conclut donc que seules les lacunes de Zn dans ZnO fournissent un état magnétique stable avec un spin total $S_T = 1$ en accord avec les spectres RPE [109]. Cette conclusion peut être étendue à tous les II-VI si on considère l'ionicité puisque la différence d'électronégativité est de 1.1 eV pour ZnO alors qu'elle est inférieure à 1 eV pour les autres II-VI (tableau A.1.2).

L'état 3T_2 de plus basse énergie de la lacune de cation est triplement dégénéré. Cet état occupé par 2 trous est partiellement rempli. L'environnement cubique de la lacune de cation va donc être soumis à la distorsion de Jahn-Teller qui implique une descente en symétrie soit de type trigonale ou tétraédrique pour diminuer l'énergie du système. Cette déformation donne lieu à une levée de dégénérescence de l'état triplet de la lacune. Cette distorsion est prise en compte automatiquement dans le calcul wurtzite mais peut apparaître spontanément dans la structure zinc blende. Néanmoins, la distorsion induite par l'effet Jahn-Teller est plus faible que la relaxation des plus proches voisins déterminée dans notre étude [130] ce qui a un effet négligeable et ne modifie donc pas nos conclusions.

6.4.2 Lacunes de Zn dans ZnO : vers une nouvelle classe de DMS ferromagnétiques ?

Enfin nous allons discuter la possibilité d'obtenir une nouvelle classe de DMS basée sur un ferromagnétisme induit par les lacunes de Zn dans ZnO. La procédure de validation consiste en quatre étapes [119] :

- i. Est-ce que l'état stable de l'impureté isolée porte un moment magnétique ?
- ii. Quelle est la portée d_{max} de l'interaction d'échange entre deux impuretés magnétiques ?
- iii. Etant donné d_{max} , quelle est la concentration x_{per} pour obtenir la percolation des moments magnétiques ?
- iv. Est-ce que cette concentration peut être obtenue sous des conditions thermodynamiques réalistes ?

Nous avons répondu à la première question. L'état magnétique stable de la lacune neutre de Zn dans ZnO est un état triplet de spin $S_T = 1$. La question de l'échange entre deux lacunes de Zn reste ouverte. Si on considère que la portée de l'interaction d'échange est identique à celle de CaO [119], jusqu'aux quatrièmes voisins, on obtient une concentration de percolation $x_{per} \equiv 1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Cette concentration semble très difficile à obtenir dans les conditions d'équilibre [104, 119]. Des concentrations de lacunes de Zn de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} ont été atteintes avec des conditions de croissance adaptées [116] sans spécifier leur état de charge. De toutes façons la présence de lacune isolée portant un spin $S_T = 1$ sans interaction longue portée peut donner lieu à des effets magnéto-optiques intéressants.

Des lacunes peuvent aussi être introduites par irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons haute-énergie. Avec cette technique, des concentrations de lacunes de Zn de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} ont été atteintes [116, 117] sans spécifier l'état de charge. Une telle technique crée cependant d'autres défauts qui vont altérer les propriétés de conduction du semi-conducteur. Des recuits pourraient réduire ces effets [124]. Il manque à ce jour une étude plus précise qui allierait introduction de défauts intrinsèques, étude de leur évolution en fonction de la température avec mesure de la concentration et caractérisation magnétique des lacunes neutres.

Conclusion

Cette thèse a permis l'étude de la structure électronique et des propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) de type II-VI. La tendance chimique des différents couplages d'échange a été déterminée pour les composés ZnB^{VI} ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) dopés Co et Mn. Les propriétés magnétiques des lacunes isolées d'anion et de cation ont été étudiées.

La présentation de la spintronique au chapitre 1 souligne les principaux enjeux physiques à surmonter pour manipuler les spins électroniques dans des applications innovantes à base de semi-conducteurs. Les DMS sont proposés pour l'injection de courant spin-polarisé dans les semi-conducteurs. Les méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle densité sont décrites au chapitre 2. Tout d'abord, nous exposons la LSDA (approximation de la densité locale polarisée en spin) qui utilise le potentiel d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène pour décrire l'énergie du système étudié. Cette fonctionnelle est insuffisante pour décrire l'état fondamental des composés à électrons fortement corrélés tels que les DMS dopés par des métaux de transition. La LSDA+ U , qui se distingue de la LSDA par une correction de type Hubbard pour les électrons des couches $3d$, est suggérée pour décrire l'état fondamental de ces composés. Les DMS de type II-VI ont été introduits au chapitre 3. Après la description des semi-conducteurs hôtes, on s'est focalisé sur les couplages d'échange $d-d$ entre impuretés magnétiques et $sp-d$ entre ions magnétiques et porteurs de charge.

Le chapitre 4 présente l'étude *ab initio* des DMS de type II-VI à base de Co et Mn. Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur l'échange $d-d$ entre deux ions magnétiques premiers voisins dans les composés ZnO:Co et ZnO:Mn de type wurtzite. La LSDA conduit à une compétition entre interactions ferromagnétique et antiferromagnétique dans le ZnO:Co pour les deux constantes d'échange entre premiers voisins à considérer dans les structures wurtzites. La LSDA surestime en valeur absolue les constantes d'échange dans ZnO:Mn . Ceci indique la nécessité de prendre en compte la corrélation forte des électrons $3d$ des métaux de transition. Grâce à la LSDA+ U , nous obtenons des couplages d'échange antiferromagnétiques dans ZnO:Co et ZnO:Mn en accord avec l'expérience. La tendance chimique de l'échange $d-d$ dans les composés II-VI de type zinc blende est correctement décrite par la LSDA+ U . On montre ensuite qu'un mécanisme de type "ring-exchange" est la seule cause pouvant expliquer la large différence d'énergie entre les deux types d'échange dans les structures wurt-

zites. L'effet du dopage sur l'échange entre premiers voisins a aussi été déterminé et les températures de Curie obtenues sont de l'ordre de 100 K inférieures à la température ambiante. Les couplages d'échange $sp-d$ dans les composés II-VI de type zinc blende ont été étudiés. La LSDA+ U fournit des résultats en accord avec l'expérience lorsque l'approximation du champ moyen est applicable. On montre enfin l'existence d'un état localisé séparé de la bande de valence pour les composés à base de ZnO qui sont dans la limite du couplage fort.

Le chapitre 5 donne tout d'abord une description analytique des différents couplages d'échange. On montre que la formule du superéchange dérivée pour les composés II-VI à base de Mn reste valable pour les DMS à base de Co. Les résultats obtenus sur les composés II-VI à base de zinc soulignent l'insuffisance du modèle conventionnel de l'échange $d-d$ dans ZnO:Co et ZnO:Mn. Un modèle analytique sur le réseau de Bethe dans le formalisme des fonctions de Green est enfin dérivé pour décrire l'apparition d'un état localisé. On montre qu'il existe un paramètre d'hybridation entre la couche $3d$ des métaux de transition et la bande de valence V_{pd} critique au-delà duquel un état localisé commence à se former. Ce modèle est ensuite utilisé pour calculer V_{pd} d'après les résultats LSDA+ U . Ainsi, on démontre la présence d'un état lié situé au dessus du maximum de la bande de valence ZnO:Mn due à l'hybridation V_{pd} forte dans ce composé.

