



HAL
open science

Théorie pour les systèmes désordonnés de spins localisés en interaction avec des porteurs itinérants : les semiconducteurs magnétiques dilués

Richard Bouzerar

► **To cite this version:**

Richard Bouzerar. Théorie pour les systèmes désordonnés de spins localisés en interaction avec des porteurs itinérants : les semiconducteurs magnétiques dilués. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Picardie Jules Verne, 2008. Français. NNT : . tel-00367282

HAL Id: tel-00367282

<https://theses.hal.science/tel-00367282>

Submitted on 10 Mar 2009

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

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

UNIVERSITE DE PICARDIE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Présentée et soutenue publiquement par

Richard BOUZERAR

Théorie pour les systèmes désordonnés de spins localisés en
interaction avec des porteurs itinérants :
Les semiconducteurs magnétiques dilués

Le 30 Octobre 2008

Composition du jury :

M. Bernard Barbara	(Institut Néel-CNRS, Grenoble)	Président
M. Georges Bouzerar	(Institut Néel-CNRS, Grenoble)	Directeur de thèse
M. Christophe Delerue	(IEMN-CNRS, Lille)	Rapporteur
Mme Rose Marie Galera	(Institut Néel-CNRS, Grenoble)	
M. Josef Kudrnovský	(Academy of Science, Prague)	Rapporteur
M. Christian Masquelier	(LRCS-UPJV, Amiens)	Directeur de thèse
M. Séraphin Méfire	(LAMFA-UPJV, Amiens)	
M. Gilles Patriarche	(LPN-CNRS, Paris)	

à la mémoire de mon frère Jacques,

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Christophe Delerue et Josef Kudrnovský d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Bernard Barbara, Rose Marie Galéra, Séraphin Méfire, Christian Masquelier et Gilles Patriarche pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je tiens à remercier particulièrement Georges Bouzerar pour m'avoir proposé ce sujet de thèse passionnant et pour l'encadrement (ou devrais-je dire télé-encadrement) de ma thèse malgré les nombreux kilomètres qui séparent nos laboratoires respectifs. Contrairement à l'opérateur de télécommunication, je ne compte plus les longues heures passées au téléphone à discuter les résultats de mes calculs. J'aimerais également profiter de ces quelques lignes pour remercier chaleureusement Efim Kats pour m'avoir accueilli de nombreuses fois à l'Institut Laue Langevin et pour m'avoir permis d'utiliser les ordinateurs du groupe théorie pendant toute la durée de ma thèse. Je remercie aussi Mark Johnson pour m'avoir aimablement permis d'utiliser les calculateurs de son groupe Computing for Science (CS) de l'ILL. Merci également à Olivier Cépas, Efim Kats et en particulier Josef Kudrnovský pour les riches et stimulantes discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Je voudrais remercier aussi les membres du LPMC et du LPSC de l'université de Picardie pour les échanges pédagogiques que nous avons pu avoir durant mes trois années d'ATER et pour leur soutien. J'en profite également pour remercier Christian Masquelier, directeur de l'école doctorale, pour ses encouragements et son soutien dans des moments parfois difficiles. Je remercie aussi Virginie Pécourt et Irène Rasoarinoro pour leur aide dans la résolution de problèmes « logistiques » et administratifs survenus en fin de thèse. Enfin, je remercie Valérie, Noémie et Téo pour la patience dont ils ont fait preuve durant mes années de thèse.

J'espère que ce travail passionnant sur le magnétisme dans les systèmes désordonnés pourra continuer dans le cadre d'autres projets et en particulier dans l'ANR « magnétisme en absence d'impuretés magnétiques ».

Table des matières

Chapitre 1 Les semiconducteurs magnétiques dilués : pourquoi tant d'intérêts ?	
I.1 Généralités	1
I.2. Quelques résultats expérimentaux : complexité de la physique des semiconducteurs magnétiques dilués.	8
I.2.1. Mesures des températures de Curie.....	9
I.2.2 Résistivité en fonction de la température	12
I.2.3 Défauts de compensation et effet du recuit sur les échantillons.....	12
I.2.4 Mesures de la conductivité optique	16
I.3 Les approches théoriques	19
I.3.1 Introduction	19
I.3.2. Théorie champ moyen pour les semiconducteurs magnétiques dilués ..	21
I.3.3 Calculs ab initio pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$	23
I.3.4. Une approche modèle est elle possible ?	26
Chapitre 2 Le Modèle RKKY	
II.1 Introduction	28
II.1.1 Quelques généralités.....	28
II.1.2 Couplages dans les alliages métalliques.....	29
II.1.3 Nature des échanges dans les composés II-VI.....	30
II.1.4 L'approche dite « Zener-Champ moyen » pour le calcul des températures critiques	32
II.2. Modèle minimal pour les semiconducteurs magnétiques dilués	35
II.2.1 Le Hamiltonien et son origine historique	35
II.2.2 Passage au modèle effectif Heisenberg RKKY	37
II.3 Comment calculer les propriétés magnétiques ?.....	39
II.3.1 Le cas des systèmes ordonnés.....	39
II.3.2 Quelle approche fiable pour les systèmes désordonnés ?	41
II.4 La RPA locale auto-cohérente	41
II.4.1 Résumé de la méthode.....	41
II.4.2 Rôle des fluctuations transverses et du désordre	44
II.4.3 La SC-LRPA utilisée dans des modèles réalistes.	46
II.4.4 Conclusion	48
II.5 Etude théorique du modèle Heisenberg RKKY dilué.....	49
II.5.1 Remarques préliminaires	49
II.5.2 Région de stabilité de la phase ferromagnétique	50
II.5.3 Effet de l'atténuation exponentielle	54
II.5.4 Influence du terme de super-échange.....	56
II.5.4.1 Hypothèse d'un état fondamental non « canté ».....	56
II.5.4.2 Prise en compte d'une phase « cantée ».....	58
II.5.5 Températures critiques en fonction de la concentration d'impuretés magnétiques.....	63

II.6 Conclusion.....	65
Chapitre 3 Une approche modèle non perturbative pour l'étude du magnétisme et du transport	
III.1 Introduction.....	67
III.2 Présentation du modèle V-J _{pd}	68
III.2.1 Le Hamiltonien à une bande.....	68
III.2.2 Méthode de diagonalisation du Hamiltonien V-J _{pd}	69
III.2.3 Dérivation du modèle Heisenberg effectif dilué	70
III.2.4 Résumé de la procédure en deux étapes pour l'étude des propriétés de transport et du magnétisme	73
III.3 Etude théorique du modèle « V-J _{pd} »	73
III.3.1 Effet du potentiel local V sur la densité d'états	73
III.3.2 Distribution des charges et des spins des porteurs	75
III.3.3 Nature des états aux voisinages du niveau de Fermi.....	77
III.3.4 Longueur de localisation et transition métal-isolant	78
III.3.5 Couplages magnétiques.....	81
III.3.5.1 Régimes des couplages V et J _{pd} intermédiaires.....	81
III.3.5.2 Régimes des cas limites.....	83
III.3.6 Températures de Curie	86
III.3.6.1 Effet de la densité de porteurs	86
III.3.6.2 Influence de V et J _{pd} sur les températures de Curie.....	88
III.4 Lien entre modèle V-J _{pd} , calculs ab-initio et les matériaux	89
III.4.1 Le couplage J _{pd} dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.	89
III.4.2 Le cas particulier du prototype III-V GaMnAs.....	93
III.4.2.1 Choix des paramètres V et J _{pd}	93
III.4.2.2 Quelle valeur pour le paramètre gamma ?	95
III.5 Conclusions.....	96
Chapitre 4 Les approches sans paramètres ajustables	
IV.1- Généralités sur les approches ab-initio.....	99
IV.2- Quelques succès des approches en deux étapes	100
IV.2.1- Cas des métaux ordonnés : cas de Co et Fe.....	101
IV.2.2- Les semiconducteurs III-V : le cas de GaMnAs	102
IV.2.2.1- Spectre d'excitations magnétiques et stiffness	103
IV.2.2.1- Défauts d'arsenic et phase cantée.....	105
IV.3- Etude de ZnCrTe.....	107
IV.3.1- Introduction	107
IV.3.2- Les densités d'états électroniques	108
IV.3.3- Les couplages magnétiques.....	109
IV.3.4- Les températures de Curie	110
IV.4- Conclusion.....	111

Chapitre 5 **Comparaison entre l'approche en deux étapes et le traitement Monté Carlo du modèle V-J_{pd}**

V.1- Introduction.....	113
V.2- Le modèle de double échange : le cas non dilué et non désordonné.....	114
V.3- Les systèmes magnétiques dilués : modèle à une bande	116
V.3.1- Comparaison entre les calculs Monté Carlo et.....	116
V.3.2- Les origines du désaccord	122
V.3.2.1- Couplages et effets de tailles finies	122
V.3.2.2- Influence de la taille du système sur les	124
températures de Curie	124
V.3.2.3- Importance de l'échantillonnage statistique.....	126
V.3.3- Conclusion.....	129

Chapitre 6 **Conclusion générale et perspectives**..... 132

Annexe A

Température de Curie dans l'approximation du champ moléculaire et dans l'approximation du cristal virtuel	139
---	-----

Annexe B

La théorie RPA locale auto-cohérente pour les systèmes désordonnés	141
--	-----

Annexe C

Phase cantée pour le modèle de double échange unidimensionnel.....	150
--	-----

<i>Bibliographie</i>	153
----------------------------	-----

Publications et articles en cours.....	163
--	-----

Communications orales et posters	164
--	-----

Chapitre 1

Les semiconducteurs magnétiques dilués : pourquoi tant d'intérêts ?

I.1 Généralités

Aujourd'hui les dispositifs de stockage et de traitement de l'information sont omniprésents dans notre environnement. La technologie mise en jeu est surtout dominée par une électronique basée sur le transport de la charge des porteurs (électrons ou trous) dans des semi-conducteurs tel que le silicium. Or, les besoins croissants en termes de puissance de calcul et de stockage de l'information représentent l'un des défis majeurs de la science et de la technologie.

