

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

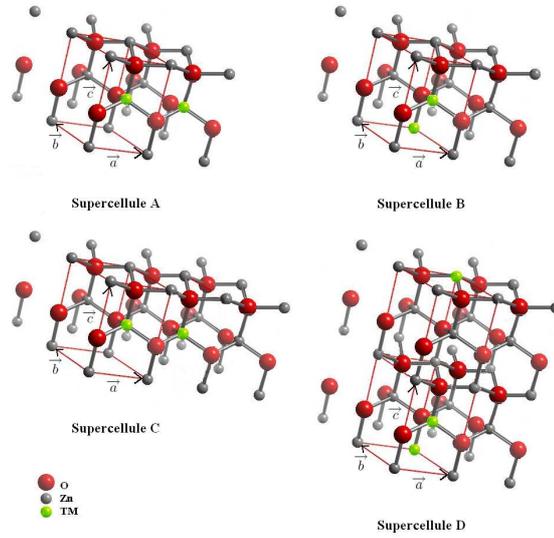


FIG. 4.1 – Supercellules A, B, C et D utilisées dans l'étude (TM=Co,Mn).

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 $J_{in} = (-1.7 \pm$

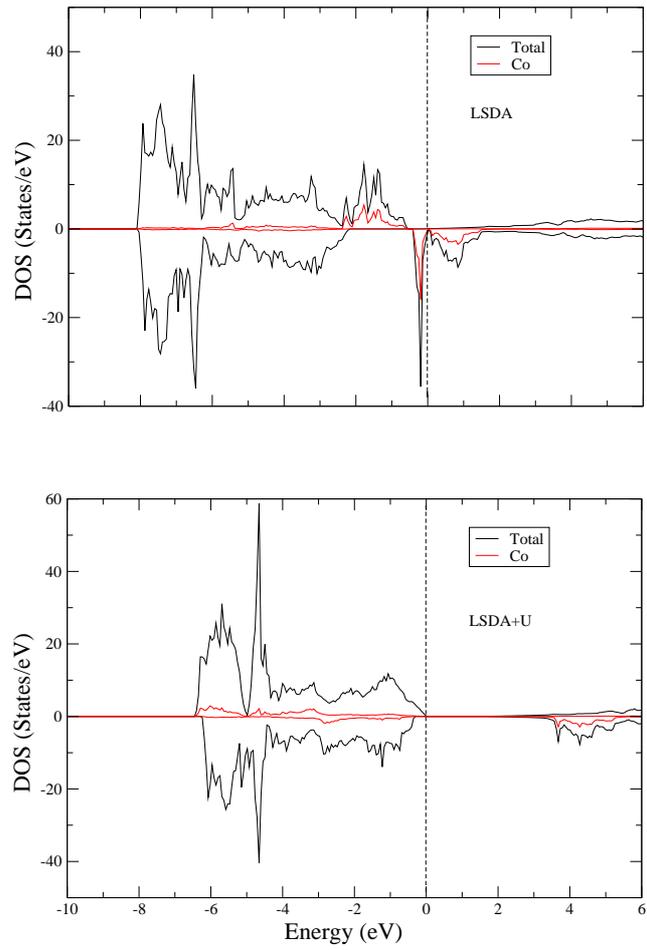


FIG. 4.2 – Diagrammes de densité d'états ferromagnétiques LSDA et LSDA+ U ($U = 6$ eV) de la supercellule A $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$.