Au chapitre 6, les propriétés magnétiques des lacunes neutres d'anions et de cations dans les semi-conducteurs II-VI sont étudiées par une combinaison de calculs *ab initio* et de calculs analytiques basés sur la théorie des groupes. Un modèle de cluster moléculaire premiers voisins d'une lacune isolée dans le semi-conducteur hôte a été développé pour expliquer la tendance chimique obtenue par les calculs *ab initio*. On montre que la lacune neutre de zinc dans ZnO porte un spin $S = 1$ en accord avec l'expérience. Pour les autres composés II-VI ZnA ($A = S, Se, Te$) moins ioniques cet état triplet est quasi-dégénéré avec un état singulet de spin nul. La lacune neutre d'anion est quant à elle non-magnétique.

Finalement il convient de présenter un aperçu des perspectives qu'ouvre cette thèse. Tout d'abord, l'effet du désordre sur les propriétés d'échange peut être étudié par l'approximation du potentiel cohérent (CPA) par exemple. Une étude préliminaire du ZnO:Co dans cette approximation a montré que cet effet était négligeable avec des valeurs d'échange $d-d$ proches de celles obtenues dans cette thèse. L'étude de l'échange entre voisins plus lointains peut aussi être intéressante en vue d'une comparaison avec les mesures de marches d'aimantation du composé ZnO:Co. Cette étude n'a pas été réalisée ici du fait de l'erreur des calculs qui est du même ordre de grandeur que les couplages d'échange second voisin. La dépendance en concentration des constantes d'échange $sp-d$ doit permettre d'obtenir des valeurs plus précises. La détermination des constantes d'échange $sp-d$ dans les composés wurtzites doit aussi être menée et on s'attend à obtenir deux valeurs différentes pour $N\beta$ lorsqu'on considère le splitting supplémentaire dû à la déformation trigonale propre aux structures wurtzites.

La théorie conventionnelle du superéchange dans les DMS doit être revisitée. Une méthode plus précise, englobant le couplage fort et le couplage faible,

comme le modèle analytique sur le réseau de Bethe développé ici, peut résoudre ce problème. Basé sur cette théorie, le mécanisme de ring-exchange doit être développé pour expliquer la différence entre les deux types d'échange entre premiers voisins dans les composés wurtzites.

En ce qui concerne les lacunes de cation, un modèle analytique du ferromagnétisme induit par les lacunes de zinc dans ZnO peut spécifier les propriétés thermodynamiques (température de Curie...) et donner les conditions optimales pour obtenir un ferromagnétisme à température ambiante. Des calculs *ab initio*, peuvent permettre de calculer la valeur de l'échange entre lacunes de zinc et estimer la température de Curie par une méthode analogue à celle utilisée ici dans le cas des DMS de type II-VI dopés p.

Du point de vue expérimental, la tendance chimique de l'échange *sp-d* que nous avons déterminée est à vérifier. La présence d'un état localisé dans les DMS à base de ZnO reste à prouver. Si nos estimations de température de Curie s'avèrent être confirmées, les prédictions de ferromagnétisme à température ambiante dans ZnMnO dopés p semble être remises en cause.

Annexe A

Données expérimentales

A.1 : Données basiques

A.1.1 : Constantes de réseau expérimentales

| Compound | ZB | | W | | | |
|----------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| | a | Ref. | a | c | u | Réf. |
| ZnO | - | - | 3.2427 | 5.1948 | 0.3826 | [134] |
| ZnS | 5.410 | [132] | 3.8230 | 6.2429 | 0.375 | [135] |
| ZnSe | 5.668 | [132] | 4.003 | 6.540 | 0.375 | [136] |
| ZnTe | 6.101 | [133] | - | - | - | - |

A.1.2 : Electronégativité dans l'échelle de Pauling

| Atom | Zn | Cd | Hg | O | S | Se | Te |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| E [eV] | 1.6 | 1.7 | 1.9 | 3.5 | 2.5 | 2.4 | 2.1 |

A.1.3 : Valeurs des masses effectives dans les SC II-VI

| Compound | m_e/m_0 | m_{hh}/m_0 | m_{lh}/m_0 |
|----------|-----------|--------------|--------------|
| ZnO | 0.24 | 2.27 | 0.79 |
| ZnS | 0.28 | 1.76 | 0.23 |
| ZnSe | 0.17 | 1.44 | 0.149 |
| ZnTe | 0.15 | 1.27 | 0.154 |

Pour les électrons e de la bande de conduction, les trous lourds hh et les trous légers lh de la bande de valence, Réf. [137].

A.2 : Valeurs expérimentales des couplages d'échange $d-d$

A.2.1 : DMS de type $A^{II}MnB^{VI}$

| Comp. | Str. | Ech. | Conc. | J [K] | J [meV] | Meth. | Ref. |
|--------|------|------|--------------|--------------------------|-----------------|-------|-------|
| ZnMnO | W | SC | ≤ 0.030 | -18.2^\dagger | -1.57 | MST | [138] |
| | | | | -24.3 ± 0.5 | -2.09 | | |
| ZnMnS | ZB | - | - | -16.4 ± 0.5 | -1.41 | MST | [139] |
| | ZB | - | - | $-16.9 \pm 0.6^\ddagger$ | -1.46 | MST | [140] |
| | ZB | - | - | -16.1 ± 0.2 | -1.39 | INS | [141] |
| ZnMnSe | ZB | SC | 0.033 | -12.2 ± 0.3 | -1.05 | MST | [142] |
| | ZB | - | - | -13.1 ± 0.3 | -1.13 | MST | [143] |
| | ZB | SC | 0.05 | -12.6 | -1.1 | MST | [144] |
| | ZB | - | - | -12.3 ± 0.2 | -1.06 | INS | [141] |
| ZnMnTe | ZB | SC | 0.05 | -8.8 ± 0.1 | -0.75 | MST | [145] |
| | ZB | - | - | -9.0 ± 0.2 | -0.78 | MST | [140] |
| | ZB | SC | ≤ 0.040 | -9.0 ± 0.2 | -0.78 | MST | [142] |
| | ZB | SC | 0.031 | -8.79 ± 0.14 | -0.76 | INS | [146] |
| | ZB | - | - | -9.35 ± 0.05 | -0.81 | INS | [147] |
| CdMnS | - | - | - | -10.3 ± 0.2 | -0.89 | MST | [150] |
| CdMnSe | W | - | 0.05 | -7.7 ± 0.3 | -0.66 | MST | [150] |
| | W | SC | 0.049 | -7.6 ± 0.2 | -0.66 | MST | [142] |
| CdMnTe | W | SC | 0.0235 | -7.55 ± 0.01 | -0.65 | MST | [151] |
| | ZB | SC | 0.047 | -6.1 ± 0.2 | -0.53 | MST | [144] |
| | ZB | SC | 0.047 | -6.2 ± 0.2 | -0.53 | MST | [142] |
| ZB | SC | 0.03 | -6.1 | -0.52 | MST | [150] | |
| HgMnS | - | - | - | - | - | - | - |
| HgMnSe | ZB | SC | ≤ 0.18 | -10.9 | 0.94 ± 0.06 | SM | [152] |
| HgMnTe | ZB | - | 0.30 | -8.85 ± 0.05 | -0.76 | SM | [153] |
| | ZB | PC | ≤ 0.35 | -7.15 ± 0.25 | -0.62 | SM | [154] |

[†] deux valeurs les plus importantes correspondant aux 2 premiers voisins de la structure wurtzite.