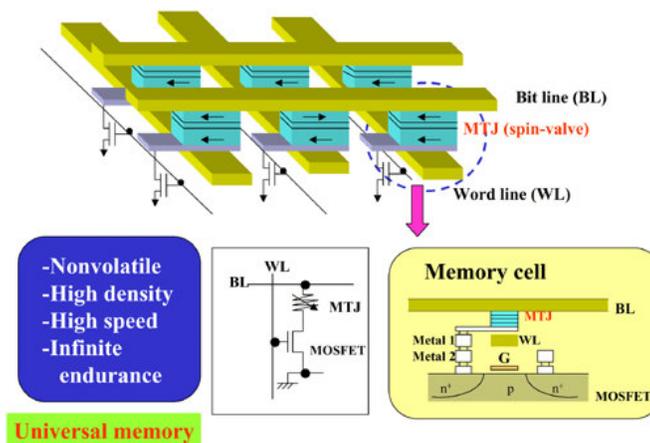


Fig.I.1 – Représentation schématique des mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM)

Cependant, l'amélioration de la puissance des systèmes électroniques passe par une miniaturisation des composants ce qui constitue une limitation à laquelle l'industrie du microprocesseur est déjà en train de se heurter. Une activité scientifique importante permet d'entrevoir une voie vers une nouvelle génération de dispositifs capables non seulement d'exploiter la charge des électrons (ou des trous) mais également un degré de liberté supplémentaire des porteurs : le spin. L'application la plus répandue de la spintronique est basée sur le phénomène de magnétorésistance géante (GMR) [Baibich88, Binasch89] utilisé dans les têtes de lecture GMR des disques durs actuels. La découverte de ce phénomène a valu à A. Fert et P. Grünberg le prix Nobel de physique 2007. L'électronique de spin ou « spintronique » devrait à terme révolutionner les technologies à la base de nouveaux dispositifs dans lesquels l'information est codée par l'orientation spécifique des spins (up ou down) des porteurs itinérants. L'un des objectifs principaux de l'électronique de spin consiste à tirer partie à la fois des propriétés des matériaux semi-conducteurs et de celles des matériaux magnétiques. Une application possible de l'électronique de spin consiste à mettre en œuvre des dispositifs dont le rôle serait d'injecter des spins polarisés d'un matériau ferromagnétique vers un matériau non magnétique. Evidemment, pour être utilisé à grande échelle le fonctionnement d'un tel dispositif au-delà de la température ambiante est indispensable, imposant ainsi un choix adéquat des matériaux magnétiques. Un autre champ d'application de la spintronique concerne l'élaboration de nouvelles mémoires alliant rapidité d'accès, non volatilité de l'information, faible consommation électrique et grande stabilité dans le temps (voir figure 1.1). Dans ces dispositifs, les bits d'information sont codés par les aimantations dans les cellules de stockage (sandwich constitué d'une barrière tunnel entre deux électrodes ferromagnétiques).

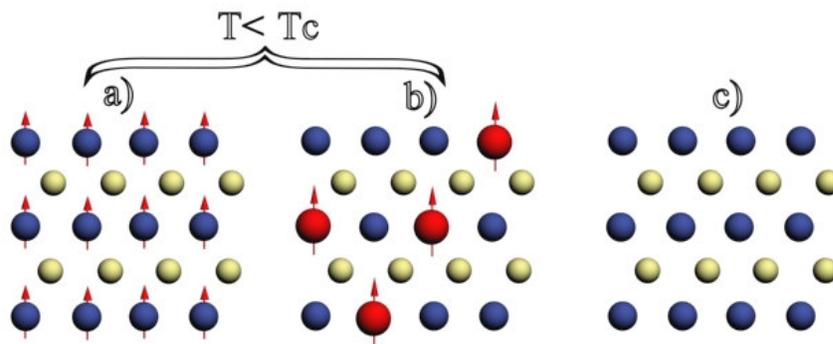


Fig.1.2 – Représentation schématique de trois types de semiconducteurs. a) éléments magnétiques formant un réseau ordonné. b) les éléments magnétiques sont répartis aléatoirement sur le réseau hôte. c) semiconducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques.

Les premières versions de ces nouvelles mémoires sont d'ailleurs commercialisées depuis 2006. Ordre ferromagnétique et propriétés semi-conductrices coexistent déjà dans les semiconducteurs magnétiques tels les chalcogénures à base de chrome ($\text{CdCr}_2\text{Se}_4\dots$) ou d'euporium (EuO , EuS) dans lesquels les éléments magnétiques forment un réseau ordonné (Fig. 1.2a). Cependant, la structure cristalline de ces matériaux est très différente des semiconducteurs « traditionnels » utilisés par l'industrie des semiconducteurs comme Si ou GaAs. Notons par ailleurs que les températures de Curie de ces matériaux sont plutôt basses. Une voie prometteuse dans la quête de nouveaux matériaux combinant à la fois propriétés semi-conductrices et ferromagnétisme consiste à étudier les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Ces matériaux doivent leur nom au fait qu'au cours de l'élaboration, un faible pourcentage d'ions magnétiques, par exemple le Manganèse, est incorporé dans un composé semi-conducteur (Fig. 1.2b). La mise en application de ces idées avait commencé vers le début des années 80 par l'introduction d'« impuretés » magnétiques (Mn, Fe, Co, Cr) dans un hôte semiconducteur de la famille des II-VI comme par exemple ZnSe ou ZnS. Dans ces matériaux, le cation magnétique vient en substitution du cation de l'hôte semi-conducteur comme par exemple dans les tellurures $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [Haury97, Ferrand01]. L'utilisation du manganèse dans l'élaboration de DMS II-VI trouve son intérêt dans sa solubilité exceptionnelle pouvant atteindre 90% dans cette famille de semiconducteurs. Comparativement, le manganèse est beaucoup moins soluble dans les semiconducteurs III-V.

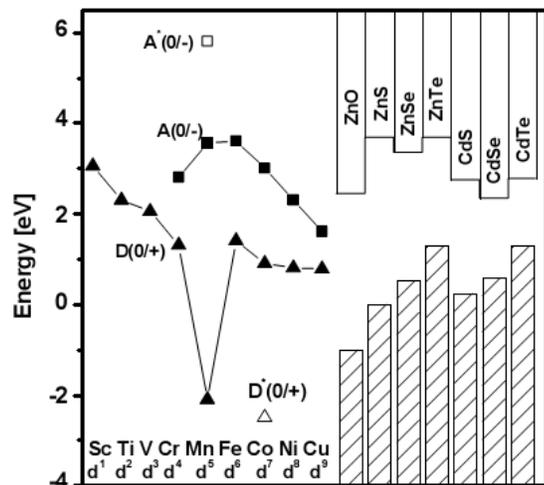


Fig.1.3 – Position des niveaux accepteurs et donneurs d'électrons des éléments de transition dans des semiconducteurs II-VI. Les niveaux accepteurs (resp. donneurs) sont représentés par les symboles carrés (resp. triangulaires). (D'après Blinowski et al. [Blinowski02])

Par ailleurs les échantillons obtenus présentent une excellente qualité cristalline [Furdyna88], ce qui les rend, par exemple, particulièrement intéressants pour les études à base de diffraction de neutrons. Cependant, dans les semiconducteurs II-VI, la substitution du cation de valence 2 par Mn^{2+} ($[Ar]3d^5$) apporte un spin localisé $S = 5/2$ mais ne fournit pas de porteurs de charges. Les interactions magnétiques dominées par l'échange direct antiferromagnétique entre les atomes de manganèse conduisent à des phases antiferromagnétiques, paramagnétiques ou verre de spin. La figure 1.3 montre la position des niveaux d'énergie des états donneurs (D(0/+)) ou accepteurs (A(0/-)) correspondant à l'introduction d'éléments de transition dans une matrice hôte II-VI [Blinowski02]. Ces niveaux sont donnés par rapport au haut de la bande de valence. Les positions des niveaux donneurs sont associées à la transition d'un ion M^{2+} à M^{3+} . Tandis que celles des niveaux accepteurs correspondent à la transition d'un ion M^{2+} à M^+ . Or on observe que pour les semiconducteurs II-VI, la position des niveaux accepteurs sont situés bien au dessus du sommet de la bande de valence. Pour obtenir des phases ferromagnétiques, il y a alors nécessité d'apporter des porteurs de charge afin de changer le signe des couplages magnétiques. L'introduction de porteurs peut se faire de plusieurs manières possibles : par application d'une tension de grille, ou en procédant à un co-dopage lors de la croissance des échantillons (par exemple dopage en azote en épitaxie par jets moléculaires) ou alors en utilisant un élément magnétique d'une autre valence comme le Chrome ou le Cobalt. Il est en effet possible d'atteindre des très forts taux de dopage en trous dans les matériaux II-VI [Grün96]. Malheureusement, les températures de Curie des échantillons ferromagnétiques obtenus n'excèdent pas quelques Kelvin. La découverte en 1992 par le groupe d'Ohno [Ohno92] d'une phase ferromagnétique induite par des trous dans le semiconducteur III-V $In_{1-x}Mn_xAs$ a marqué le début d'une nouvelle ère. Il s'agissait alors d'un événement majeur car pour la première fois en l'absence de codopage, des températures de Curie de quelques dizaines de Kelvin étaient atteintes dans un semiconducteur magnétique. Cette découverte a ensuite motivé de nombreuses études sur les semiconducteurs III-V dopés par le manganèse. Il a fallu attendre la fin des années 1990 pour atteindre des températures de Curie de l'ordre de 110 K avec l'élaboration de DMS basés sur le semiconducteur III-V GaAs dopés par quelque 5% de manganèse [Ohno98, Matsukura98]. Il faut souligner que cette proportion relativement importante de dopants magnétiques a été rendue possible dans les matériaux III-V par la mise au point de la croissance hors d'équilibre par épitaxie par jet moléculaire à relativement basse température [Munekata89, Ohno92]. C'est cette découverte qui a fait naître l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux pour le développement de l'électronique de spin. D'ailleurs, cet espoir n'a fait que s'amplifier, au début des années 2000, lorsque Dietl et ses collaborateurs prédisent une phase

ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN [Dietl00, Dietl01]. L'étude des semiconducteurs magnétiques dilués III-V semble alors être la voie à suivre pour voir émerger des températures critiques atteignant, voire dépassant, l'ambiante. A la différence des composés II-VI, lors de la substitution du cation Ga^{3+} par un ion Mn^{2+} (Figure I.4) on apporte cette fois un trou en plus du spin localisé $S=5/2$ (orbitales d). L'ion manganèse substituant le Gallium agissant alors comme un accepteur en termes d'électron ou donneur de trous.