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-

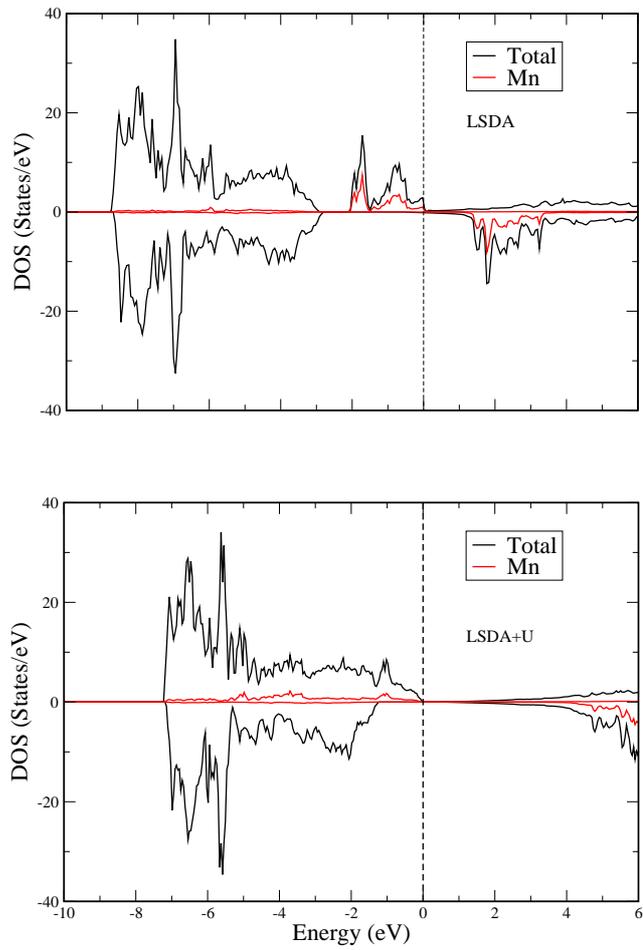


FIG. 4.3 – Diagrammes de densité d'états ferromagnétiques LSDA et LSDA+ U ($U=6$ eV) de la supercellule A Mn₂Zn₆O₈.

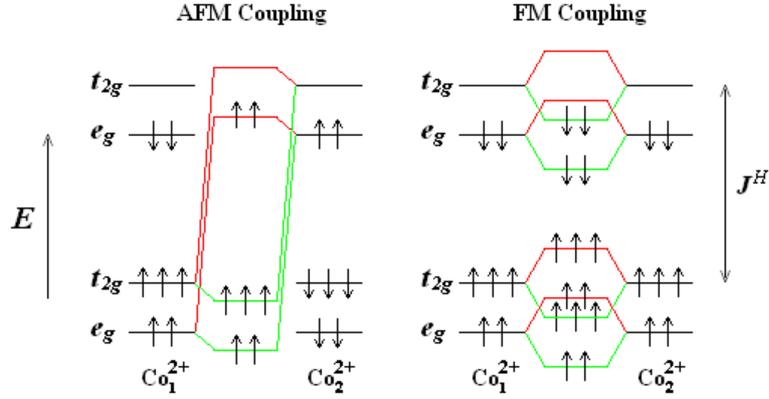


FIG. 4.4 – Représentation schématique de l’hybridation entre les niveaux $3d$ de deux Co premiers voisins couplés ferromagnétiquement (FM) et antiferromagnétiquement (AFM) dans le cas de la LSDA. Les niveaux de spin majoritaire sont plus bas en énergie que les niveaux de spin minoritaire à cause du couplage 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-

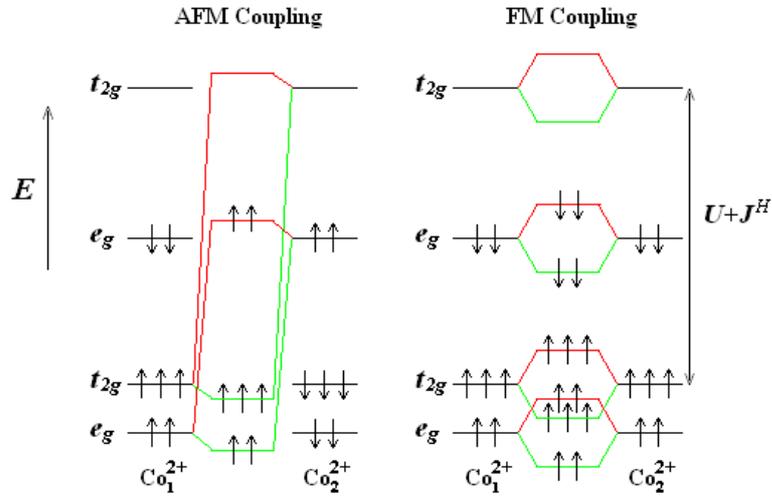


FIG. 4.5 – Représentation schématique de l’hybridation entre les niveaux $3d$ de deux Co premiers voisins couplés ferromagnétiquement (FM) et antiferromagnétiquement (AFM) dans le cas de la LSDA+ U . Les niveaux de spin majoritaire sont plus bas en énergie que les niveaux de spin minoritaire à cause 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.