[‡] déduit d'une seule marche d'aimantation.

A.2.2 : DMS de type $A^{II}CoB^{VI}$

| Comp. | Str. | Ech. | Conc. | J [K] | J [meV] | Meth. | Ref. |
|--------|------|------|--------------|---------------------------|------------------|-------|-------|
| ZnCoO | W | - | - | -33 | -2.84 | MS | [155] |
| | W | - | - | -23.2^\dagger -8.1 | -2.0 -0.7 | INS | [164] |
| ZnCoS | ZB | PC | ≤ 0.06 | -47.5 ± 0.6 | -4.09 | INS | [156] |
| | ZB | SC | ≤ 0.145 | -47 ± 6 | -4.0 | SMS | [157] |
| ZnCoSe | ZB | SC | ≤ 0.048 | -54 ± 8 | -4.6 | SMS | [157] |
| | ZB | SC | ≤ 0.05 | -49.5 | -4.26 | SH | [158] |
| ZnCoTe | ZB | - | - | -49.5 ± 1.0 | -4.26 | INS | [147] |
| | ZB | - | - | -38.0 ± 2.0 | -3.27 | INS | [147] |
| CdCoS | - | - | - | -30.6 ± 1.7 | -2.6 | MST | [159] |
| | - | - | 0.024 | -30.3 ± 1.5 | -2.61 | MST | [160] |
| CdCoSe | - | - | - | -31 ± 2 | -2.7 | MST | [159] |
| CdCoTe | - | - | - | - | - | - | - |
| HgCoS | ZB | - | ≤ 0.044 | -31 ± 4 | -2.7 | MS | [161] |
| HgCoSe | - | - | - | - | - | - | - |
| HgCoTe | - | - | - | - | - | - | - |

† deux valeurs les plus importantes correspondant aux 2 premiers voisins de la structure wurtzite.

A.2.3 : Couplages d'échange entre voisins plus distants

| Comp. | J_1 | J_2 | J_3 | J_4 | Ref. |
|--------|---------------|----------------------------------|----------------|---------------|-------|
| ZnMnO | -18.2 (-1.57) | -0.543 (-0.05) † | | | [148] |
| | -24.3 (-2.09) | -0.080 (-0.01) ‡ | | | |
| ZnMnS | -16.9 (-1.47) | -0.27 (-0.02) | -0.04 (-0.003) | -0.41 (-0.03) | [149] |
| ZnMnSe | -12.2 (-1.05) | -0.16 (-0.01) | -0.07 (-0.006) | -0.43 (-0.04) | [149] |
| ZnMnTe | -9 (-0.77) | -0.2 (-0.02) | -0.16 (-0.01) | -0.51 (-0.04) | [149] |
| ZnCoTe | -38 (-0.77) | -5.7 (-0.02) | -2.7 (-0.01) | -0.51 (-0.04) | [162] |

† voisin plus distant situé à la distance $r = c$.

‡ 1 des 2 type de voisins plus distants avec un nombre de coordination $z_n = 12$.

Valeurs expérimentales des couplages d'échange J_i entre Mn i ème voisins pour les composés $ZnMnB^{VI}$ ($i = 4$).

A.2.4 : DMS de type $A^{II}TMB^{VI}$ wurtzite

| Comp. | J_{in} [K] | J_{out} [K] | ΔJ [K] | Meth. | Ref. |
|--------|------------------------|---------------|----------------|-------|-------|
| ZnMnO | -24.3 (-2.1) | -18.2 (-1.6) | 6.1 (0.5) | MST | [148] |
| ZnCoO | -23.2 (-2.0) | -8.1 (-0.7) | 15.1 (1.3) | INS | [164] |
| CdMnSe | $J_{eff}=-7.48$ (-0.6) | | 1.15 (0.1) | MST | [163] |

Valeurs expérimentales des couplages d'échange J_{in} et J_{out} entre les deux types de premiers voisins dans le plan et hors du plan, la moyenne $J_{eff} = \frac{1}{2}(J_{in} + J_{out})$ et de la différence $\Delta J = J_{out} - J_{in}$ pour les composés $A^{II}TMB^{VI}$ de type wurtzite (TM=Co,Mn). Les valeurs entre parenthèses sont en meV.

A.3 : Valeurs expérimentales des couplages d'échange $sp-d$

A.3.1 : DMS de type $A^{II}CrB^{VI}$

| Comp. | Str. | Conc. | $N(\alpha-\beta)$ [eV] | $N\alpha$ [eV] | $N\beta$ [eV] | Meth. | Ref. |
|--------|------|--------|------------------------|----------------|---------------|-------|-------|
| ZnCrO | - | - | - | - | - | - | - |
| ZnCrS | ZB | <0.007 | -0.37 ± 0.1 | - | +0.62 | MR | [165] |
| ZnCrSe | ZB | <0.007 | -0.65 ± 0.1 | - | +0.95 | MR | [165] |
| ZnCrTe | ZB | <0.007 | -3.4 ± 1.2 | - | +4.25 | MR | [165] |

A.3.2 : DMS de type $A^{II}MnB^{VI}$

| Comp. | Str. | Conc. | $N(\alpha-\beta)$ [eV] | $N\alpha$ [eV] | $N\beta$ [eV] | Meth. | Ref. |
|--------|------|-------|------------------------|----------------|---------------|-------|-------|
| ZnMnO | W | <0.13 | - | - | -2.7 | PES | [166] |
| | W | - | - | - | 0.1 | - | [167] |
| ZnMnS | - | - | - | - | - | - | - |
| ZnMnSe | - | - | - | 0.26 | -1.31 | - | [169] |
| ZnMnTe | - | - | - | 0.18 | -1.05 | - | [168] |

A.3.3 : DMS de type $A^{II}FeB^{VI}$

| Comp. | Str. | Conc. | $N(\alpha-\beta)$ [eV] | $N\alpha$ [eV] | $N\beta$ [eV] | Meth. | Ref. |
|--------|------|--------|------------------------|-----------------|------------------|-------|-------|
| ZnFeO | - | - | - | - | - | - | - |
| ZnFeS | - | - | - | - | - | - | - |
| ZnFeSe | ZB | <0.06 | - | 0.25 ± 0.03 | -1.76 ± 0.09 | MR | [170] |
| ZnFeTe | ZB | <0.005 | 2.1 ± 0.4 | - | - | PMR | [176] |

A.3.4 : DMS de type $A^{II}CoB^{VI}$

| Comp. | Str. | Conc. | $N(\alpha-\beta)$ [eV] | $N\alpha$ [eV] | $N\beta$ [eV] | Meth. | Ref. |
|--------|------|-------|------------------------|-----------------|------------------|-------|-------|
| ZnCoO | W | <0.5 | 0.8 | - | -0.6 or 1 (†) | MOS | [172] |
| | W | - | - | - | -3.4 | XAS | [173] |
| ZnCoS | - | - | - | - | - | - | - |
| ZnCoSe | - | - | - | - | -2.2 | - | [174] |
| ZnCoTe | ZB | <0.01 | - | 0.31 ± 0.03 | -3.03 ± 0.15 | MOS | [177] |

(†) suivant le choix du signe du splitting des bandes de valence.