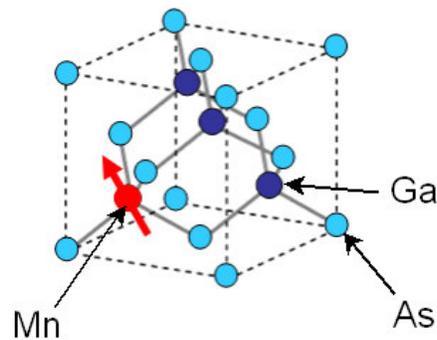


Fig. I.4 - Mn substituant le gallium dans une maille blende de zinc de GaAs

En effet, dans GaMnAs, il apparaît aujourd'hui bien établi que la configuration électronique majoritaire du manganèse correspond au complexe ion + trou ($3d^5 + h$) [Linnarsson97, Matsukura98].

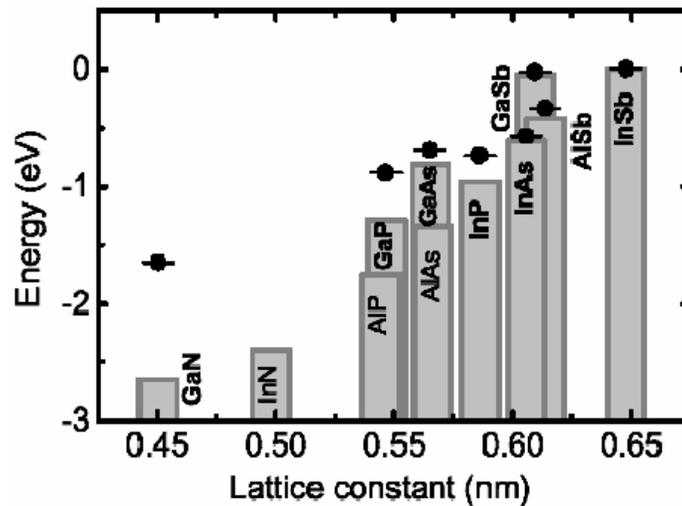


Fig. I.5 - Positions par rapport au haut de la bande de valence des niveaux d'énergie du manganèse déterminées expérimentalement par différents groupes (voir [Dietl02])

La figure 1.5 montre les positions des niveaux d'énergies du manganèse pour divers hôtes semiconducteurs III-V [Dietl02]. On observe, pour la plupart de ces composés, que les niveaux d'énergies du manganèse sont proches du haut de la bande de valence. Un modèle théorique traitant convenablement la structure de bande au voisinage du haut de la bande de valence (point Γ) par un Hamiltonien de Kohn-Luttinger [Luttinger55] à six bandes mais traitant de façon perturbative le couplage entre les impuretés magnétiques et le gaz de trous, a permis à Dietl et collaborateurs [Dietl00] de prédire les températures de Curie pour différents semiconducteurs magnétiques dilués (Fig. 1.6). Ces prédictions ont motivé de nombreux travaux expérimentaux concernant notamment le nitrure GaN et l'oxyde ZnO. Ces derniers étaient alors vus comme les meilleurs candidats pouvant présenter une phase ferromagnétique au delà de la température ambiante. Dans l'approche de Dietl et ses collaborateurs, les températures de Curie sont calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$T_C \propto x n_h^{1/3} (N_0 \beta)^2 m_{eff} \quad (I.1)$$

où x est la densité d'impuretés magnétiques, n_h est la densité de trous, $N_0 \beta$ (noté aussi J_{pd}) est le couplage magnétique local entre le spin d'une impureté magnétique et celui d'un trou et enfin m_{eff} est la masse effective des porteurs.

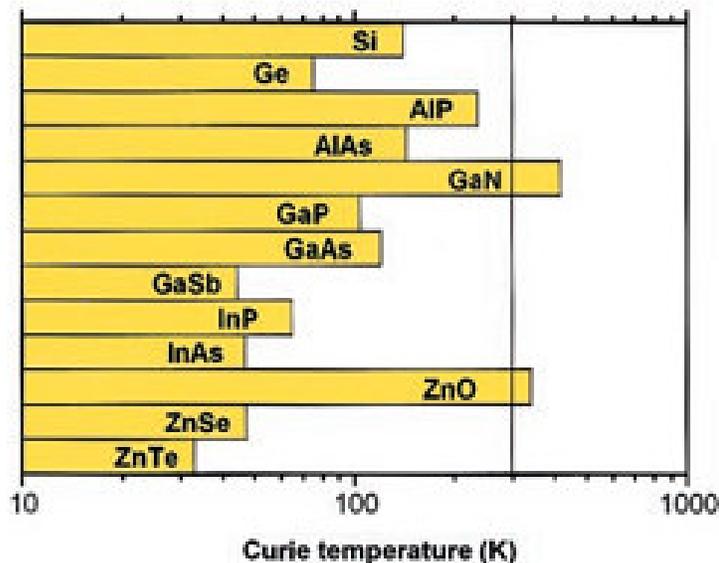


Fig.1.6 - Températures de Curie calculées pour divers semiconducteurs de type p contenant 5% de Mn et $3.5 \cdot 10^{20}$ trous par cm^3 (soit une densité de porteur par impureté $\gamma \sim 1/3$) (d'après Dietl et al. [Dietl00])

Cette expression nous indique qu'un accroissement de la température de Curie est possible soit, en augmentant la densité de porteurs et/ou celle des impuretés magnétiques, ou encore en favorisant des matériaux ayant de grands couplages magnétiques. Arrêtons-nous sur cette expression quelques instants. Notons d'abord que cette formule ne distingue en rien un matériau II-VI codopé d'un matériau III-V. En effet, les structures de bande des semiconducteurs hôtes sont similaires (*Fig. 1.7*) et les paramètres essentiels $N_0\beta$ et m_{eff} sont du même ordre de grandeur pour ces deux types de matériaux. On devrait donc s'attendre à ce que les températures de Curie des matériaux ZnMnTe et GaMnAs soient proches l'une de l'autre en présence de la même densité de porteurs de charge.

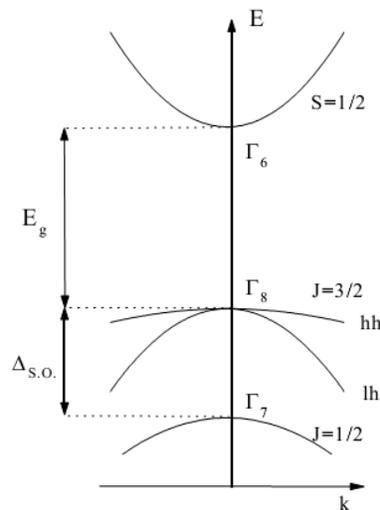


Fig. 1.7 - Schéma de structure de bande typique d'un grand nombre de semiconducteurs à gap direct applicable à la fois à de nombreux matériaux III-V (GaAs, InAs, InSb ...) et II-VI (CdTe, ZnSe ...). La bande de trous lourds (resp. légers) est désignée par hh (resp. lh). E_g est le gap entre la bande de conduction et de valence et $\Delta_{s.o.}$ est le splitting de la bande de valence induit par le couplage spin-orbite.

Or, comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, les températures de Curie dans les composés (II-Mn)VI n'excèdent pas quelques Kelvins. Cette remarque montre déjà qu'une partie essentielle de la physique n'a pas été prise en compte dans une telle approche. Cela suggère également que l'effet de l'introduction des impuretés magnétiques doit être bien plus complexe dans les composés III-V que dans les matériaux II-VI. En effet, Nous verrons d'ailleurs dans la suite que l'équation (I.1) repose sur des approximations de différentes natures et par conséquent la validité des diverses prédictions de la figure I.6 sera remise en question.

I.2. Quelques résultats expérimentaux : complexité de la physique des semiconducteurs magnétiques dilués.

Les nombreuses études expérimentales suscitées par l'attrait des DMS ont fourni des résultats dont les interprétations suggèrent une physique riche mais complexe. Lors du processus de croissance des couches de semiconducteur magnétique dilué, de nombreux types de défauts peuvent apparaître. Parmi ces défauts on peut citer la présence de lacunes d'éléments du semiconducteur hôte, des défauts de substitution comme par exemple l'Arsenic en position d'antisite dans le cas de GaAs ou encore la présence d'atomes en position interstitielle. Ces défauts, qui ne sont généralement pas souhaités, ont une incidence plus ou moins importante sur la structure de bande et sur les propriétés physiques de ces matériaux [Grandidier00, Potashnik01, Sanvito01b, Tuomisto04, Kudrnovsky04, Glas04]. En particulier, les manganèses interstitiels et les arsenic en antisite sont donneurs d'électrons dans GaMnAs et par conséquent, leurs présences diminuent la densité de trous. L'introduction d'impuretés magnétiques dans le semiconducteur hôte va elle-même évidemment influencer les propriétés des DMS (transport et magnétisme). Par ailleurs on peut s'attendre à des différences significatives entre les cas où la dilution est homogène et celle qui favorise la présence d'inhomogénéités (amas de taille variable). Pour comprendre à la fois qualitativement et quantitativement la physique de ces matériaux il sera donc nécessaire de tenir compte, lors de la modélisation, de toute cette complexité. Il existe par ailleurs d'importantes controverses. Par exemple, concernant la présence d'une bande d'impureté due aux Mn_{Ga} (Manganèse en substitution du Gallium) dans la structure de bande de GaMnAs, des scénarios antagonistes s'affrontent. Le scénario le plus répandu privilégie plutôt une absence de bande d'impureté (régime de la bande de valence) dans lequel les impuretés magnétiques perturbent très peu les états de la bande de valence (régime perturbatif) [Dietl00, Lee02, Sinova02]. Par contre, les calculs *ab initio* montrent clairement l'existence d'une bande d'impureté préformée. Nous verrons que des mesures expérimentales vont dans le sens d'un régime où la bande d'impureté induite par les Mn_{Ga} est préformée ou complètement formée. Au cours du chapitre III nous montrerons, dans le cadre d'une approche modèle, que le régime pertinent pour GaMnAs correspond à la situation où la bande d'impureté est préformée (bande résonante). Dans la suite je propose de présenter quelques résultats expérimentaux qui permettront d'illustrer en particulier la complexité de ces systèmes dilués (III-V), dont $Ga_{1-x}Mn_xAs$ est devenu le prototype.