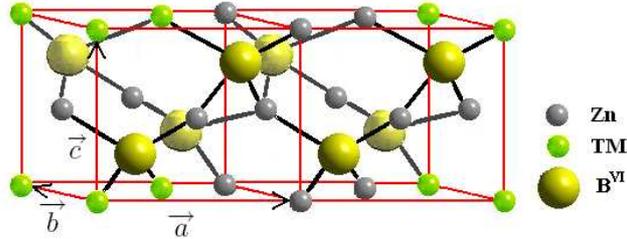


FIG. 4.6 – Supercellule $\text{TM}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$ zinc blende utilisée ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

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*.

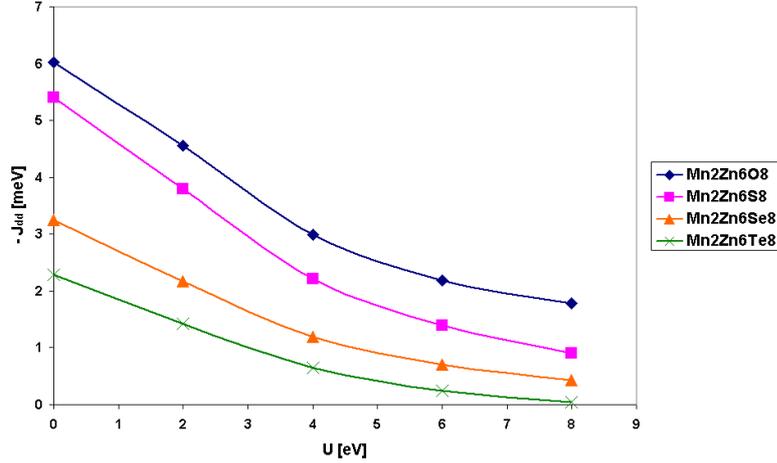


FIG. 4.7 – Courbes d'échange J calculées en fonction de U pour Mn₂Zn₆B₈^{VI} (B^{VI} = O, S, Se, Te).

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).

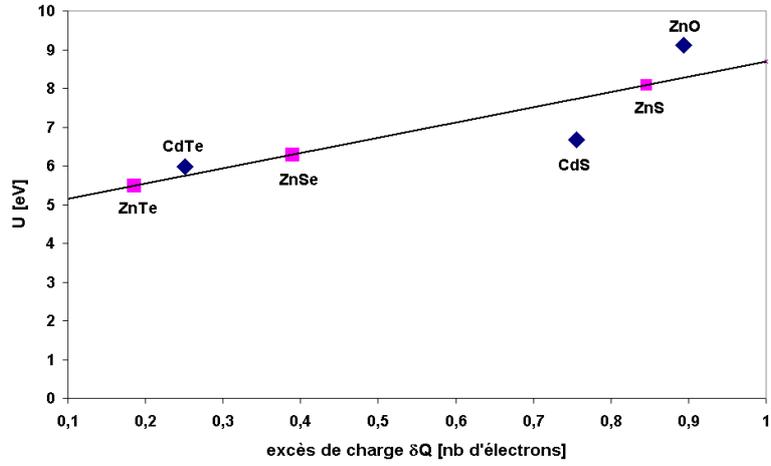


FIG. 4.8 – Paramètre de Coulomb U en fonction de l'excès de charge δQ sur le Mn pour les composés II-VI à base de Mn. On a tracé les valeurs de U (référence [129]) en fonction de δQ calculé par FPLO (losange bleu). Les autres valeurs (carré rose) ont été déterminées par régression linéaire.

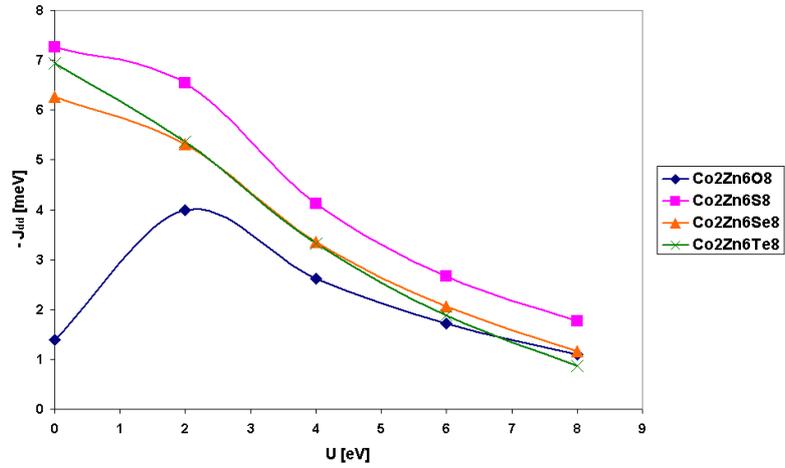


FIG. 4.9 – Courbes d'échange J calculées en fonction de U pour $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{B}_8^{\text{VI}}$ ($\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