| Notations : | |
|--------------------|---|
| Comp. : | Composé |
| Strut. : | Structure |
| Ech. : | Echantillon |
| Conc. : | Concentration |
| Meth. : | Méthode |
| Réf. : | Référence |
| ZB : | Zinc Blende |
| W : | Wurtzite |
| MST : | Méthode des marches d'aimantation |
| INS : | Diffusion inélastique de neutrons |
| (S)MS : | Susceptibilité magnétique (statique) |
| SH : | Chaleur spécifique |
| PES : | Photoémission |
| CI : | Calcul d'interaction de configurations |
| MOS : | Spectroscopie magnéto-optique |
| (P)MR : | Magnéto-rélectance (polarisée) |
| Conversion : | 1 eV = 11605 K 1 H = 27.21138 eV |

Annexe B

Valeurs numériques de l'étude *ab initio*

B.1 : Couplages d'échange $d-d$

B.1.1 : $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$

| Supercellule | U [eV] | ΔE [meV/Mn] | J [meV] | $M_s^{AF}(\text{Mn})$ | $M_s^{FM}(\text{Mn})$ |
|-------------------------------------|----------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ | 0 | 180.70 | -6.02 | 4.49 | 4.61 |
| | 2 | 136.97 | -4.56 | 4.63 | 4.71 |
| | 4 | 89.78 | -2.99 | 4.77 | 4.81 |
| | 6 | 65.28 | -2.18 | 4.87 | 4.88 |
| | 8 | 53.30 | -1.78 | 4.93 | 4.94 |
| $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{S}_8$ | 0 | 162.35 | -5.41 | 4.35 | 4.50 |
| | 2 | 113.66 | -3.79 | 4.52 | 4.60 |
| | 4 | 66.28 | -2.21 | 4.71 | 4.75 |
| | 6 | 41.77 | -1.39 | 4.83 | 4.85 |
| | 8 | 27.43 | -0.91 | 4.92 | 4.93 |
| $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Se}_8$ | 0 | 97.63 | -3.25 | 4.53 | 4.66 |
| | 2 | 65.13 | -2.17 | 4.65 | 4.73 |
| | 4 | 35.59 | -1.19 | 4.79 | 4.84 |
| | 6 | 20.98 | -0.70 | 4.89 | 4.91 |
| | 8 | 13.03 | -0.43 | 4.95 | 4.97 |
| $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ | 0 | 68.85 | -2.29 | 4.54 | 4.66 |
| | 2 | 43.02 | -1.43 | 4.66 | 4.74 |
| | 4 | 19.46 | -0.65 | 4.81 | 4.86 |
| | 6 | 7.54 | -0.25 | 4.92 | 4.94 |
| | 8 | 1.06 | -0.04 | 4.99 | 5.0 |

Couplages d'échange entre premiers voisins J calculés avec les supercellules $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$. On utilise la LSDA ($U = 0$) et la LSDA+ U ($F^0 = U \neq 0$ pour le calcul des supercellules). On donne aussi la différence d'énergie et les moments magnétiques obtenus.

B.1.1 : $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$

| Supercellule | U [eV] | ΔE [meV/Co] | J [meV] | $M_s^{AF}(\text{Co})$ | $M_s^{FM}(\text{Mn})$ |
|-------------------------------------|----------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ | 0 | 16.7 | -1.39 | 2.48 | 2.59 |
| | 2 | 47.92 | -4.00 | 2.61 | 2.67 |
| | 4 | 31.33 | -2.61 | 2.73 | 2.75 |
| | 6 | 20.48 | -1.73 | 2.80 | 2.82 |
| | 8 | 13.45 | -1.10 | 2.86 | 2.87 |
| $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{S}_8$ | 0 | 87.12 | -7.26 | 2.21 | 2.38 |
| | 2 | 78.60 | -6.55 | 2.43 | 2.51 |
| | 4 | 49.60 | -4.13 | 2.62 | 2.66 |
| | 6 | 32.07 | -2.67 | 2.75 | 2.77 |
| | 8 | 21.19 | -1.77 | 2.84 | 2.85 |
| $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{Se}_8$ | 0 | 75.10 | -6.26 | 2.28 | 2.42 |
| | 2 | 63.68 | -5.31 | 2.46 | 2.54 |
| | 4 | 40.36 | -3.36 | 2.61 | 2.65 |
| | 6 | 24.67 | -2.06 | 2.72 | 2.75 |
| | 8 | 13.90 | -1.16 | 2.81 | 2.84 |
| $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ | 0 | 83.24 | -6.94 | 2.21 | 2.35 |
| | 2 | 64.33 | -5.36 | 2.41 | 2.49 |
| | 4 | 39.79 | -3.32 | 2.57 | 2.62 |
| | 6 | 22.53 | -1.88 | 2.71 | 2.74 |
| | 8 | 10.30 | -0.86 | 2.82 | 2.84 |

Couplages d'échange entre premiers voisins J calculés avec les supercellules $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$. On utilise la LSDA ($U = 0$) et la LSDA+ U ($F^0 = U \neq 0$ pour le calcul des supercellules). On donne aussi la différence d'énergie et les moments magnétiques obtenus.

B.1.3 : $\text{TM}_2\text{Zn}_{14}\text{B}_{16}^{\text{VI}}$

| Supercellule | U [eV] | ΔE [meV/TM] | J [meV] | $M_s^{AF}(\text{TM})$ | $M_s^{FM}(\text{TM})$ |
|---|----------|---------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Mn}_2\text{Zn}_{14}\text{S}_{16}$ | 0 | 163.61 | -5.45 | 4.40 | 4.48 |
| | 6 | 41.57 | -1.39 | 4.84 | 4.85 |
| $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{S}_{16}$ | 0 | 94.74 | -7.89 | 2.27 | 2.36 |
| | 4 | 52.35 | -4.36 | 2.63 | 2.65 |
| $\text{Mn}_2\text{Zn}_{14}\text{Te}_{16}$ | 0 | 69.38 | -2.31 | 4.58 | 4.63 |
| | 6 | 19.37 | -0.65 | 4.83 | 4.85 |

Couplages d'échange entre premiers voisins J calculés avec les supercellules $\text{TM}_2\text{Zn}_{14}\text{B}_{16}^{\text{VI}}$. On utilise la LSDA ($U = 0$) et la LSDA+ U ($F^0 = U \neq 0$ pour le calcul des supercellules). On donne aussi la différence d'énergie et les moments magnétiques obtenus.

B.2 : Etude du dopage de type p : approximation VCA + LSDA+U

B.2.1 : Mn₂Zn₆Te₈ (U = 4 eV)

| | | | | | | |
|--|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Z(Te) | 52.0 | 51.9 | 51.8 | 51.7 | 51.6 | 51.5 |
| p [cm ⁻³] | 0 | 4.4×10^{20} | 8.8×10^{20} | 1.3×10^{21} | 1.8×10^{21} | 2.2×10^{21} |
| $M_{\text{Mn}}^{\text{AFM}}$ [μ_B] | 4.81 | 4.80 | 4.78 | 4.70 | 4.73 | 4.67 |
| $M_{\text{Mn}}^{\text{FM}}$ [μ_B] | 4.86 | 4.81 | 4.76 | 4.73 | 4.70 | 4.70 |
| M_{T}^{FM} [μ_B] | 10.0 | 9.20 | 8.47 | 8.07 | 7.81 | 7.64 |
| J_{NN} [meV] | -0.6 | 1.7 | 2.3 | 2.5 | 2.8 | 3.1 |
| T_c [K] | -12,18 | 34,52 | 46,71 | 50,77 | 56,86 | 62,96 |