1.2.1. Mesures des températures de Curie

Parmi les techniques expérimentales permettant de mesurer l'aimantation d'un échantillon on distingue les mesures directes dont la magnétométrie par SQUID et les mesures indirectes telles les mesures de magnéto-transport d'effet Hall. Les mesures d'aimantation par effet Hall présentent l'avantage d'offrir une mise en place rapide et souple contrairement aux mesures directes par SQUID. Rappelons brièvement le principe des mesures d'effet Hall. Dans les expériences d'effet Hall, on mesure la tension V_H , dite tension de Hall, dans la direction perpendiculaire au champ \mathbf{B} appliqué et au courant I_x traversant l'échantillon (Fig. 1.8).

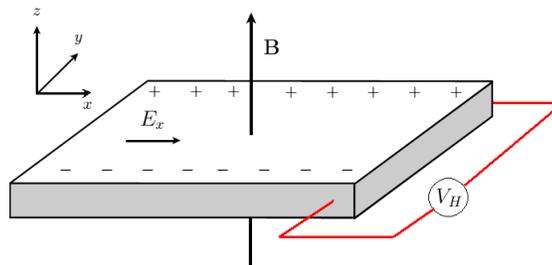


Fig.1.8 - Schéma de principe d'une mesure de l'effet Hall.

Pour un grand nombre de matériaux magnétiques, la résistivité transverse ρ_{xy} vérifie la loi empirique suivante :

$$\rho_{xy} = R_0 B + \mu_0 R_S M(T) \quad (1.2)$$

Le premier terme, proportionnel au champ \mathbf{B} , décrit l'effet Hall normal (R_0 est la constante de Hall). Et le second terme, proportionnel à l'aimantation, décrit l'effet Hall anormal ou extraordinaire (R_S est le coefficient de Hall extraordinaire). La composante ordinaire R_0 peut être relié à la densité de porteurs par $R_0 \approx -1/ne$ lorsque les porteurs sont des électrons ou $R_0 \approx 1/pe$ lorsqu'il s'agit de trous (n et p sont respectivement les densités d'électrons et de trous). A faible champ et en dessous de la température de Curie, la résistivité de Hall est proportionnelle à l'aimantation :

$$\rho_{xy} \propto R_S M(T) \quad (1.3)$$

Le coefficient de Hall extraordinaire R_S s'écrit selon la loi empirique :

$$R_S = a\rho_{xx} + b\rho_{xx}^2 \quad (I.4)$$

où les constantes a et b dépendent du matériau. L'effet Hall anormal est souvent attribué à un mécanisme de diffusion des porteurs de charge par les impuretés magnétiques en présence de couplage spin-orbite. Ces mécanismes de diffusion lient le coefficient de Hall extraordinaire à la résistivité longitudinale par une loi de puissance :

$$R_S \propto \rho_{xx}^\alpha \quad (I.5)$$

Deux modèles sont couramment invoqués pour justifier cette loi. Le mécanisme de *side jump* introduit par Berger [Berger70] prédit une dépendance quadratique de R_S en ρ_{xx} . Dans ce type de diffusion, le centre du paquet d'onde subit un décalage latéral (*side jump*) lors de la diffusion d'un porteur de charge par un défaut. Le mécanisme de diffusion asymétrique ou *skew-scattering* introduit initialement par Smit [Smit58] conduit à une dépendance linéaire de R_S en ρ_{xx} . En utilisant l'équation de Dirac et le formalisme de Kubo, Crépieux et Bruno ont montré que cette diffusion asymétrique peut également donner une contribution quadratique en ρ_{xx} [Crépieux01].

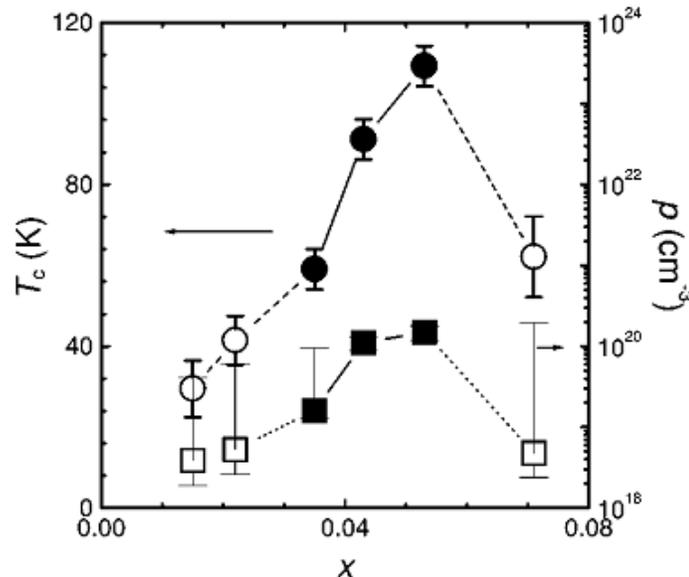


Fig.1.9 - Température de Curie en Kelvin et densité de trous mesurées en fonction de la concentration d'ions Mn. Les échantillons métalliques (resp. isolants) sont désignés par les symboles pleins (resp. ouverts) (d'après Matsukura et al. [Matsukura98]).

Afin d'extraire l'aimantation d'un échantillon à partir des mesures d'effet Hall, il est donc nécessaire de bien identifier les mécanismes qui en sont responsables. Notons également que la dépendance de R_S en ρ_{xx} peut s'avérer plus complexe dans le cas par exemple de fort désordre ou en présence d'hétérogénéités [Smit58].

La figure 1.9 montre les températures de Curie obtenues par des mesures de magnéto-transport (effet Hall anormal) par Matsukura et ses collaborateurs [Matsukura98] pour différentes concentrations x d'ions manganèses dans une matrice de GaAs. Cette figure indique un comportement non monotone de la température de Curie (T_C) en fonction de la concentration x des impuretés magnétiques. Ces résultats semblent indiquer que T_C est sensiblement proportionnelle à la concentration x comprise entre 1.5% et 5.3%, tandis qu'elle diminue pour des concentrations plus élevées. Par ailleurs, cette même figure nous montre que les densités p de trous diffèrent fortement des valeurs auxquelles on devrait s'attendre compte tenu du caractère divalent du manganèse (dans le cas de ces échantillons $p \leq 0.15 x_{Mn}$). Ce désaccord est en fait dû à l'existence de défauts de compensation évoqués plus haut, survenant lors du processus de croissance des échantillons. L'existence de ces défauts sera discutée plus loin. La présence apparente d'un maximum de la température de Curie conduira certains groupes à vouloir reproduire celui-ci. En fait, ce maximum en fonction de la concentration n'apparaît que parce que les échantillons, dont la concentration

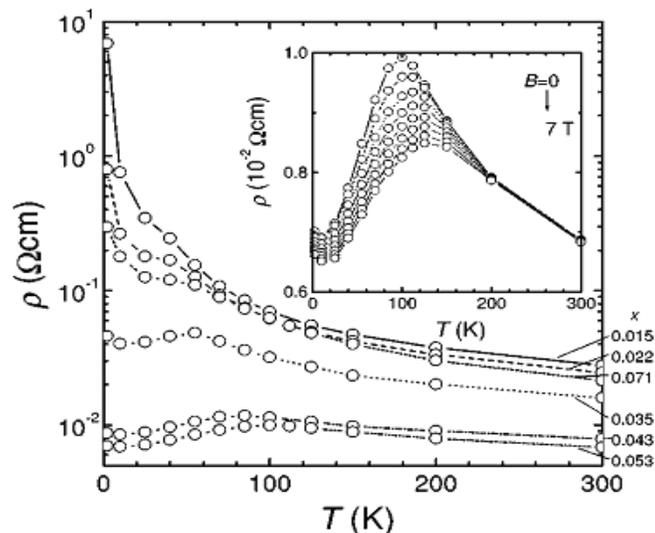


Fig.1.10 - Résistivité pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ en fonction de la température pour diverses concentrations en Mn $0.015 \leq x \leq 0.071$. En inset : effet d'un champ magnétique extérieur sur la résistivité (d'après Matsukura et al. [Matsukura98]).

en manganèse est élevée, contiennent une forte densité de défauts de compensation. La croissance hors d'équilibre par épitaxie par jet moléculaire

à basse température présente l'avantage de pouvoir introduire de relativement grandes concentrations d'impuretés, mais a l'inconvénient de favoriser l'apparition de certains défauts de compensation.

1.2.2 Résistivité en fonction de la température

Les mesures de résistivité en fonction de la température (*Fig. 1.10*) montrent que l'échantillon optimal, pour lequel la température de Curie est la plus élevée, est en fait proche de la transition métal-isolant. Le caractère métallique ou isolant des échantillons dépend fortement de la concentration (i) en ions magnétiques, (ii) en porteurs de charge en lien avec la concentration des défauts de compensation. Les transitions isolant-métal puis métal-isolant se produisent successivement en augmentant x_{Mn} laissant une fenêtre étroite dans laquelle GaMnAs est dans une phase métallique (correspondant à $0.035 \leq x_{\text{Mn}} \leq 0.05$ sur la figure). Il faut également souligner que par comparaison avec la figure 1.9 on n'observe pas d'anomalie dans le comportement de la température de Curie au voisinage de la transition métal-isolant. En effet, il est souvent supposé qu'une haute température de Curie est nécessairement liée au caractère métallique de l'échantillon. Nous reviendrons sur ces aspects ultérieurement.

1.2.3 Défauts de compensation et effet du recuit sur les échantillons

L'observation des mesures expérimentales réalisées sur des échantillons avant et après recuit s'avère riche d'enseignements. Kirby et ses collaborateurs ont étudié la dépendance en fonction de la profondeur des propriétés magnétiques et structurales par des mesures de réflectométrie de neutrons polarisés [Kirby04]. Les composantes nucléaires (ρ_{nuc}) et magnétique (ρ_{mag}) sont extraites de la mesure de profil de densité de longueur de diffusion (Scattering Length Density ou SLD). La figure 1.11 montre les profils de densité de Manganèse (ρ_{nuc} donnant la concentration totale en Mn) et d'aimantation (la composante magnétique ρ_{mag} étant proportionnelle à l'aimantation M du film) mesurés sur des échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ contenant environ 7% d'impuretés magnétiques. On observe que l'échantillon non recuit présente une aimantation et une densité de Mn très inhomogènes. En partant du substrat on voit que l'aimantation augmente jusqu'à atteindre un maximum très proche de la surface libre. La composante nucléaire décroît d'abord puis reste relativement uniforme en

approchant de la surface libre. Ces deux observations suggèrent que la quantité de manganèses actifs (non compensés) Mn_{Ga} augmente progressivement en allant vers la surface libre. L'échantillon recuit montre quant à lui une aimantation et une densité de manganèse relativement uniforme sur une très grande partie de son épaisseur (au-delà de 100 à 200 Å du substrat et de la surface libre). On observe aussi que la couche recuite présente une aimantation moyenne environ 3 fois plus élevée que la couche non recuite. Les auteurs rapportent également que le recuit augmente la température de Curie qui passe de 60 K à 125 K. L'effet du recuit s'interprète par une redistribution de certains défauts de compensation que sont les manganèses interstitiels Mn_I [Maca02, Yu02, Yu03]. Lors du recuit, ces défauts diffusent vers la surface de l'échantillon où ils n'interagissent plus avec les moments magnétiques des manganèses actifs. Les Mn_I présentent deux inconvénients pour les propriétés des couches.