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 ZnCoA ($A = S, Se, Te$) 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

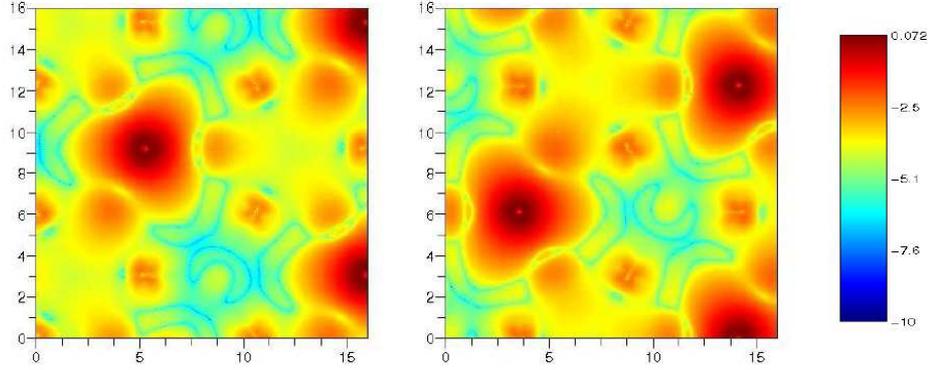


FIG. 4.10 – Logarithme de la densité d'aimantation $\log |M(r)| = \log |d_{\uparrow}(r) - d_{\downarrow}(r)|$ en fonction de la coordonnée dans l'espace réel r dans le plan $z = 0$ (à droite) et le plan $z = c/2$ (à gauche) contenant chacun un des deux ions Co formant la paire hors du plan (supercellule 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 $u = 0.375$.

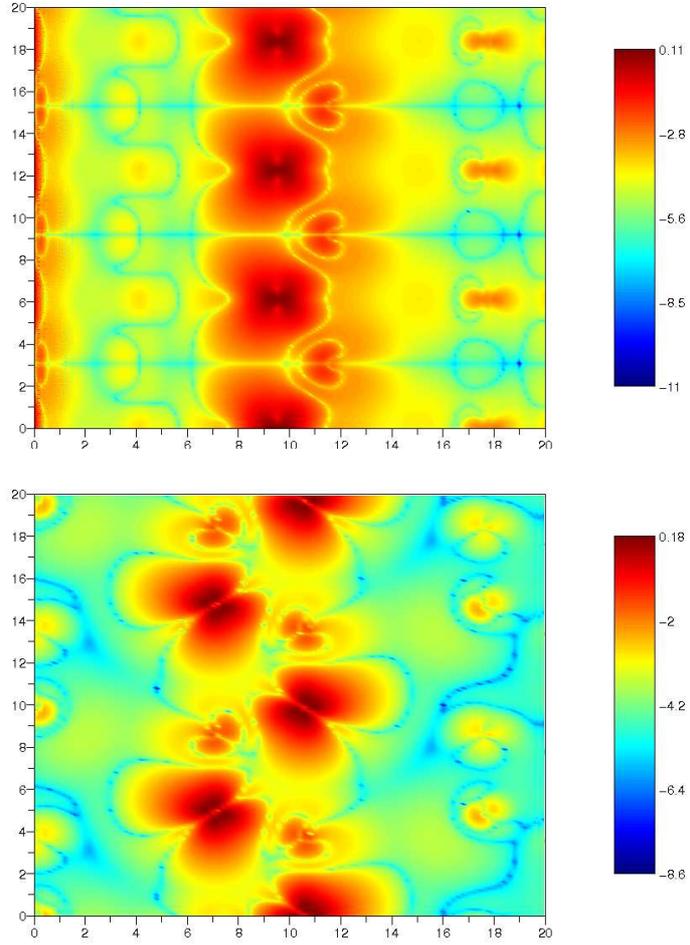


FIG. 4.11 – Logarithme de la densité d’aimantation $\log |M(r)| = \log |d_{\uparrow}(r) - d_{\downarrow}(r)|$ en fonction de la coordonnée dans l’espace réel r . La figure du haut correspond aux plans des ions Co,O,Co participant au superéchange pour la supercellule A (paire dans le plan) avec les paramètres 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 :

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

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 :

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

	$M_{Mn}^{AFM} [\mu_B]$	$M_{Mn}^{FM} [\mu_B]$	$M_T^{FM} [\mu_B]$	$J_{NN} [\text{meV}]$
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).