B.2.1 : Mn₂Zn₆O₈ (U = 6 eV)

| | | | | | | |
|--|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Z(O) | 8.0 | 7.9 | 7.8 | 7.7 | 7.6 | 7.5 |
| p [cm ⁻³] | 0 | 1.1×10^{21} | 2.1×10^{21} | 3.2×10^{21} | 4.2×10^{21} | 5.3×10^{21} |
| $M_{\text{Mn}}^{\text{AFM}}$ [μ_B] | 4.87 | 4.70 | 4.54 | 4.34 | 4.31 | 4.29 |
| $M_{\text{Mn}}^{\text{FM}}$ [μ_B] | 4.88 | 4.74 | 4.61 | 4.51 | 4.44 | 4.37 |
| M_{T}^{FM} [μ_B] | 10.0 | 9.20 | 8.40 | 7.60 | 6.80 | 6.00 |
| J_{NN} [meV] | -2.2 | 1.5 | 3.8 | 5.5 | 6.2 | 6.6 |
| T_c [K] | -44,68 | 30,46 | 77,17 | 111,70 | 125,91 | 134,04 |

B.2.1 : Co₂Zn₆O₈ (U = 6 eV)

| | | | | | | |
|--|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Z(O) | 8.0 | 7.9 | 7.8 | 7.7 | 7.6 | 7.5 |
| p [cm ⁻³] | 0 | 1.1×10^{21} | 2.1×10^{21} | 3.2×10^{21} | 4.2×10^{21} | 5.3×10^{21} |
| $M_{\text{Co}}^{\text{AFM}}$ [μ_B] | 2.80 | 2.77 | 2.76 | 2.74 | 2.70 | 2.66 |
| $M_{\text{Co}}^{\text{FM}}$ [μ_B] | 2.82 | 2.77 | 2.72 | 2.67 | 2.62 | 2.56 |
| M_{T}^{FM} [μ_B] | 6.00 | 5.20 | 4.40 | 3.60 | 2.80 | 2.00 |
| J_{NN} [meV] | -1.7 | 3.5 | 5.7 | 6.6 | 7.5 | 8.02 |
| T_c [K] | -14,80 | 30,46 | 49,61 | 57,44 | 65,28 | 69,80 |

Résultats de l'approximation VCA + LSDA+U pour les supercellules Mn₂Zn₆Te₈ (U=4 eV), Mn₂Zn₆O₈ et Co₂Zn₆O₈ (U=6 eV). La température de Curie T_c est calculée avec une concentration d'ions magnétiques de 5%.

B.3 : Couplages d'échange $sp-d$

B.3.1 : $\text{MnZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$

| Supercellule | U [eV] | $N\alpha$ [eV] | $N\beta$ [eV] | $N(\alpha - \beta)$ [eV] | M [μ_{B}] |
|----------------------------|----------|----------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| MnZn_3O_4 | 0 | 0.440 | -3.904 (0.83) | 4.344 | 4.99 |
| | 2 | 0.429 | -3.340 (1.010) | 3.769 | 5.00 |
| | 4 | 0.400 | -2.504 (1.4) | 2.904 | 5.00 |
| | 6 | 0.384 | -1.814 | 2.198 | 5.00 |
| | 8 | 0.368 | -1.355 | 1.723 | 5.00 |
| MnZn_3S_4 | 0 | 0.180 | -2.798 | 2.978 | 4.48 |
| | 2 | 0.156 | -2.358 | 2.514 | 4.59 |
| | 4 | 0.126 | -1.776 | 1.902 | 4.74 |
| | 6 | 0.106 | -1.388 | 1.494 | 4.85 |
| | 8 | 0.088 | -1.126 | 1.214 | 4.93 |
| MnZn_3Se_4 | 0 | 0.316 | -2.430 | 2.746 | 4.64 |
| | 2 | 0.302 | -1.984 | 2.286 | 4.72 |
| | 4 | 0.288 | -1.460 | 1.748 | 4.83 |
| | 6 | 0.278 | -1.146 | 1.424 | 4.91 |
| | 8 | 0.272 | -0.940 | 1.212 | 4.97 |
| MnZn_3Te_4 | 0 | 0.248 | -1.988 | 2.236 | 4.64 |
| | 2 | 0.238 | -1.634 | 1.872 | 4.73 |
| | 4 | 0.228 | -1.222 | 1.450 | 4.85 |
| | 6 | 0.224 | -0.966 | 1.190 | 4.94 |
| | 8 | 0.220 | -0.796 | 1.016 | 5.00 |

Résultats des couplages d'échange $sp-d$ entre un électron de la bande de conduction (un trou de la bande de valence) et l'impureté magnétique $N\alpha$ ($N\beta$) dans l'approximation du champ moyen pour les supercellules $\text{MnZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$, ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

B.3.2 : $\text{CoZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$

| Supercellule | U [eV] | $N\alpha$ [eV] | $N\beta$ [eV] | $N(\alpha - \beta)$ [eV] | M [μ_{B}] |
|----------------------------|----------|----------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| CoZn_3O_4 | 0 | 0.408 | -3.864 (1.645) | 4.272 | 3.00 |
| | 2 | 0.389 | -3.296 (2.507) | 3.685 | 3.00 |
| | 4 | 0.363 | -2.357 | 2.720 | 3.00 |
| | 6 | 0.344 | -1.824 | 2.168 | 3.00 |
| | 8 | 0.328 | -1.485 | 1.813 | 3.00 |
| CoZn_3S_4 | 0 | 0.308 | -4.718 | 5.026 | 2.37 |
| | 2 | 0.256 | -3.562 | 3.818 | 2.50 |
| | 4 | 0.206 | -2.644 | 2.850 | 2.65 |
| | 6 | 0.168 | -2.056 | 2.224 | 2.77 |
| | 8 | 0.144 | -1.668 | 1.812 | 2.85 |
| CoZn_3Se_4 | 0 | 0.376 | -4.304 | 4.680 | 2.42 |
| | 2 | 0.348 | -3.256 | 3.604 | 2.53 |
| | 4 | 0.326 | -2.500 | 2.826 | 2.64 |
| | 6 | 0.306 | -1.980 | 2.286 | 2.75 |
| | 8 | 0.294 | -1.616 | 1.910 | 2.83 |
| CoZn_3Te_4 | 0 | 0.318 | -4.248 | 4.566 | 2.36 |
| | 2 | 0.296 | -3.154 | 3.450 | 2.48 |
| | 4 | 0.278 | -2.436 | 2.714 | 2.61 |
| | 6 | 0.266 | -1.916 | 2.182 | 2.73 |
| | 8 | 0.260 | -1.524 | 1.784 | 2.83 |

Résultats des couplages d'échange $sp-d$ entre un électron de la bande de conduction (un trou de la bande de valence) et l'impureté magnétique $N\alpha$ ($N\beta$) dans l'approximation du champ moyen pour les supercellules $\text{CoZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$, ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

B.3.3 : Limite du couplage fort

| U [eV] | MnZn ₃ O ₄ | | CoZn ₃ O ₄ | |
|----------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|
| | ΔE_1^v | ΔE_2^v | ΔE_1^v | ΔE_2^v |
| 0 | -2.44 | 0.52 | -1.45 | 0.62 |
| 2 | -2.09 | 0.63 | -1.24 | 0.94 |
| 4 | -1.57 | 0.88 | -0.88 | - |
| 6 | -1.13 | - | -0.68 | - |
| 8 | -0.85 | - | -0.56 | - |

| U [eV] | MnZn ₃₁ O ₃₂ | | CoZn ₃₁ O ₃₂ | |
|----------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
| | ΔE_1^v | ΔE_2^v | ΔE_1^v | ΔE_2^v |
| 0 | -1.44 | 0.054 | -0.5 | 0.11 |
| 2 | -1.26 | 0.052 | -0.22 | 0.16 |
| 4 | -0.66 | 0.052 | -0.055 | - |
| 6 | -0.28 | 0.052 | -0.055 | - |
| 8 | -0.16 | - | -0.05 | - |

Splitting en spin des bandes de valence pour les supercellules TMZn₃O₄ et TMZn₃₁O₃₂ correspondant à la limite du couplage fort. On utilise la notation $\Delta E_1^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^{BS}$ et $\Delta E_2^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^v$.