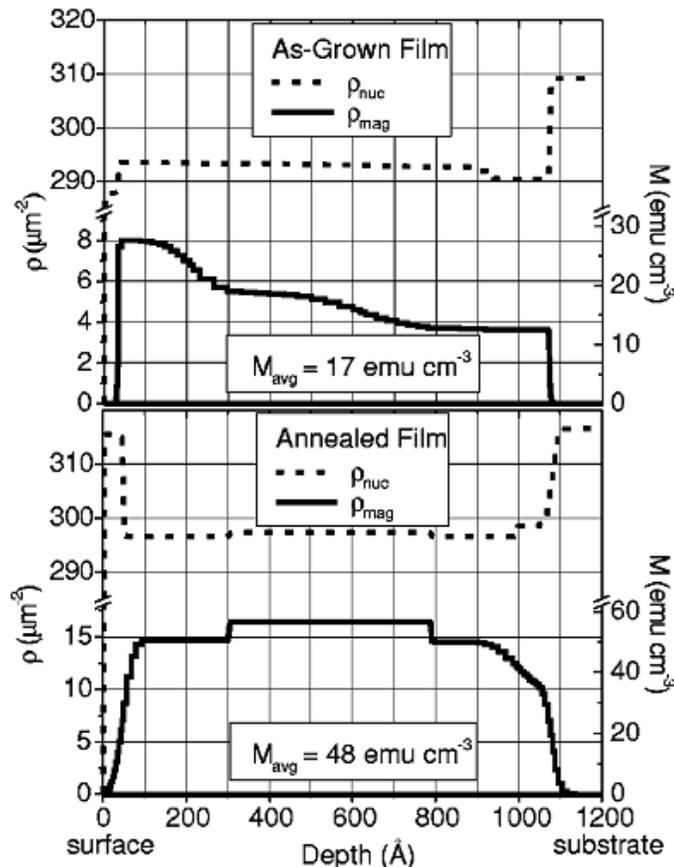


Fig. 1.11- Profile d'aimantation et de densité de Mn (Scattering Length Density). Pour une couche de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ($x \approx 7\%$) non recuite (haut) et une couche après recuit (bas) (d'après Kirby et al. [Kirby04]).

En effet, le Manganèse placé en position interstitielle est un double donneur au même titre d'ailleurs que l'Arsenic en position d'antisite [Sanvito01b,

Yu03] : leur présence va diminuer la densité de trous et donc les couplages magnétiques. De plus, Mn_I se localise préférentiellement près d'un Mn substituant un atome de Gallium (*figure I.12*) et donne lieu à un fort couplage antiferromagnétique (superéchange) avec ce dernier [Blinowski03].

Ainsi, le recuit permet de libérer les impuretés magnétiques actives en favorisant la diffusion des Mn_I vers la surface de l'échantillon, augmentant de ce fait la concentration des porteurs de charge. La croissance hors d'équilibre par épitaxie par jet moléculaire à basse température, associée à la maîtrise des techniques de recuit représente donc un enjeu important pour l'élaboration de matériaux à haut potentiel technologique basés sur les semiconducteurs III-V.

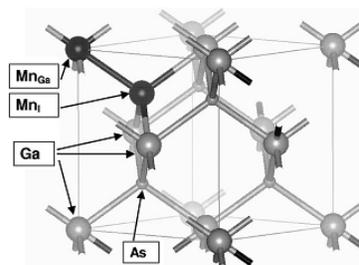


Fig.I.12- Paire $Mn_{Ga}-Mn_I$ dans un réseau GaAs (d'après J. Blinowski and P. Kacman [Blinowski03])

Les nombreuses études, tant théoriques qu'expérimentales, entreprises sur GaMnAs, ont fait de ce matériau un véritable prototype de semiconducteur magnétique dilué III-V. Soulignons par ailleurs, qu'à concentration fixée en impuretés magnétiques, GaMnAs présente la température de Curie la plus élevée parmi les DMS III-V.

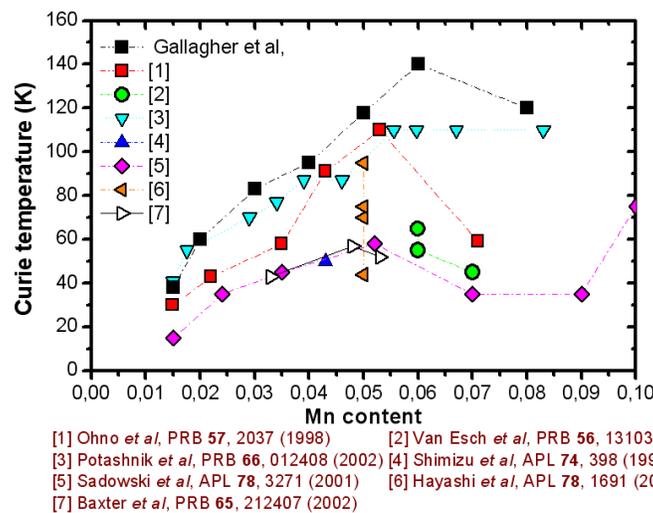


Fig. I.13 - Température de Curie mesurées par différents groupes en fonction de la concentration en Mn pour divers échantillons de GaMnAs recuits ou non recuits (d'après J. Sinova [Sinova02b])

Dans la suite, je montrerai en effet que la dilution obtenue par distribution aléatoire (absence de régions inhomogènes) de manganèse dans une matrice de GaAs est en fait proche de la situation que l'on peut qualifier d'optimale dans le cas des (III-Mn)V. La figure 1.13 est très intéressante car elle montre la disparité des températures de Curie obtenues par différents groupes pour divers échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Pour une concentration en manganèse donnée, ces résultats démontrent à quel point les défauts introduits durant le processus de croissance peuvent produire des changements drastiques sur les températures de transitions des échantillons. Par exemple pour la concentration $x = 0.05$ on observe que les températures de Curie varie entre 40 K et 120 K. La compréhension de cette extrême sensibilité des propriétés physiques aux différents types de désordres, dont font partie les défauts de compensation ainsi que la dilution des Mn dans la matrice, est un véritable challenge. On comprend alors que l'espoir d'atteindre des températures de Curie situées au-delà de l'ambiante passe aussi par une maîtrise des procédés d'élaboration étroitement liée à une compréhension de la physique fondamentale sous jacente.

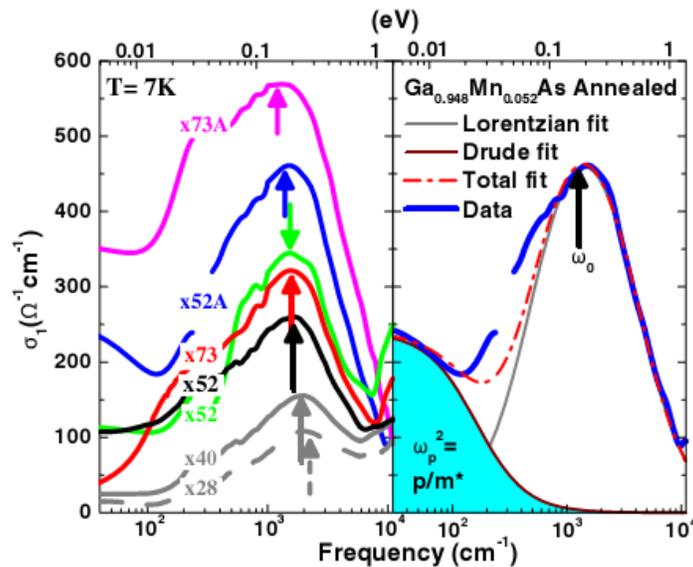
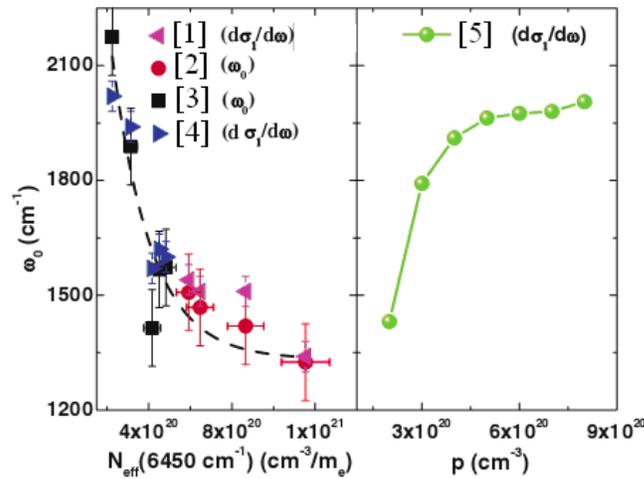


Fig.1.14 – (Gauche): Partie réelle de la conductivité optique pour divers échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x=2.8$; 4.0 ; 5.2 ; 7.3 %). Les échantillons marqués « A » sont recuits. (Droite): fit des données expérimentales pour l'échantillon recuit $x=5.2\%$ avec le modèle de Drude Lorentz (voir texte). (D'après Burch et al. [Burch06])

1.2.4 Mesures de la conductivité optique

Les mesures de conductivités optiques effectuées récemment par Burch et ses collaborateurs [Burch06] permettent d'illustrer l'effet du recuit sur les propriétés de transport. La figure 1.14 montre la conductivité optique pour différents échantillons dont certains sont recuits. Après recuit, on observe une forte augmentation de la conductivité optique sur une large gamme de fréquence et en particulier une augmentation significative de la conductivité à fréquence nulle. Cette observation est cohérente avec l'augmentation de la densité de trous obtenue après recuit. Notons également que, contrairement aux échantillons non recuits, les couches obtenues après recuits (comportant $x = 5.2\%$ et 7.3% d'impuretés magnétiques) présentent clairement une composante de Drude pour la conductivité conformément au modèle semi classique de Drude-Lorentz utilisé par les auteurs :

$$\sigma_1(\omega, x) = \frac{\Gamma_D^2}{\Gamma_D^2 + \omega^2} \sigma_{dc} + \frac{A\omega^2\Gamma_L^2}{(\Gamma_L\omega)^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2} \quad (I.6)$$



