

Calculs analytiques

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

5.1 Calcul perturbatif des couplages d'échange

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

5.1.1 Hamiltonien modèle d'Anderson

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

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

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

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

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

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

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

5.1.2 Echange $sp-d$

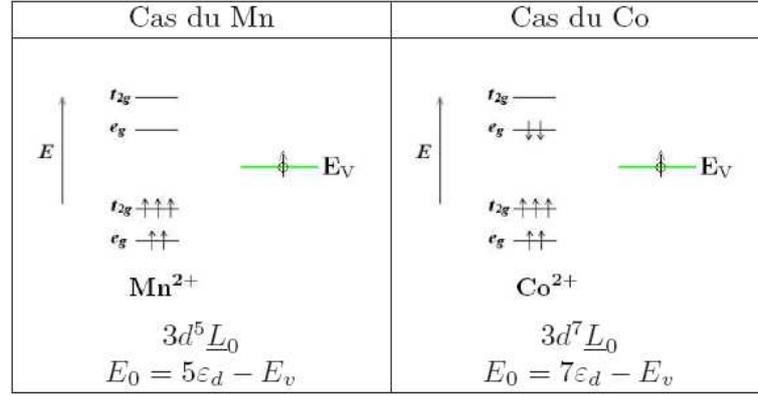


FIG. 5.1 – Représentation schématique de l'état initial $|\Phi_1\rangle$ pour l'échange entre un trou de la bande de valence \underline{L}_0 de spin $\sigma = \frac{1}{2}$ et l'ion magnétique de spin S ($n = 5$, $S = \frac{5}{2}$ pour le Mn et $n = 7$, $S = \frac{3}{2}$ pour le Co).

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

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

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

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

avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$H_{pd} |\Phi_1\rangle = \sum_{m\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}d} (d_{m\downarrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\uparrow} + d_{m\uparrow}^\dagger p_{\mathbf{k}\downarrow}) |G_0\rangle , \quad (5.11)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

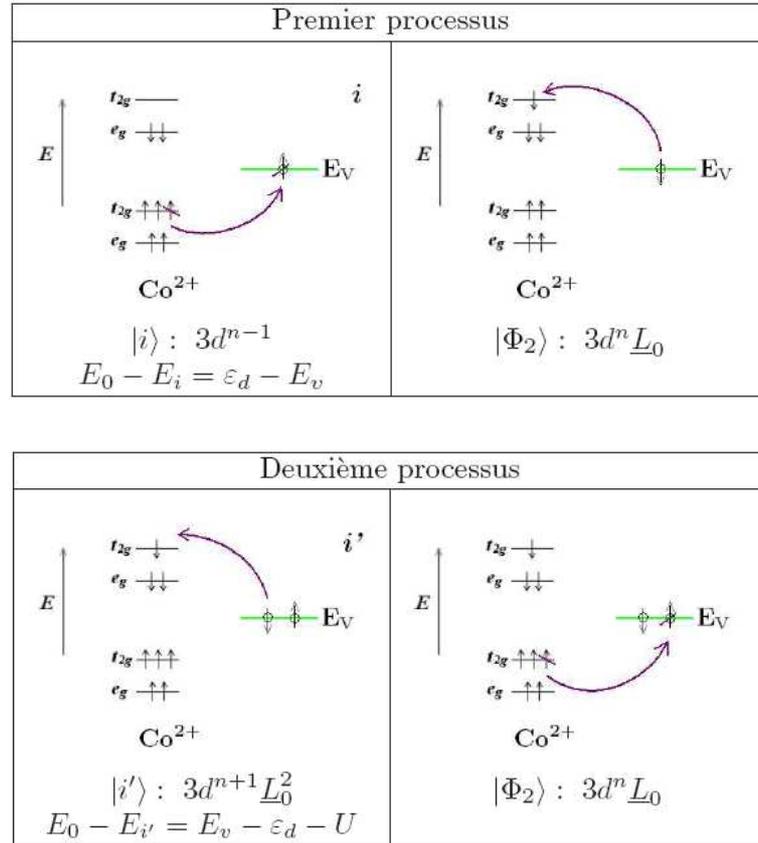


FIG. 5.2 – Représentation schématique du premier et du deuxième processus intervenant dans l'échange entre un trou de la bande de valence \underline{L}_0 de spin $\sigma = \frac{1}{2}$ et l'ion magnétique de spin $S = \frac{3}{2}$ pour le Co.