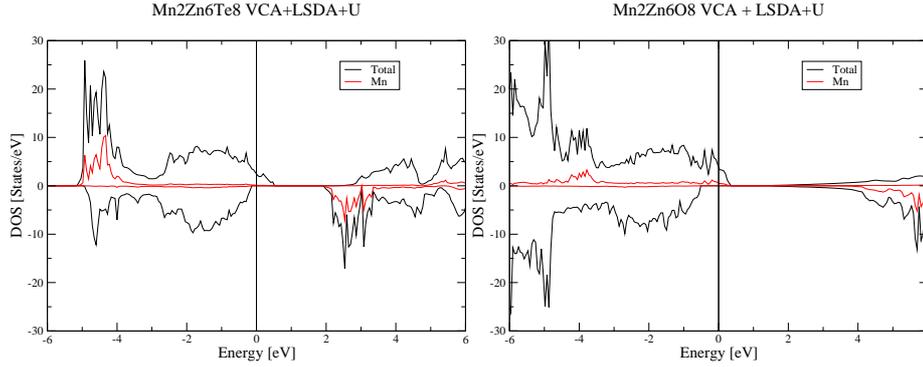


FIG. 4.12 – Diagramme de densité d'états des supercellules $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ ($Z(\text{Te})=51.9$ et $U = 4$ eV) et $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ ($Z(\text{O})=7.9$ et $U = 6$ eV) dans l'approximation VCA + LSDA+ U .

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).

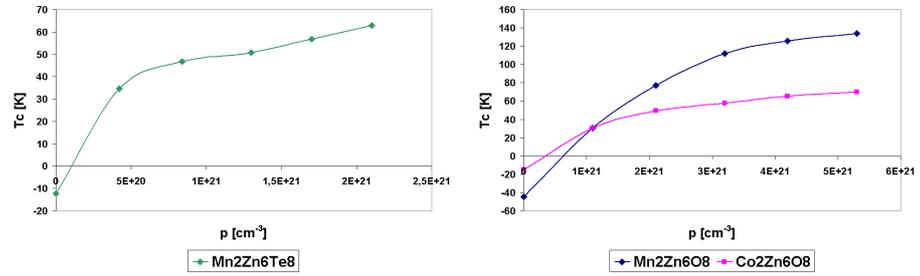


FIG. 4.13 – Température de Curie en fonction de la concentration en trous libres calculée avec l'approximation VCA + LSDA+ U , $U = 4$ eV pour $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{Te}_8$ et $U = 6$ eV pour $\text{TM}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ avec $x = 5\%$ d'ions magnétiques (TM = Co, Mn).

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

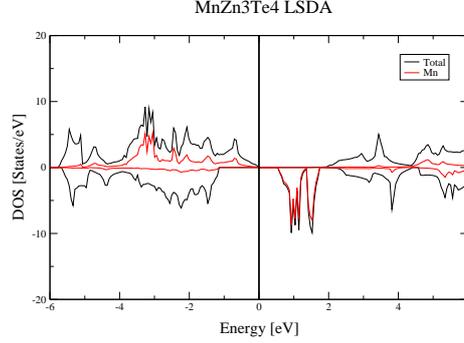


FIG. 4.14 – Diagramme de densité d'états LSDA de la supercellule MnZn_3Te_4 .

