

Propriétés magnétiques des lacunes dans les SC II-VI

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

6.1 Etat de l'art

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

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

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

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

6.2 Etude *ab initio*

6.2.1 Description de la méthode

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

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

6.2.2 Choix de la base

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

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

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

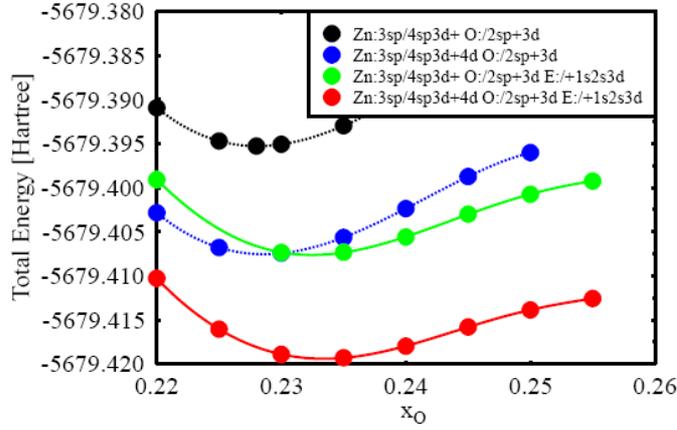


FIG. 6.1 – Dépendance de la relaxation en fonction du choix de la base pour la supercellule Zn_3O_4 .

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

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

6.2.3 Résultats

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

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

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

6.2.4 Structure électronique

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

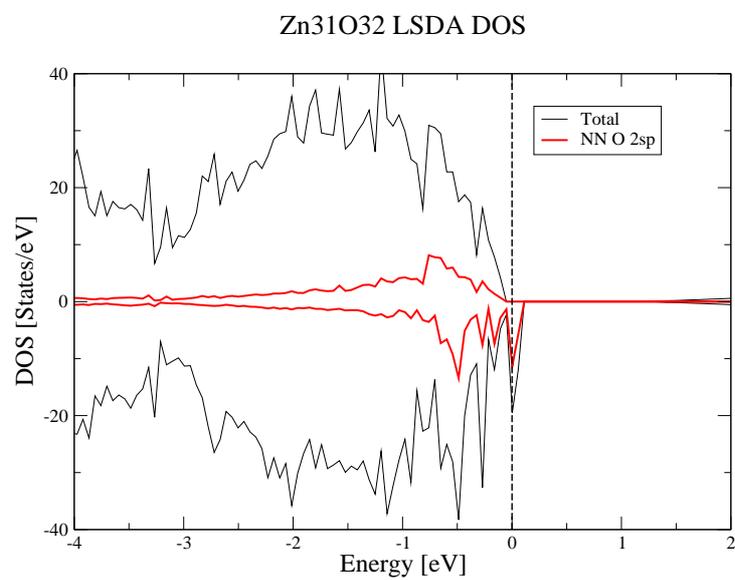


FIG. 6.2 – Diagramme de densité d'états obtenu pour la supercellule Zn₃₁O₃₂ (calcul non relaxé).

6.3 Calcul analytique

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

6.3.1 Modèle du cluster moléculaire

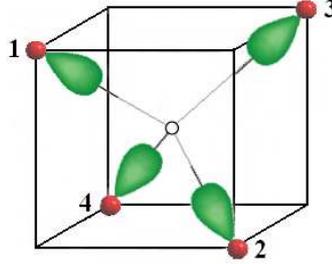


FIG. 6.3 – Modèle du cluster moléculaire de la lacune isolée, les ions premiers voisins et la lacune sont représentés par des boules rouges et un cercle noir respectivement, les orbitales moléculaires sp^3 ψ_i sont représentées en vert.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.3.2 Hamiltonien monoélectronique

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

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

TAB. 6.4 – Table de caractère du groupe T_d .

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

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

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

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

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

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

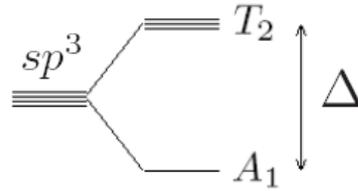


FIG. 6.4 – Levée de dégénérescence des niveaux des orbitales hybrides sp^3 des électrons due à la symétrie tétraédrique.

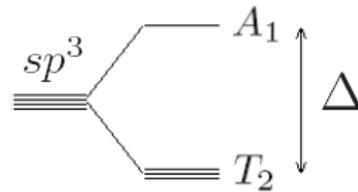


FIG. 6.5 – Levée de dégénérescence des niveaux des orbitales hybrides sp^3 des trous due à la symétrie tétraédrique.

6.3.3 Hamiltonien polyélectronique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.4 Conclusion de l'étude

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

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

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

TAB. 6.7 – Classification des états à deux particules.

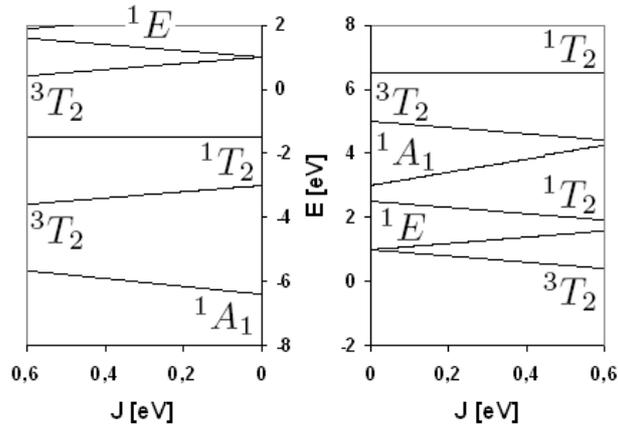


FIG. 6.6 – Etats de plus basse énergie en fonction de l'intégrale d'échange J pour la lacune d'anion (à gauche) et la lacune de cation (à droite). Les autres paramètres sont fixés à des valeurs réalistes : $\Delta = 4$ eV (à droite) ou -4 eV (à gauche), $U = 4$ eV, $V = 1$ eV.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Annexe A

Données expérimentales

A.1 : Données basiques

A.1.1 : Constantes de réseau expérimentales

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

A.1.2 : Electronégativité dans l'échelle de Pauling

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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