- [1],[2] K.S. Burch et al. PRL 97, 087208 (2006)
 [3],[4] E.J. Singley et al. PRL 89, 097203 (2002) et PRB 68, 165204 (2003)
 [5] J. Sinova et al., Phys.Rev. B 66, 041202 (2002)

Fig.1.15 - A gauche (« redshift ») : Position en fonction du poids spectral N_{eff} (proportionnel à la densité p de trous) du pic de la résonance MIR déterminé soit en posant $d\sigma_1/d\omega=0$, soit par le modèle de Drude Lorentz. A droite (« blueshift ») : résultats obtenus dans le cadre d'un modèle théorique privilégiant le scénario dit de « bande de valence » pour $Ga_{0.95}Mn_{0.05}As$. (D'après Burch et al. [Burch06])

Dans cette équation le premier terme décrit la réponse des porteurs libres. La fréquence Γ_D est liée à la diffusion des porteurs libres et σ_{dc} est la conductivité optique à fréquence nulle (Pic de Drude). Le second terme décrit les transitions inter bandes à la fréquence centrale ω_0 et la largeur à mi hauteur de la Lorentzienne est donnée par la fréquence Γ_L . Pour chacune des couches on observe dans le spectre une résonance dans l'infrarouge moyen (midinfrared (MIR) resonance). En exploitant la position des pics de résonance en fonction de la densité de trous, Burch et ses collaborateurs montrent que le niveau de Fermi des couches de GaMnAs réside nécessairement dans une bande d'impuretés bien définie. En effet, à partir de la figure 1.15 (gauche), Burch et ses collaborateurs ont montré qu'en augmentant la densité de porteurs, la fréquence centrale des transitions inter-bandes diminue (« redshift »). Ces récents résultats expérimentaux sont en contradiction avec les prédictions théoriques de Sinova et ses collaborateurs [Sinova02] (figure 1.15 (droite)) pour lesquels le niveau de Fermi est situé dans la bande de valence de GaMnAs. Ces résultats sont très importants puisqu'ils fournissent des arguments expérimentaux de poids contre le scénario dans lequel la bande d'impureté est complètement noyée dans la bande de valence.

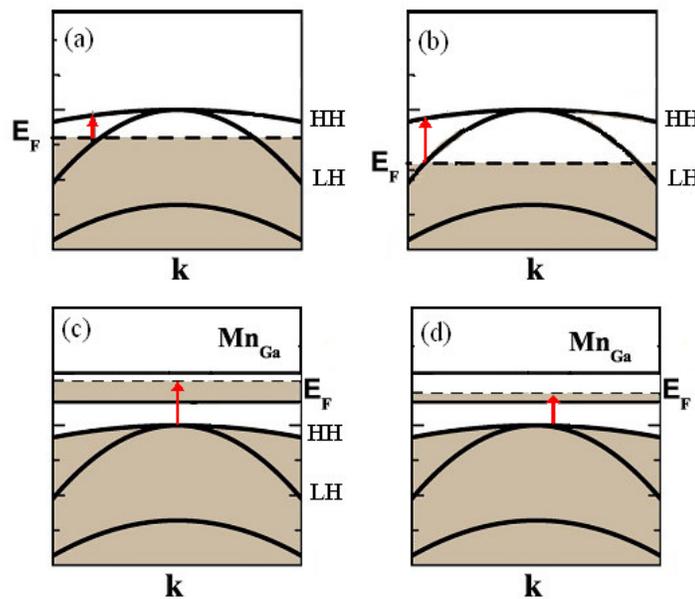


Fig.1.16 - Les deux scénarios pour la structure électronique de GaMnAs : (i) Absence de bande d'impuretés avec un niveau de Fermi dans la bande de valence ((a) et b)) (états peu perturbés) ; (ii) Le niveau de Fermi est dans la bande d'impuretés ((c) et (d))(états à fort caractère p-d)

Les schémas (a) et (b) de la figure 1.16 illustrent les transitions inter-bandes du scénario (i) dans lequel le niveau de Fermi E_F est dans la bande de

valence. Tandis que les schémas (c) et (d) illustrent le scénario (ii) privilégiant un niveau de Fermi à l'intérieur d'une bande d'impureté bien définie. En augmentant la densité de porteurs, les fréquences de transitions augmentent dans le scénario (i) contrairement au cas du scénario (ii). La comparaison avec leurs résultats expérimentaux a ainsi permis à Burch et ses collaborateurs de trancher en faveur du scénario (ii).

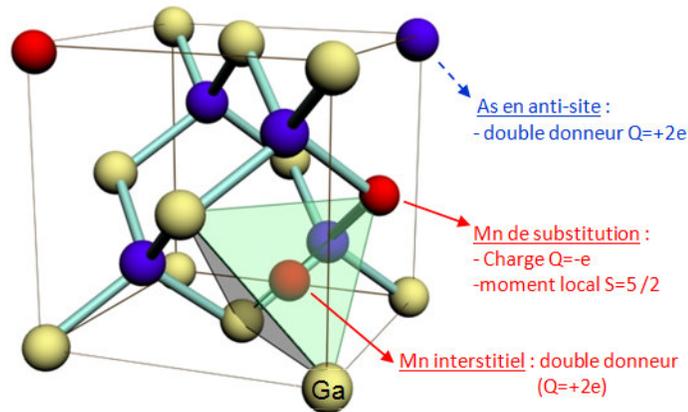


Fig.I.17 - Maille de GaMnAs et ses principaux défauts : As en position d'antisite (défaut double donneur favorisé à basse température) et Mn interstitiel double donneur. Les charges indiquées sont relative à la maille neutre de GaAs.

Ces quelques observations montrent bien que les propriétés physiques des DMS sont dépendent fortement des conditions de croissance des échantillons, de la densité d'impuretés magnétiques et de porteurs de charge. Lors de l'élaboration des échantillons par MBE, divers types de défauts apparaissent. Parmi ces défauts on peut citer les lacunes d'ions du semiconducteur hôte, les défauts de substitution en position d'antisite ou encore, le placement en position interstitielle des impuretés magnétiques. Certains de ces défauts ont une incidence importante sur les propriétés de transport et magnétiques du matériau : les défauts de compensation. Par exemple dans GaMnAs, l'arsenic peut se trouver en position d'antisite (As_{Ga}) lorsqu'il occupe un site du réseau du Gallium. La concentration de ce type de défauts a pu être estimé à une proportion qui peut être relativement élevée [Grandidier00, Glas04] (jusqu'à environ 2% des sites du réseau du Gallium). Par ailleurs, de part sa faible solubilité dans la matrice de l'hôte, une portion des Manganèse (jusqu'à 20% environ) peuvent occuper de façon préférentielle des sites interstitiels (Mn_I) du réseau (fig. I.17), avec une probabilité plus élevée en position plus proche voisin des sites As [Glas04]. A ce stade, on comprend bien l'importance du rôle joué par les défauts de compensation tels que les Manganèse en interstitiels ou l'arsenic en position d'antisite sur les propriétés de transport et

magnétiques des échantillons. Contrairement aux impuretés Mn_I , l'arsenic en position d'anti-site reste stable jusqu'à des températures de l'ordre de 450°C [Bliss92], par conséquent ils ne peuvent pas être retirés lors du processus de recuit à basse température.

I.3 Les approches théoriques

I.3.1 Introduction

Dans les semiconducteurs magnétiques dilués, l'interaction ferromagnétique entre les spins des impuretés magnétiques distribuées de façon aléatoire est induite par les porteurs. Les études théoriques des semiconducteurs magnétiques dilués sont principalement basées sur deux types d'approches. Dans le premier type d'approche, les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [Hohenberg64, Kohn65] et sur l'approximation de densité locale de spin (LSDA ou LSDA+U) [vonBarth72, Jones89]. Ces méthodes dites *ab initio* sont spécifiques à chaque matériau et présentent l'avantage de n'utiliser que peu, voire aucun, paramètres ajustables. En ce sens l'effet de l'impureté magnétique sur la structure de bande du semiconducteur hôte est traité de façon que l'on pourrait qualifier d'exacte. Soulignons que dans ces approches, le désordre est traité soit dans le cadre de la CPA (Coherent Potential Approximation) [Soven67, Velický68, Blackman71] soit en combinaison avec des calculs supercell [Wei91, Mäder95, Sandratskii03, Sandratskii04]. Un autre type d'approche est basé sur l'usage d'Hamiltoniens effectifs dans lesquels sont introduits des paramètres qui peuvent être fixés à l'aide de mesures expérimentales. Dans cette catégorie, le modèle le plus couramment utilisé [Bhattacharjee83, Furdyna88, Dietl94, Wang94, Jungwirth99, Dietl00, König00, Dietl01, Dietl01b, Abolfath01, Vurgaftman01] combine un Hamiltonien $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ de Kohn-Luttinger et Kane [Luttinger55, Slater54, Kane56, Kane57, Dresselhaus55, Kane82] à plusieurs bandes et un Hamiltonien d'échange « *s,p-d* » (*kinetic-exchange interaction*) décrivant le couplage entre les porteurs itinérants et les spins localisés des impuretés magnétiques :

$$H = H_{\text{trous}} + J_{pd} \sum_{i,I} \vec{S}_I \cdot \vec{s}_i \delta(\vec{r}_i - \vec{R}_I) \quad (I.7)$$

Dans cette expression, le premier terme H_{trous} contient le Hamiltonien $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ de Kohn-Luttinger-Kane. Le second terme est le Hamiltonien d'échange « *p-d* »

dans lequel \overline{S}_I désigne l'opérateur de spin de l'impureté magnétique localisé au site \overline{R}_I , et \overline{s}_i est l'opérateur de spin d'un porteur au site \overline{r}_i du réseau hôte. J_{pd} est le couplage magnétique local entre le spin du porteur et celui de l'impureté localisée. Le Hamiltonien de Kohn-Luttinger à plusieurs bandes présente certains avantages par rapport à d'autres types d'approches. En effet, il permet de décrire de façon relativement réaliste la structure de bande du semi-conducteur hôte au voisinage du sommet de la bande de valence et d'inclure également l'effet du couplage spin-orbite. Cependant, il faut garder à l'esprit que cette approche suppose que les états proches du niveau de Fermi ont essentiellement le caractère de la bande de valence du semi-conducteur hôte, et qu'ils ne sont donc pas trop perturbés par la présence des impuretés magnétiques.