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

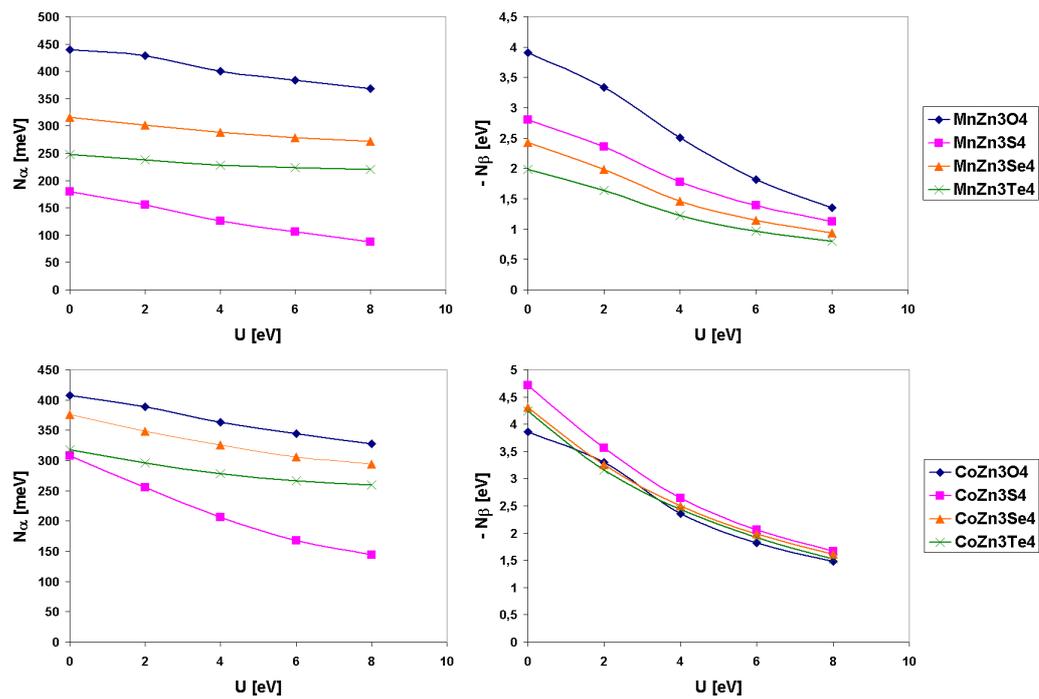


FIG. 4.15 – Tendence chimique des échanges N_α et N_β calculée par la LSDA+ U pour les supercellules $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$, (TM = Co, Mn et B^{VI} = O, S, Se, Te), $0 < U < 8$ eV.

$N\beta$. 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.

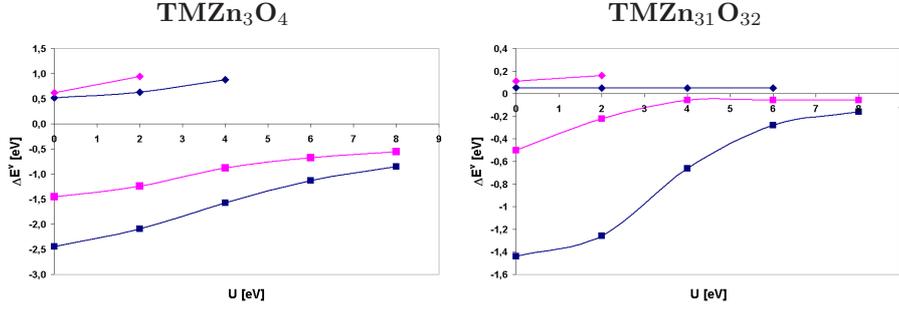


FIG. 4.16 – Splitting en spin des bords de la bande de valence ΔE^v en fonction du paramètre de Coulomb U pour les supercellules TMZn_3O_4 et $\text{TMZn}_{31}\text{O}_{32}$, $\text{TM} = \text{Mn}$ (bleu) et Co (rose). On peut définir deux splittings différents : $\Delta E_1^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^v$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