Bibliographie

- [1] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, B. J. van Wees, Phys. Rev. B **62**, R4790 (2000).
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001).
- [3] K. C. Ku, S. J. Potashnik, R. F. Wang, S. H. Chun, P. Schiffer, N. Samarth, M. J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Appl. Phys. Lett. **82**, 2302 (2003).
- [4] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, Nature **402**, 790 (1999).
- [5] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, A. Petrou, Phys. Rev. B **62**, 8180 (2000)
- [6] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136** 864 (1964).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [9] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [10] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983).
- [11] *Mécanique quantique*, Hermann, C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, TOME II, p. 1025 (2000).
- [12] *Mécanique quantique*, DUNOD, A. Messiah, TOME 2, Appendice C p. 908 (1995).
- [13] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).
- [14] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [15] B. R. Judd, Operator technics in atomic spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1963).
- [16] M. T. Czyzik and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
- [17] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [18] K. Koepf and H. Eschrig, Phys. Rev. B **59**, 1743 (1999).
- [19] H. Dreysé (Ed.) : Workshop 1998, LNP 535, pp. 191-246, 1999. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999).

- [20] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 648 (1991).
- [21] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **63**, 75205 (2001).
- [22] G. L. Bir, G. E. Pikus, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*, Wiley, (1974) and Y. M. Galperin, *Introduction to Modern Solid State Physics*, p 451.
- [23] M. Arciszweska, M. Nawrocki, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 309 (1986).
- [24] T. Mizokawa, A. Fujimuri, *Phys. Rev. B* **48**, 14150 (1993).
- [25] N. Bloembergen, T. J. Rowland, *Phys. Rev.* **97**, 1697 (1955).
- [26] S.-S. Yu, V.-C. Lee, *Phys. Rev. B* **52**, 4647 (1995).
- [27] T. M. Rusin, *Phys. Rev. B* **53**, 12577 (1996).
- [28] I. Dzyaloshinsky, *Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
- [29] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [30] T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, and K. Koepernik, *Phys. Rev. B* **73**, 134418 (2006).
- [31] L. Ley, R. A. Pollak, F. F. Mcfeely, S. P. Kowalczyk, D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).
- [32] H.J. Lee, S.-Y. Jeong, C. R. Cho and C. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4020 (2002).
- [33] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, C. Simon and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3490 (2003).
- [34] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, and G.A. Gehring, *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003).
- [35] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Physica E* **10**, 251 (2001).
- [36] G. Lawes, A. S. Risbud, A. P. Ramirez and R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **71**, 045201 (2005).
- [37] P. Sati, R. Hayn, R. Kuzian, S. Regnier, S. Schäfer, A. Stepanov, C. Morhain, C. Deparès, M. Laügt, M. Goiran and Z. Golacki, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017203 (2006).
- [38] P. Sati, C. Deparis, C. Morhain, S. Schäfer, A. Stepanov, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 137204 (2007).
- [39] S.W. Yoon, S.-B. Cho, S.C. We, S. Yoon, B.W. Suh, H.K. Song, and Y.J. Shin, *Journal of Applied Physics* **93**, 7879 (2003).
- [40] X. Gratens, V. Bindilatti, N.F. Oliveira, Y. Shapira, S. Foner, Z. Golacki, and T.E. Haas, *Phys. Rev. B* **69**, 125209 (2004).
- [41] Y. Zheng, J.C. Boulliard, D. Demaille, Y. Bernard, and J.F. Pétroff, *J. Cryst. Growth* **274**, 156 (2005).
- [42] M.H.F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A.R.Raju, C. Rout, and U.V. Waghmare, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187204 (2005).
- [43] L.G. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 256401 (2003).

- [44] M.G. Wardle, J.P. Goss, and P.R. Briddon, *Phys. Rev. B* **72**, 155108 (2005).
- [45] C. H. Park and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127204 (2005).
- [46] E.C. Lee and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **69**, 085205 (2004).
- [47] L. M. Sandratskii, *Phys. Rev. B* **68**, 224432 (2003).
- [48] N.A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **69**, 125 201 (2004).
- [49] H. Eschrig, K. Koepf, and I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* **176**, 482 (2003).
- [50] T. Estle and M. De Wit, *Bull. Am. Phys. Soc.* **6**, 445 (1961).
- [51] N. Jedrecy, H.J. von Bardeleben, Y. Zheng, and J.-L. Cantin, *Phys. Rev. B* **69**, 041308(R) (2004).
- [52] J. Schneider and S. R. Sircar, *Z. Naturforschg.* **17a**, 570 (1962).
- [53] S. C. Wi, J.-S. Kang, J. H. Kim, S.-B. Cho, B. J. Kim, S. Yoon, B. J. Suh, S. W. Han, K. H. Kim, K. J. Kim, B. S. Kim, H. J. Song, H. J. Shin, J. H. Shim and B. I. Min, *cond-mat*, 0307524 (2003).
- [54] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1418 (1985).
- [55] A. Filippetti and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **67**, 125109 (2003).
- [56] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzik and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [57] X. M. Cheng and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **93**, 7876 (2003).
- [58] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- [59] M. A. García, M. L. Ruiz-González, A. Quesada, J. L. Costa-Kramer, J. F. Fernández, S. J. Khatib, A. Wennberg, A. C. Caballero, M. S. Martín-González, M. Villegas, F. Briones, J. M. González-Calbet and A. Hernandez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217206 (2005).
- [60] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206 (2004).
- [61] R. Weidemann, H.-E. Gumlich, M. Kupsch and H.-U. Middelman, *Phys. Rev. B* **45**, 1172 (1992).
- [62] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, M. T. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5425 (1998).
- [63] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, A. E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **37**, 4137 (1988).
- [64] B. E. Larson, H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* **39**, 1747 (1989).
- [65] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [66] W. A. Harrison, *Solid State Table, Electronic structure and the properties of solids*, Dover Edition, pp 552-553 (1989).
- [67] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, M. Kawasaki, *Phys. Rev. B* **65**, 085209 (2002).