Notons que le Hamiltonien d'échange « *sp-d* » est d'une grande importance en physique puisque selon les densités relatives des porteurs et des impuretés magnétiques, il décrit, par exemple, le modèle Kondo, le modèle de réseau Kondo (Kondo lattice model) et le modèle de double échange Zener. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans la suite du manuscrit. L'amplitude et le signe du couplage à courte portée J_{pd} entrant dans ce Hamiltonien effectif sont déduits d'analyses de données expérimentales parfois contradictoires. En effet, diverses mesures expérimentales pour GaMnAs conduisent à différentes valeurs de ce couplage mais aussi à un couplage soit ferromagnétique soit antiferromagnétique ($-3.3 \leq J_{pd} \leq +3.3$ eV) [Szczytko96, Matsukura98, Okabayashi98, Szczytko99, Omiya00]. Par exemple, les mesures de magnéto-transport sur des échantillons très dilués de Szczytko et collaborateurs [Szczytko96] conduisent à un couplage effectif ferromagnétique $J_{pd} \approx -2.5$ eV. Par contre, des mesures de spectroscopie par photoémission faites par Okabayashi et collaborateurs conduisent à un couplage antiferromagnétique $J_{pd} = 1.2 \pm 0.2$ eV pour GaMnAs [Okabayashi98]. Par ailleurs, les données de spectroscopie infrarouge [Linnarsson97] analysées par Bhattacharjee et à la Guillaume [Bhattacharjee00] à partir de la théorie de masse effective de Baldereschi-Lipari conduisent à une valeur proche de 0.9 eV en bon accord avec la valeur calculée par Okabayashi et collaborateurs en utilisant des paramètres issus de mesures de photoémission. En outre, les calculs ab initio de M. Shirai et ses collaborateurs [Shirai98] confirment le caractère antiferromagnétique du couplage local J_{pd} . Il est maintenant assez généralement admis que dans les systèmes (III,Mn)-V le couplage J_{pd} est antiferromagnétique et vaut environ 1.2 eV. Notons également que la valeur de ce couplage est similaire à la valeur admise pour les DMS II-VI. Cette valeur est d'ailleurs souvent considérée comme indépendante de l'hôte semiconducteur [Dietl00, Dietl01].

1.3.2. Théorie champ moyen pour les semiconducteurs magnétiques dilués

Parmi les théories considérant que les porteurs itinérants résident dans la bande de valence, le modèle de Zener traité en champ moyen (*mean-field Zener model*) est le plus largement appliqué. Dans cette approche, la minimisation d'une fonctionnelle d'énergie libre $F(M)$ de Ginzburg-Landau [Landau80] permet de déterminer l'aimantation M des spins localisés et par suite d'accéder à la température de Curie. Dans l'approche champ moyen, les fluctuations thermiques ou quantiques des spins des porteurs et des impuretés magnétiques sont traitées de manière simplifiée et sous-estimées. Une autre simplification qui intervient souvent est l'approximation du cristal virtuel (VCA) [Jungwirth99, Dietl00, Dietl01, Jungwirth02, Sato03, Priour04]. Cette approximation traite le potentiel ressenti par un électron comme la moyenne entre les deux matériaux extrêmes où la concentration en impuretés vaut respectivement $x = 0$ et $x = 1$. En d'autres termes l'approximation VCA restaure l'invariance par translation du réseau en imposant une distribution homogène des éléments magnétiques dans un milieu effectif (*Figure I.18*).

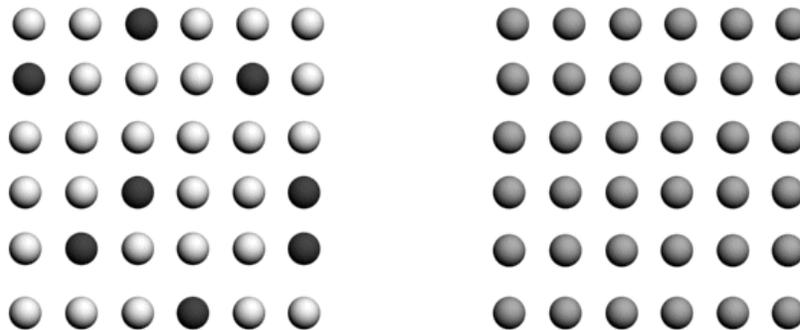


Fig.I.18 - Représentation schématique de l'approximation du cristal virtuel. (Gauche) Les symboles pleins sont les sites occupés par des impuretés distribuées de façon aléatoire sur les sites du réseau – (Droite) Le milieu effectif schématique correspondant dans l'approximation du cristal virtuel (VCA)

Il faut également noter que l'approximation VCA implique un traitement perturbatif du couplage J_{pd} . En d'autres termes les processus de diffusion multiples sur les impuretés ne sont pas pris en compte. Nous reviendrons plus en détail sur ces approximations dans le chapitre suivant. Ce modèle de

Zener, traité en champ moyen et à l'approximation du cristal virtuel, prédit en particulier une augmentation de la température de Curie en accroissant la densité d'impuretés magnétiques et celle des porteurs selon l'équation [Dietl00, Dietl01, Jungwirth99, Jungwirth02]:

$$T_C \propto xp^{1/3} J_{pd}^2 \quad (I.8)$$

Comme nous l'avions discuté précédemment, ce modèle prédit pour GaMnAs une température de Curie au-delà de 300K pour une concentration de 10% d'impuretés magnétiques et prévoit également une phase ferromagnétique pour GaMnN au delà de la température ambiante avec 5% de Mn [Dietl00]. Il faut également noter que cette approche propose une description du ferromagnétisme dans les DMS dans un régime où les porteurs sont délocalisés dans le haut de la bande de valence voire « faiblement » localisé (longueur de localisation plus grande que les distances typiques d'échange magnétique). Dans sa forme la plus simple, le modèle de Zener conduit à un modèle du type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [Ruderman54, Kasuya56, Yosida57] décrivant le couplage indirect entre les spins localisés induit par un gaz de porteurs faiblement localisés. Cette approche a été utilisée par Matsukura et ses collaborateurs pour proposer une interprétation de l'origine du ferromagnétisme dans GaMnAs [Matsukura98].

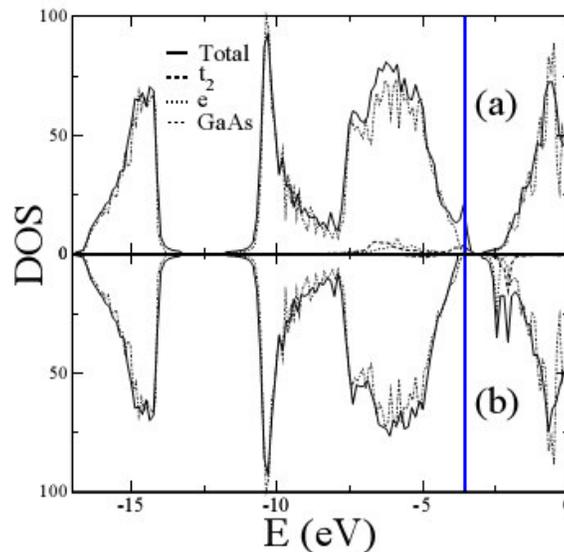


Fig.1.19 - Densité partielle d'états calculée dans l'approche LDA pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ pour $x=3.125\%$: (a) spins majoritaires, (b) spins minoritaires. La ligne verticale correspond au niveau de Fermi (d'après Sanvito et al. [Sanvito02])

En particulier, prenant une valeur $J_{pd} = 3.3$ eV, Matsukura et ses collaborateurs concluent que l'interaction RKKY est responsable de l'apparition du ferromagnétisme dans GaMnAs. Nous reviendrons plus en détail sur le modèle RKKY au cours du prochain chapitre.

1.3.3 Calculs ab initio pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$

Les calculs ab initio, basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), sont des outils importants pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux. En particulier, les calculs DFT basés sur l'approximation de densité locale de spin (LSDA ou LSDA+U) permettent d'étudier la structure électronique ou encore de calculer les intégrales d'échanges en fonction de la concentration d'impuretés magnétiques et en tenant compte de la présence de divers défauts dont les défauts de compensation. Les intégrales d'échanges ainsi calculées pour des matériaux spécifiques peuvent être utilisées dans un Hamiltonien de Heisenberg effectif [Heisenberg28, Dirac35] afin d'accéder aux propriétés magnétiques du matériau (températures de Curie, aimantation, excitations magnétiques...). La figure 1.19 montre les calculs LDA concernant la densité d'états pour GaMnAs contenant $x = 3.125\%$ de Mn [Sanvito02].

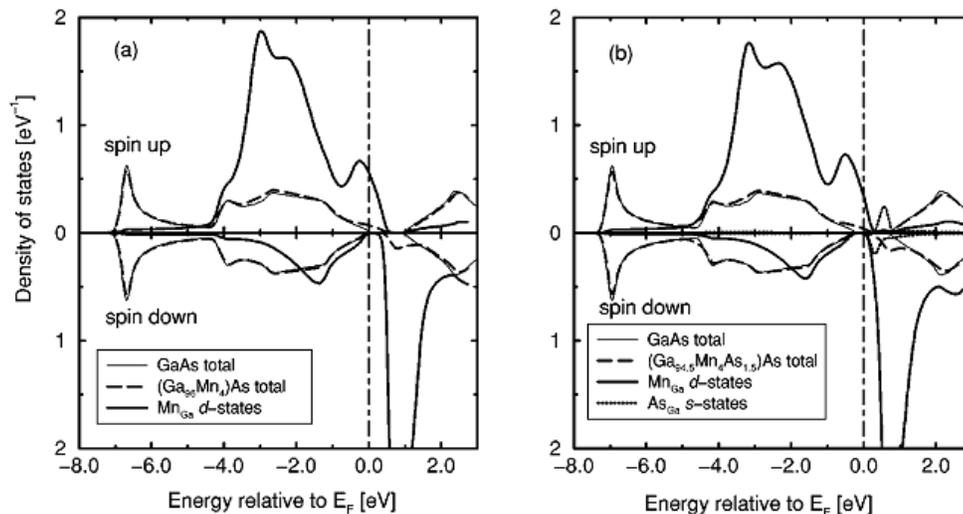


Fig.1.20 - Densités d'états calculées dans l'approche LDA pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ($x = 4\%$) dans la phase ferromagnétique, (a) en absence d'antisites d'arsenic et (b) en présence d'antisites d'arsenic (1.5%). Les états d des Mn sont représentés avec une échelle augmentée. La ligne verticale correspond au niveau de Fermi (d'après Bergqvist et al. [Bergqvist03])

