

# 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  $\psi_B$  de symétrie  $\sigma_g$  :

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

et antiliante  $\psi_{AB}$  de symétrie  $\sigma_u$  :

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

avec  $\varphi_a$  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  $\rho$  :

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

Les nouvelles fonctions  $\varphi_i$  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  $\varphi_i$  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  $\varphi_i$  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  $\varepsilon_{xc}^{HEG}$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante  $\rho$ . 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  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  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  $\varepsilon_d$  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  $\varepsilon_i$  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 :

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



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'ionicté contrairement à  $B$  et  $C$  qui sont usuellement fixés aux valeurs atomiques. On introduit dans l'équation 2.32 l'interaction coulombienne  $V_{mm'm'm'} = U_{mm'}$  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 :

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

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

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  $\sigma$  (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  $\sigma$ ,  $\mathbf{R}_i$  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  $\nu$  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 :

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

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

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  $\rho_{net}$  et  $\rho$  (équation 2.58) n'excède pas 15 %. On définit le poids de l'orbitale  $L$  du site  $\mathbf{S}_j$  dans la bande  $\nu$  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  $\text{ZnB}^{VI}$  ( $B^{VI} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). 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'ionicté 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.

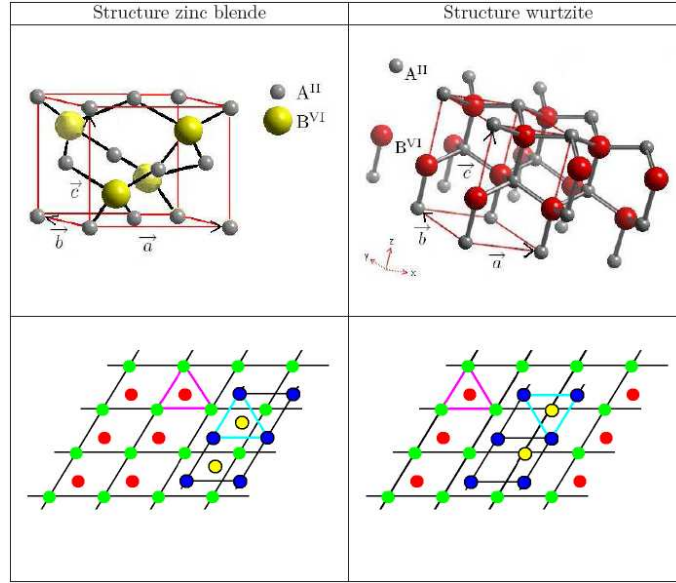


FIG. 3.1 – Mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ . A gauche : empilement des couches ABCA dans la direction  $[1\ 1\ 1]$  correspondant à une structure zinc blende. A droite : empilement des couches ABAB 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  $\text{ZnB}^{\text{VI}}$  ( $\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) inférieures aux valeurs expérimentales  $E_G^{\text{exp}} = 3.3, 3.7, 2.7, 2.4$  eV. Ceci est un défaut bien connu de la LDA [9, 10]. La tendance chimique des valeurs de gaps dans la série  $\text{ZnB}^{\text{VI}}$  ( $\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 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

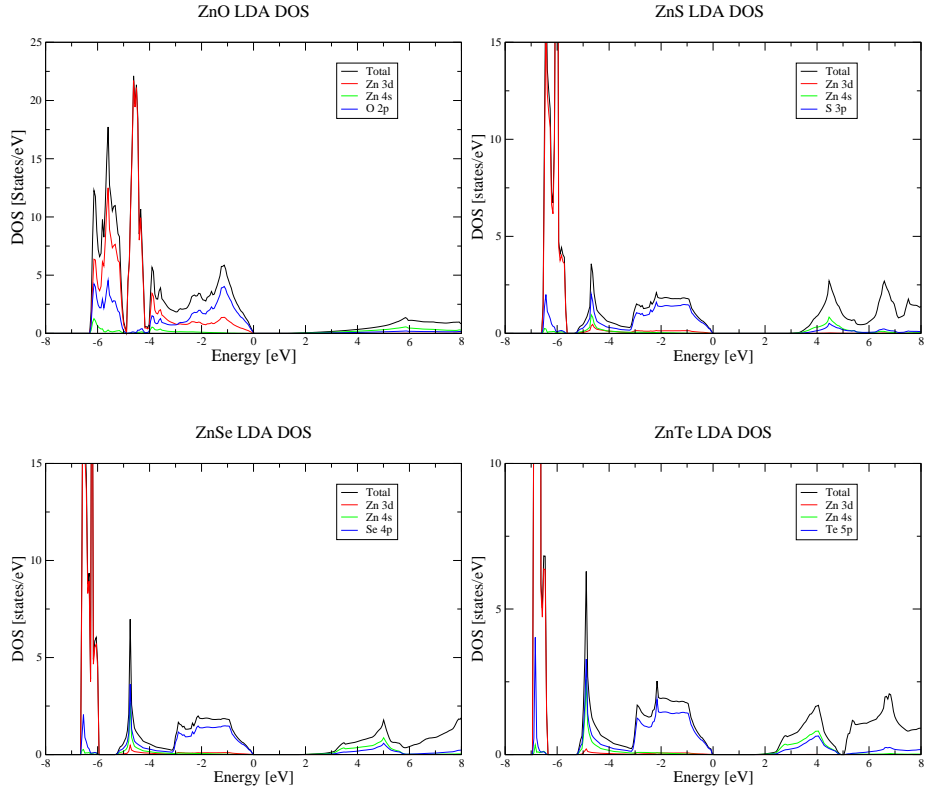


FIG. 3.2 – Diagramme de densité d'états LDA des semi-conducteurs II-VI à base de Zn.