- [68] T. Mizokawa, A. Fujimori, Phys. Rev. B **56**, 6669 (1997).
- [69] M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, Phys. Rev. B **72**, 201201 (2005).
- [70] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira Jr., Y. Shapira, S. Foner, Z. Golacki, T. E. Haas, Phys. Rev. B **69**, 125209 (2004).
- [71] Y. Shapira, V. Bindilatti, Appl. Phys.Rev. **92**, 8 (2002).
- [72] Y. Shapira, S. Foner, D. Heiman, P. A. Wolff, C. R. McIntyre, Solid State Commun. **71**, 355 (1989).
- [73] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, J. K. Furdyna, Journal of Applied Physics **61**, 3587 (1987).
- [74] S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. B **39**, 11793 (1989).
- [75] T. Yasuhira, K. Uchida, Y. H. Matsuda, N. Miura, A. Twardowski, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, T3436 (1999).
- [76] Y. Shapira, N. F. Oliveira Jr., Phys. Rev. B **35**, 6888 (1987).
- [77] J. P. Lascaray, A. Bruno, M. Nawrocki, J. M. Broto, J. C. Ousset, S. Askenazy, R. Triboulet, Phys. Rev. B **35**, 6860 (1987).
- [78] L. M. Corliss, J. M. Hastings, S. M. Shapiro, Y. Shapira, P. Becla, Phys. Rev. B **33**, 608 (1986).
- [79] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, J. K. Furdyna, P.Klosowski, Journal of Applied Physics **67**, 5096 (1990).
- [80] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, S. Foner, Z. Golacki, T. E. Haas, Phys. Rev. B **69**, 125209 (2004).
- [81] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, M. T. Liu, Phys. Rev. Lett. **80**, 5425 (1998).
- [82] S.W. Yoon, S.-B. Cho, S.C. We, S. Yoon, B.W. Suh, H.K. Song, and Y.J. Shin, Journal of Applied Physics **93**, 7879 (2003).
- [83] T. M. Giebultowicz, P. Klosowski, J. J. Rhyne, T. J. Udovic, J. K. Furdyna, W. Giriat, Phys. Rev. B **41**, 504 (1990).
- [84] A. Lewicki, A. I. Schindler, J. K. Furdyna, W. Giriat, Phys. Rev. B **40**, 2379 (1989).
- [85] H. J. M. Swagten, A. Twardowski, P. J. T. Eggenkamp, W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. B **46**, 188 (1992).
- [86] R. Bouzerar, G. Bouzerar, T. Ziman, Phys. Rev. B **73**, 024411 (2006).
- [87] C. H. Patterson, Phys. Rev. B. **74**, 144432 (2006).
- [88] P. Gopal and N.A. Spaldin, Phys. Rev. B **74**, 094418 (2006).
- [89] D. Iusan, B. Sanyal, O. Eriksson, Phys. Rev. B. **74**, 235208 (2006).
- [90] Y. Wensheng, Z. Sun, Q. Liu, Z. Li, Z. Pan, J. Wang, S. Wei, D. Wang, Y. Zhou, X. Zhang, Appl. Phys. Lett. **91**, 062113 (2007).

- [91] E.-J. Kan, L.-F. Yuan, J. Yang, *Journ. Appl. Phys.* **102**, 033915 (2007).
- [92] E.-J. Kan, L.-F. Yuan, J. Yang, *Journ. Appl. Phys.* **102**, 033915 (2007).
- [93] R. E. Behringer, *J. Chem. Physics* **29**, 537 (1958).
- [94] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, *Phys. Rev. B.* **63**, 85201 (2001).
- [95] B. à la Guillaume, D. Scalbert, T. Dietl, *Phys. Rev. B.* **46**, 9853 (1992).
- [96] T. Dietl, *Phys. Rev. B.* **77**, 085208 (2008).
- [97] J. Tworzydło, *Phys. Rev. B.* **50**, 14591 (1994).
- [98] Su-Huai Wei, Alex Zunger, *Phys. Rev. B.* **53**, 10457 (1996).
- [99] H. A. Bethe, *Statistical theory of superlattices*, *Proc. Roy. Soc. London Ser A*, **150**, pp. 552-575 (1935).
- [100] C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [101] J. L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, EDP Sciences/CNRS Editions, 1999.
- [102] C. Vallance, *Molecular symmetry, group theory and applications*, lecture notes, Oxford University, <http://physchem.ox.ac.uk/~vallance/pdfs/SymmetryLectureNotes2004.pdf>, 2004.
- [103] F. Rong and G.D. Watkins, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1486 (1987).
- [104] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C.G. Van der Walle, *Phys. Rev. B* **61**, 15019 (2000).
- [105] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein, *Phys. Rev. B* **73**, 205203 (2006).
- [106] Su-Huai Wei, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **66**, 155211 (2002).
- [107] D. B. Laks, C. G. Van de Walle, G. F. Neumark, P. E. Blöchl, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **45**, 10965 (1992).
- [108] W. Yan, Z. Sun, Q. Liu, Z. Li, Z. Pan, J. Wang, S. Wei, D. Wang, YY. Zhou, X. Zhang, *Appl. Phys. Letter* **91**, 062113 (2007).
- [109] D. Galland and A. Herve, *Physics Letters* **33A**, 1 (1970).
- [110] G. D. Watkins, Air Force Research Laboratory, Technical Report N° ARL TR75-0011, unpublished, available from the National Technical Information Service, Clearinghouse, Springfield, VA 22151 (1975).
- [111] Y. Shono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 590 (1979).
- [112] G. D. Watkins, *Bull. Am. Phys. Soc.* **14**, 312 (1969).
- [113] A. L. Taylor, G. Filipovich, G. K. Lindeberg, *Solid State Commun.* **9**, 945 (1971).
- [114] P. Emmanuelsson, P. Omling, B. K. Meyer, M. Wienecke, M. Schenk *Phys. Rev. B* **47**, 15578 (1993).
- [115] F.C. Rong, W.A. Barry, J.F. Donegan, and G.D. Watkins, *Phys. Rev. B* **54**, 7779 (1996).

- [116] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, D. C. Look, Phys. Lett. **91**, 205502 (2003).
- [117] F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, G. C. Farlow, Phys. Rev. B **72**, 85206 (2005)
- [118] I.S. Elfimov, S. Yunoki, and G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **89**, 216403 (2002).
- [119] J. Osorio-Guillén, S. Lany, S.V. Barabash, and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **96**, 107203 (2006).
- [120] G. Bouzerar and T. Ziman, Phys. Rev. Lett. **96**, 207602 (2006).
- [121] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, and J.M.D. Coey, Phys. Rev. Lett. **93**, 177206 (2004).
- [122] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald and J. M. D. Coey, Nature **430**, 630 (2004).
- [123] Nguyen Hoa Hong, J. Sakai, N. Poirot, V. Brizé, Phys. Rev. B **73**, 132404 (2006).
- [124] Z. Q. Chen, S. J. Wang, M. Maekawa, A. Kawasuso, H. Naramoto, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, Phys. Rev. B **75**, 245206 (2007)
- [125] T. Chanier, I. Opahle, M. Sargolzaei, R. Hayn, M. Lannoo, Phys. Rev. Lett. **100**, 026405 (2008).
- [126] L. Muratov, S. Little, Y. Yang, B. R. Cooper, T. H. Myers, J. M. Wills, Phys. Rev. B **64**, 35206 (2001).
- [127] Yia-Chung Chang, R. B. James, J. W. Davenport, Phys. Rev. B **73**, 35211 (2006).
- [128] M. Lannoo and J. Bourgoin, Point defects in semiconductors I, Theoretical Aspects, Springer-Verlag, 1981.
- [129] O. Gunnarson, A.V. Postnikov, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B **40**, 10407 (1989).
- [130] J. Friedel, M. Lannoo, G. Leman, Phys. Rev. **164**, 3 (1967).
- [131] F. H. Leiter, H. R. Alves, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, Phys. Stat. Sol. (b) **256**, No. 1, R4-R5 (2001).
- [132] J. C. Jamieson and H. H. Demarest, J. Phys. Chem. Solids **41**, 963 (1980).
- [133] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., edited by R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle and W. H. Beyer, ((Chemical Rubber, Boca Raton, 1990), pp. E-106 and E-110.
- [134] T.M. Sabine and S. Hogg, Acta Cryst. B **25**, 2254 (1969).
- [135] R. R. Reeber and G. W. Powell, J. Appl. Phys. **38**, 1531 (1967).
- [136] W. M. Yim, E. J. Stoffko,, J. Electrochem. Soc. Solid-State Science Technol. **119**, 381 (1972).