5.1.3 Echange $d-d$

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

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

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

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

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

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

où :

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

avec :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les relations de complétude :

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

permettent d'écrire :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

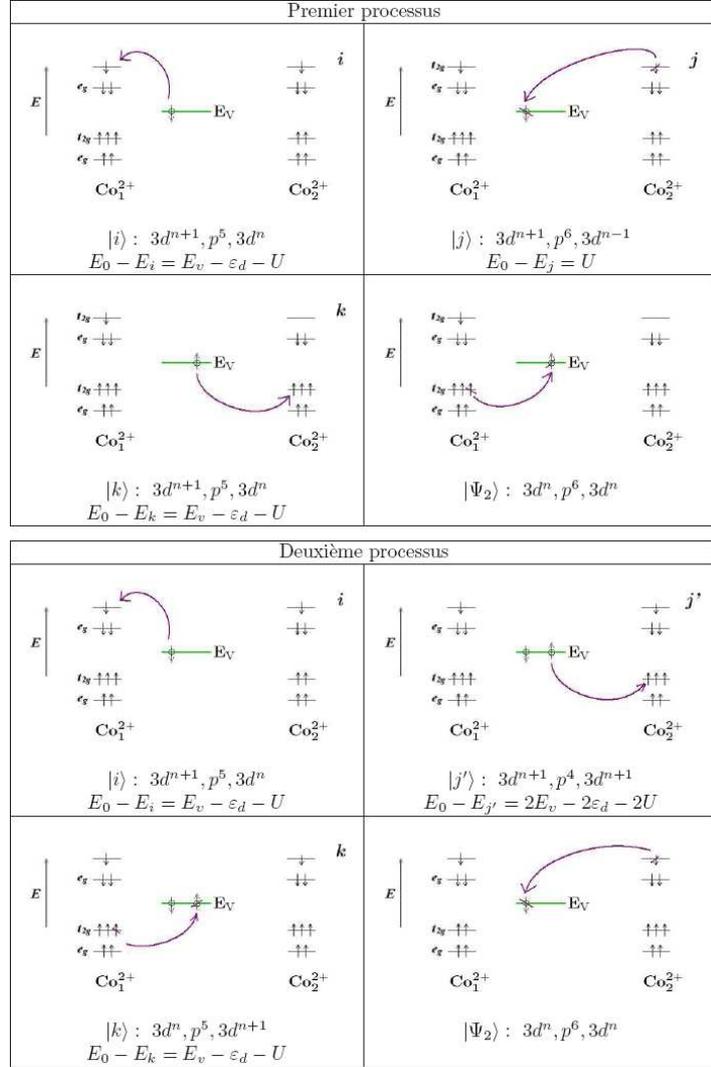


FIG. 5.4 – Représentation schématique du premier et du deuxième processus participant au superéchange dans le cas du Co ($n = 7$), on a des schémas analogues pour le Mn ($n = 5$) avec les niveaux $e_{g\downarrow}$ totalement vides.

5.2 Résultats

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

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

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

dont les valeurs propres sont :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

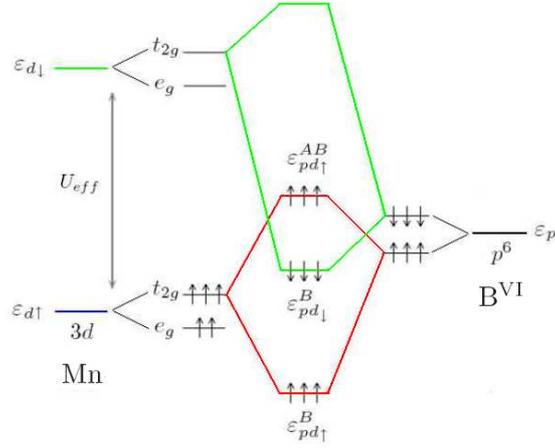


FIG. 5.5 – Représentation schématique du modèle à 2 niveaux de l'hybridation p - d . On a un schéma similaire pour le Co avec les niveaux $e_{g\downarrow}$ remplis car au point Γ , il n'y a pas d'hybridation avec les niveaux p des anions.