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].



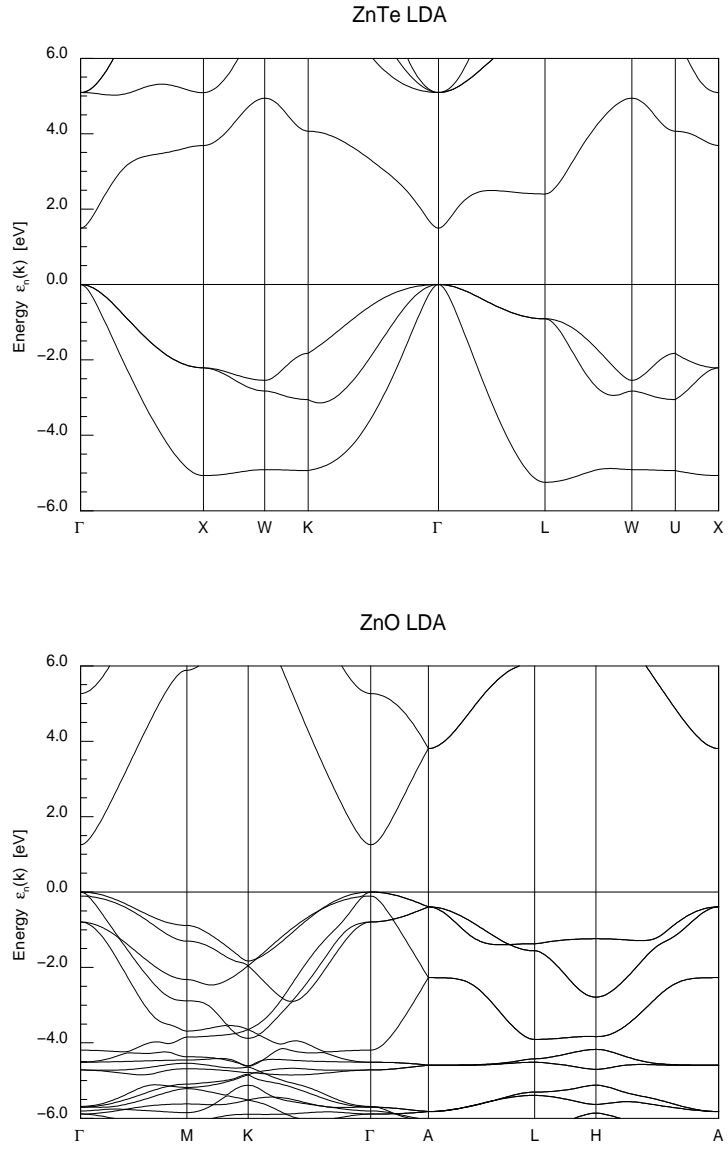


FIG. 3.3 – Diagramme de bande LDA des semi-conducteurs ZnO (wurtzite) et ZnTe (zinc blende).

### 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

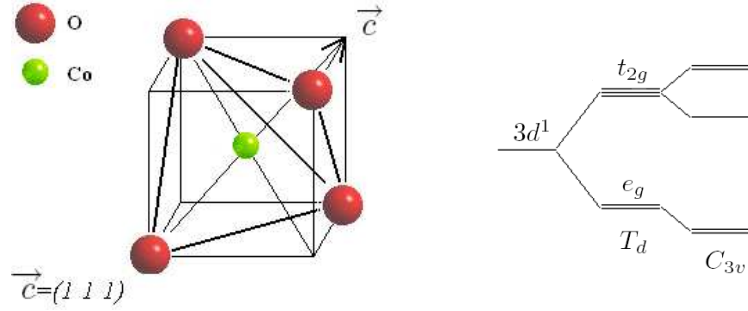


FIG. 3.4 – Environnement tétraédrique d'un ion magnétique isolé formé par 4 anions premiers voisins. Effet du champ cristallin tétraédrique et de la déformation trigonale sur un niveau  $3d$  monoélectronique.

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] :

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

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  $\mu$  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  $\Gamma$  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  $\Gamma$ , 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.

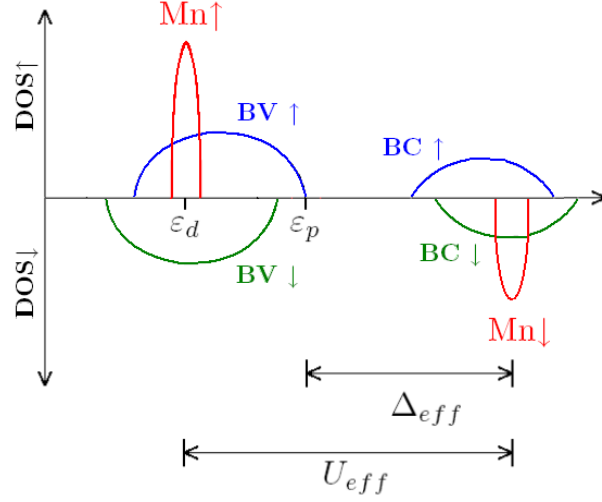


FIG. 3.5 – Représentation schématique de la densité d'états des DMS II-VI à base de Mn pour lesquels l'hybridation entre les niveaux  $3d$  du Mn et les niveaux  $p$  de la bande de valence (BV) est faible ( $V_{pd}$  peut être traité comme une perturbation).  $\varepsilon_p$  et  $\varepsilon_d$  sont les énergies des niveaux  $p$  de l'anion et  $d$  de l'ion métal de transition,  $U_{eff}$  et  $\Delta_{eff}$  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  $A^{II}MnB^{VI}$  ( $A^{II}=Zn, Cd$  et  $B^{VI}=S, Se, Te$ ) [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.