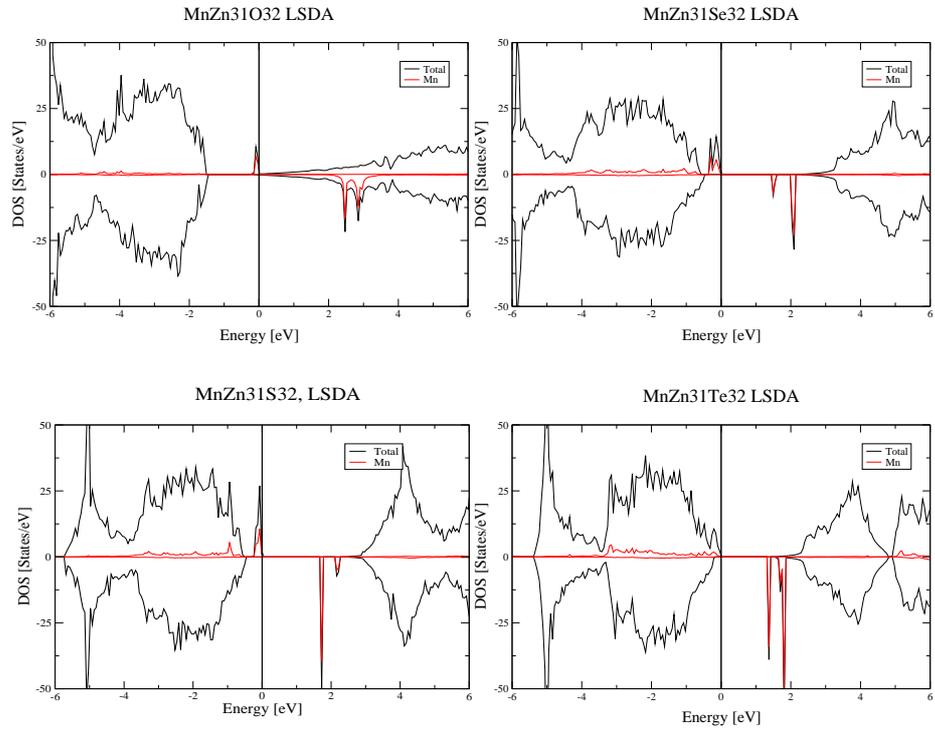


FIG. 4.17 – Diagrammes de densité d'états LSDA des supercellules $\text{MnZn}_{31}\text{B}_{32}^{\text{VI}}$.

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.

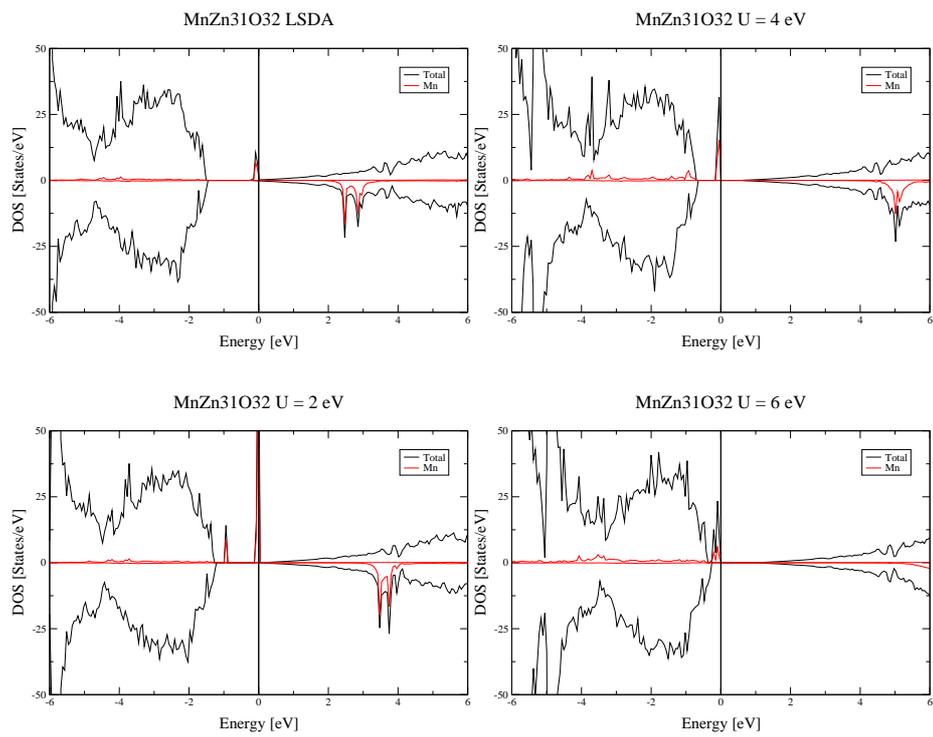


FIG. 4.18 – Diagrammes de densité d'états LSDA+ U des supercellules $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$.

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 $\Delta E_2^v = E_{\downarrow}^v - E_{\uparrow}^{BS}$ définis précédemment.

En tous cas, les valeurs obtenues avec les supercellules $\text{TMZn}_3\text{B}_4^{\text{VI}}$ ($x = 0.25$, $\text{TM} = \text{Co}, \text{Mn}$ et $\text{B}^{\text{VI}} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 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.