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

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

5.2.2 Calcul des couplages d'échange

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

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

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

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

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

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

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

et :

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

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

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

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

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

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

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

5.3 Etat localisé de l'impureté magnétique

5.3.1 Introduction

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

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

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

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

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

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

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

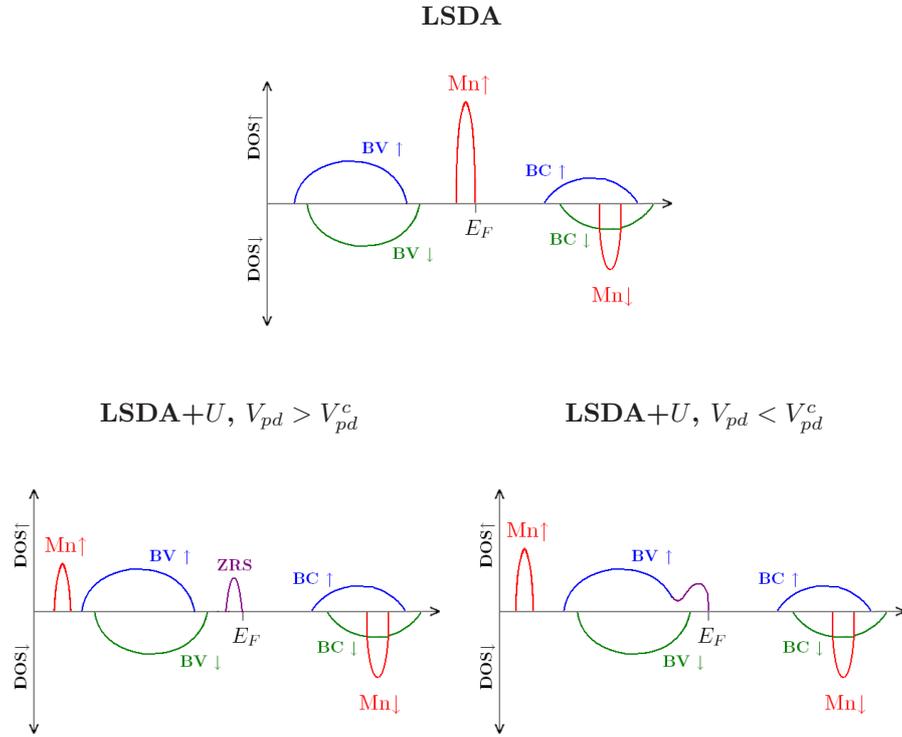


FIG. 5.6 – Représentation schématique de la densité d'états des DMS II-VI à base de Mn. En haut : la LSDA place les niveaux $3d$ du Mn trop haut. Cette position est corrigée par la LSDA+U : les états $3d$ sont plus profonds en meilleur accord avec l'expérience. En bas à gauche : le paramètre d'hybridation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

5.3.2 Modèle analytique

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

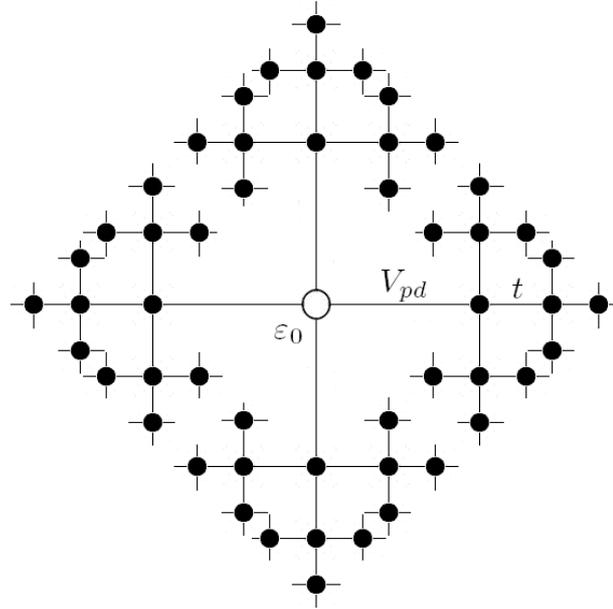


FIG. 5.7 – Réseau de Bethe avec $Z = 4$. L'impureté magnétique (représentée par un cercle) d'énergie ε_0 est au centre du réseau de Bethe. Les autres sites (rond noir) ont une énergie nulle.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

soit :

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

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

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

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

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

On a 2 cas à considérer :

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

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

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

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

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

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

On conserve donc :