- [137] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 5e Ed., Dunod, (2001), P. Lawaetz, *Phys. Rev. B* **4**, 3460 (1971), G. A. Thomas, V. B. Timofeev, *Optical properties of solids*, Ed. M. Balkanski (1980), T. S. Moss, , G. J. Burrell, B. Ellis, *Semiconductor optoelectronics*, Ed. Butterworth and Co, London, (1973), C. R. Pidgeon, S. H. Groves, *Phys. Rev.* **186**, 824 (1969), W. Ekardt, K. Losch, D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **20**, 3303 (1979) .
- [138] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira Jr., Y. Shapira, S. Foner, Z. Golacki, T. E. Haas, *Phys. Rev. B* **69**, 125209 (2004).
- [139] Y. Shapira, V. Bindilatti, *Appl. Phys.Rev.* **92**, 8 (2002).
- [140] Y. Shapira, S. Foner, D. Heiman, P. A. Wolff, C. R. McIntyre, *Solid State Commun.* **71**, 355 (1989).
- [141] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **61**, 3587 (1987).
- [142] S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Phys. Rev. B* **39**, 11793 (1989).
- [143] T. Yasuhira, K. Uchida, Y. H. Matsuda, N. Miura, A. Twardowski, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, T3436 (1999).
- [144] Y. Shapira, N. F. Oliveira Jr., *Phys. Rev. B* **35**, 6888 (1987).
- [145] J. P. Lascaray, A. Bruno, M. Nawrocki, J. M. Broto, J. C. Ousset, S. Askenazy, R. Triboulet, *Phys. Rev. B* **35**, 6860 (1987).
- [146] L. M. Corliss, J. M. Hastings, S. M. Shapiro, Y. Shapira, P. Becla, *Phys. Rev. B* **33**, 608 (1986).
- [147] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, J. K. Furdyna, P.Klosowski, *Journal of Applied Physics* **67**, 5096 (1990).
- [148] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, S. Foner, Z. Golacki, T. E. Haas, *Phys. Rev. B* **69**, 125209 (2004).
- [149] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Jr., Y. Shapira, M. T. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5425 (1998).
- [150] E. D. Isaacs, D. Heiman, P. Becla, Y. Shapira, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Phys. Rev. B* **38**, 8412 (1988).
- [151] V. Bindilatti, T. Q. Vu, Y. Shapira, C. C. Agosta, E. J. McNiff, Jr., R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Phys. Rev. B* **45**, 5328 (1992).
- [152] J. Spalec, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, Z. Obuszko, *Phys. Rev. B* **33**, 3407 (1986).
- [153] A. Lewicki, J. Spalec, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, *Phys. Rev. B* **37**, 1860 (1988).
- [154] S. Nagata, R. R. Galazka, D. P. Mullin, H. Akbarzadeh, G. D. Khattak, J. K. Furdyna, P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **22**, 3331 (1980).
- [155] S.W. Yoon, S.-B. Cho, S.C. We, S. Yoon, B.W. Suh, H.K. Song, and Y.J. Shin, *Journal of Applied Physics* **93**, 7879 (2003).

- [156] T. M. Giebultowicz, P. Klosowski, J. J. Rhyne, T. J. Udovic, J. K. Furdyna, W. Giriat, Phys. Rev. B **41**, 504 (1990).
- [157] A. Lewicki, A. I. Schindler, J. K. Furdyna, W. Giriat, Phys. Rev. B **40**, 2379 (1989).
- [158] H. J. M. Swagten, A. Twardowski, P. J. T. Eggenkamp, W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. B **46**, 188 (1992).
- [159] S. Foner, D. Heiman, T. Q. Vu, T. Fries, G. H. McCabe, Y. Shapira, M. Demianiuk, Solid State Commun. **95**, 455 (1995).
- [160] M. Dahl, D. Heiman, S. Foner, T. Q. Vu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. B **51**, 17561 (1995).
- [161] K. Dybko, W. Szuszkiewicz, E. Dynowska, F. Palacio, Phys. Rev. B **68**, 092411 (2003).
- [162] T. Q. Vu, V. Bindilatti, Y. Shapira, E. J. McNiff Jr. , C. C. Agosta, J. Papp, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. B **46**, 11617 (1992).
- [163] V. Bindilatti, T. Q. Vu, Y. Shapira, C. C. Agosta, E. J. McNiff Jr. , R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. B **45**, 5328 (1992).
- [164] private communication, 2007.
- [165] W. Mac, A. Twardowski, M. Demianiuk, A. Fujimori, T. Fukumura, M. Kawasaki, Phys. Rev. B **54**, 5528 (1996).
- [166] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, M. Kawasaki, Phys. Rev. B **65**, 085209 (2002).
- [167] E. Przedziecka, E. Kaminska, M. Kiecana, M. Sawicki, L. Kłopotowski, W. Paćkusi, J. Kossut, Solid State Commun. **139**, 541 (2006).
- [168] D. Heiman, Y. Shapira, S. Foner, Solid State Commun. **51**, 603 (1984).
- [169] A. Twardowski, T. Dietl, M. Demianiuk, Solid State Commun. **48**, 845 (1983).
- [170] A. Twardowski, P. Glod, P. Pernambuco-Wise, J. E. Crow and M. Demianiuk, Phys. Rev. B **46**, 7537 (1992).
- [171] W. Mac, M. Herbich, Nguyen The Khoi, A. Twardowski, Y. Shapira, M. Demianiuk, Phys. Rev. B **53**, 9532 (1996).
- [172] W. Paćkusi, D. Ferrand, J. Cibert, C. Deparis, J. A. Gaj, P. Kossacki, C. Morrchain, Phys. Rev. B **76**, 165304 (2007).
- [173] J. Blinowski, P. Kacman, T. Dietl, *Spintronics*, MRS Symposia Proceedings No. 690 (Materials Research Society, Pittsburgh, 2002), p. F6.
- [174] A. Twardowski, H. J. M. Swagten, W. J. M. de Jonge, *II-VI Semiconductor Compounds*, edited by M. Jain (World Scientific, Singapore, 1993), p. 227v and Ref. therein.
- [175] T. Mizokawa, A. Fujimori, Phys. Rev. B **56**, 6669 (1997).
- [176] W. Mac, N. T. Khoi, A. Twardowski, J. A. Gaj, M. Demianiuk, Phys. Rev. Lett. **53**, 674 (1996).
- [177] M. Zielinski, C. Rigaux, A. Lemaître, A. Mycielski and J. Deportes, Phys. Rev. B **53**, 674 (1996).