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

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

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

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

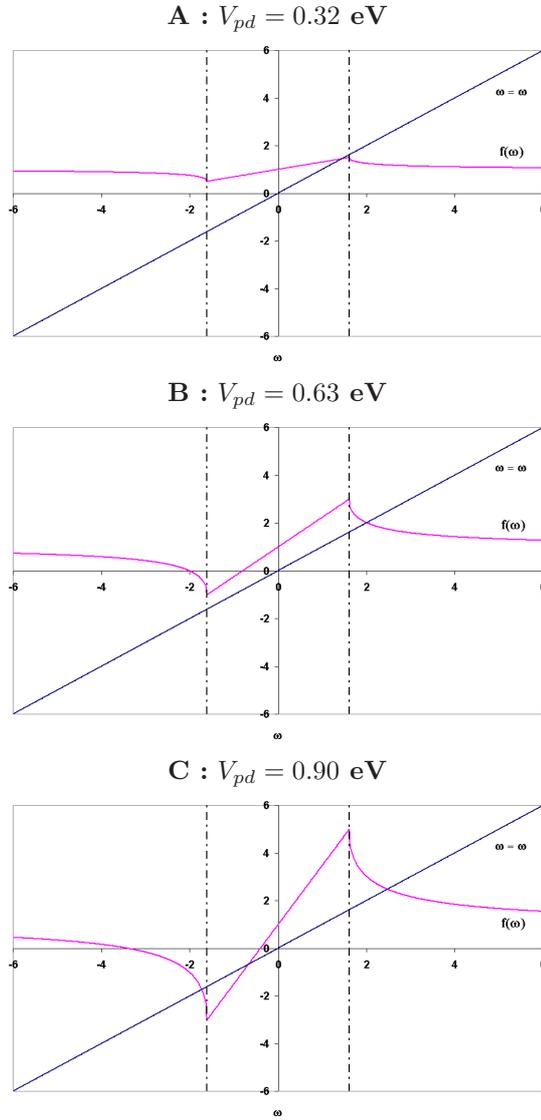


FIG. 5.9 – Résolution graphique de l'équation $\omega = f(\omega)$ avec $a = 1.61$ eV et $\varepsilon_0 = 1$ eV. Le continuum de la bande de valence du semi-conducteur hôte de largeur $W = 2a$ est centré en 0 (lignes pointillées). On a 3 cas : **A** : $f_0 = 0.5 < a$ et $|\varepsilon_0| < a - f_0$, il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

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

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

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

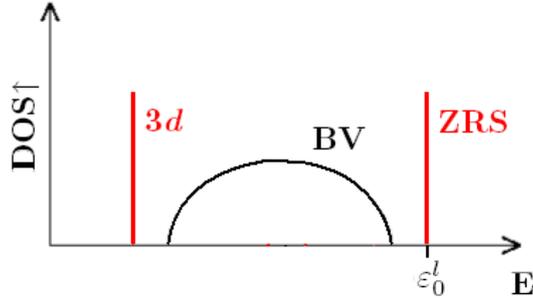


FIG. 5.10 – Apparition d'un singlet Zhang-Rice ZRS (seule la densité d'états de spin majoritaire est représentée). L'état 3d correspond à l'état profond de l'impureté d'énergie ε_0^l .

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

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

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

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

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

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

On considère ensuite la fonction de Green locale avancée :

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

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

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

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

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

que l'on identifie à l'équation 5.55 :

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

avec le poids de l'état Zhang-Rice :

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

et :

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

Tous calculs faits, on obtient :

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

et :

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

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

5.3.3 Résultats

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

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

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

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

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

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

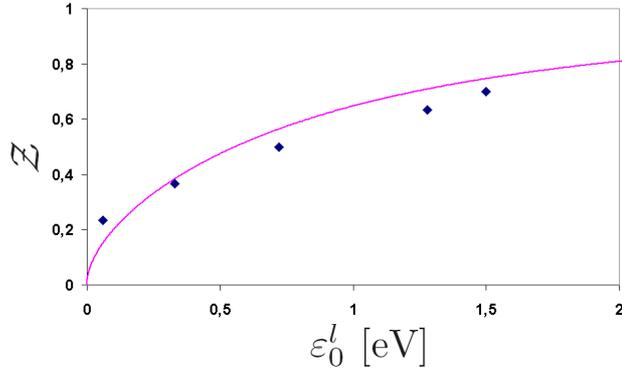


FIG. 5.11 – Fit $\mathcal{Z} = f(\varepsilon_0^l)$ avec $W=3.22$ eV pour la supercellule $\text{MnZn}_{31}\text{O}_{32}$, on obtient $V_{pd} = 0.81$ eV. ε_0^l est la position du niveau lié par rapport au top de la bande de valence.

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

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