Le caractère semi métallique de GaMnAs apparaît clairement sur cette figure dans la mesure où le niveau de Fermi est situé dans la bande de spins majoritaires et que la bande de spins minoritaires n'est pas occupée. Par conséquent ces calculs prédisent donc une polarisation en spin des porteurs de 100 %. L'apparition d'un pic dans la bande majoritaire à proximité du niveau de Fermi est due à l'incorporation des impuretés magnétiques dans le semiconducteur hôte. Les calculs LDA de la figure 1.20 concernent la densité d'états pour GaMnAs contenant $x = 4\%$ de Mn, sans antisites d'arsenic (Fig. 1.20 a)) et avec 1.5% d'antisites (Fig. 1.20 b)) [Bergqvist03]. La présence de ces défauts d'arsenic ajoute des niveaux dans le gap au dessus du niveau de Fermi. La présence de ces défauts n'affecte pas l'ensemble des caractéristiques de la structure électronique et GaMnAs conserve son caractère semi métallique. Cependant le niveau de Fermi est déplacé vers des énergies plus élevées pour tenir compte des électrons apportés par ces défauts et de l'apparition dans le gap d'une bande d'états associés. Dans les calculs ab-initio, le couplage entre les états d des impuretés magnétiques et les états du semiconducteur hôte est pris en compte de façon non perturbative. Les intégrales d'échange ainsi obtenues sont réalistes et ne dépendent pas de paramètres ajustables. La figure 1.21 montre l'effet de la présence d'antisite d'arsenic sur les intégrales d'échanges entre les spins localisés dans GaMnAs contenant 5% d'impuretés magnétiques [Kudrnovsky04] et de 0 à 1.5% d'arsenic en antisite.

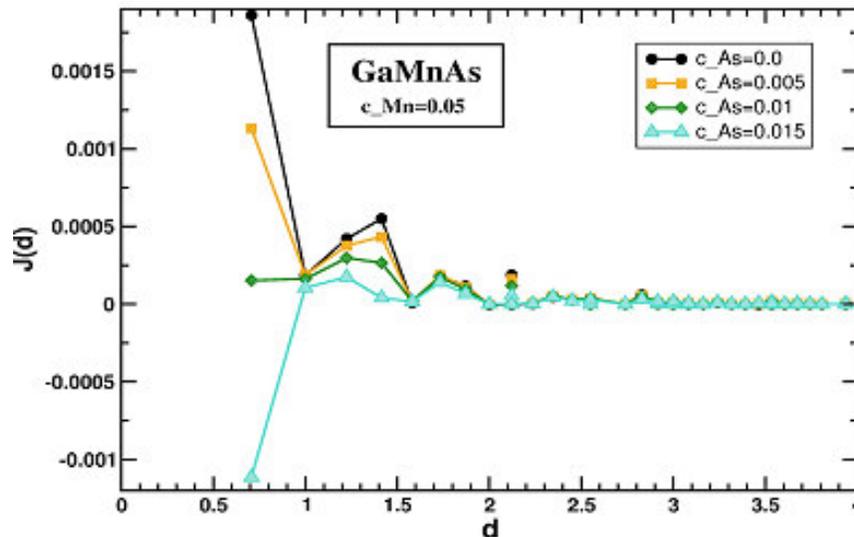


Fig.1.21 - Intégrales d'échanges calculés dans l'approche LDA pour $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques dans $Ga_{0.95-y}Mn_{0.05}As_y$ pour différentes concentrations d'arsenic en antisite (d'après [Kudrnovsky04])

On observe que les intégrales d'échanges représentées en fonction de la distance entre impuretés sont à relativement courte portée et restent ferromagnétiques jusqu'à une introduction d'1% d'arsenic en antisite. Pour 1.5% d'antisite, seul l'échange entre premiers voisins est antiferromagnétique. En outre ces échanges ne présentent pas d'oscillations de type RKKY. Afin d'accéder aux propriétés magnétiques du matériau étudié, un traitement efficace du Hamiltonien de Heisenberg effectif est alors nécessaire. Il est en effet primordial de tenir compte à la fois des fluctuations thermiques et de l'effet du désordre dû à la distribution aléatoire des impuretés dans le semiconducteur hôte. Un tel traitement du hamiltonien de Heisenberg effectif peut être obtenu soit dans le cadre de calculs Monte Carlo [Bergqvist04, Sato04], soit comme nous le détaillerons par la suite, dans le cadre de la théorie semi-analytique auto cohérente SC-LRPA (Self Consistent Local Random Phase Approximation) développée par G.Bouzerar et collaborateurs [G.Bouzerar05]. Dans cette théorie récente, le désordre est traité de façon exacte tandis que les fluctuations quantiques sont traitées dans le cadre de l'approximation local RPA (ce qui généralise la RPA standard au système désordonnés). Les fonctions de Green pour les diverses configurations de désordre sont alors obtenues de façon self consistante.

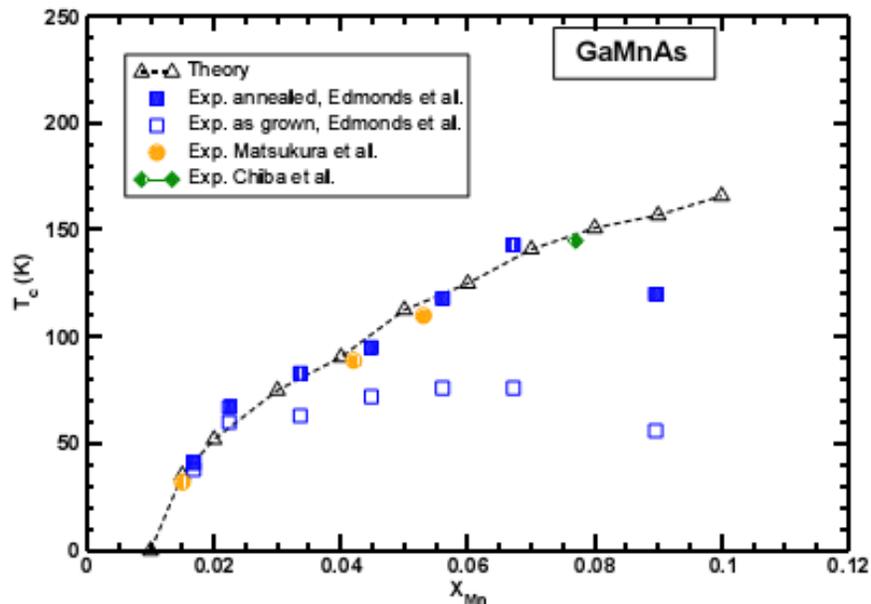


Fig.I.22 – Température de Curie en fonction de la concentration en Mn pour divers échantillons de $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Les points théoriques sont les triangles, les autres symboles sont les valeurs expérimentales : les symboles ouverts concernent les échantillons non recuits et les autres sont recuits de façon optimale. (D'après G. Bouzerar et al. [G.Bouzerar05])

Il est à noter que les calculs SC-LRPA ont l'avantage d'être au moins trois ordres de grandeur plus rapides que les calculs Monte Carlo. La figure [I.22](#) montre les températures de Curie en fonction de la concentration en Manganèse pour divers échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [[G.Bouzerar05](#)]. Les points théoriques sont calculés ici dans le cadre de la SC-LRPA avec des intégrales d'échange calculées *ab initio* pour des échantillons exempts de défauts de compensation. On peut voir que l'accord obtenu avec les valeurs expérimentales des températures de Curie mesurées sur les échantillons recuits de façon optimale est excellent à l'exception de l'échantillon expérimental recuit contenant 9% d'impuretés magnétiques. G.Bouzerar et ses collaborateurs suggèrent en fait que le processus de recuit pour ce dernier échantillon n'est pas optimal. Rappelons par exemple, que des défauts de compensation tel l'arsenic en position d'anti-site ne sont pas facilement éliminés lors du processus de recuit à basse température. Notons que les calculs SC-LRPA prédisent un seuil autour de 1.5% d'impuretés au dessous duquel la phase ferromagnétique disparaît. L'approche en deux temps, échanges calculés *ab initio* et traitement SC-LRPA du Hamiltonien de Heisenberg effectif, reproduit très bien les valeurs expérimentales des T_C . Cependant, le calcul des intégrales d'échange comporte une multitude d'effets dus à la structure complexe du matériau. Il devient alors extrêmement difficile d'isoler de façon simple les paramètres essentiels qui gouvernent l'apparition d'une phase ferromagnétique. En effet, on peut légitimement se demander si une approche modèle suffirait à capturer la physique de ces matériaux où le désordre joue un rôle crucial. L'avantage d'une modélisation simple permettrait de mettre en évidence les importances relatives des divers paramètres comme le couplage local J_{pd} , la densité de porteurs, la largeur de bande, ... ou encore de clarifier le rôle de la bande d'impuretés.

1.3.4. Une approche modèle est elle possible ?

Les quelques résultats expérimentaux que nous avons vus dans la section I.2 montrent déjà la richesse des propriétés physiques des semiconducteurs magnétiques dilués dont l'un des prototypes représentant les III-V est GaMnAs. La présence de défauts spécifiques aux DMS a des conséquences importantes sur les propriétés de transport et magnétiques. Par ailleurs la distribution des impuretés magnétiques dans la matrice hôte joue également un rôle dans ces propriétés. Les approches modèles les plus couramment utilisées ne rendent pas compte de certaines caractéristiques de ces matériaux : présence d'une bande d'impuretés, transition métal isolant, ... et

donnent des prédictions qui ne sont pas toujours en accord avec les calculs *ab initio* (densités d'états, polarisation de spins, nature des intégrales d'échange, ...). Les approches *ab initio* combinées aux calculs Monté Carlo ou avec la RPA locale auto-cohérente ont conduit à des succès importants dans la compréhension des systèmes magnétiques dilués. Ce type de calcul prend en compte de façon réaliste la structure de bande complexe du matériau ainsi que l'hybridation des orbitales. En contrepartie, l'importance de paramètres pertinents de la physique sous jacente est rendue obscure. L'objectif de cette thèse est de rechercher un modèle minimal permettant de comprendre l'origine du ferromagnétisme dans les matériaux dilués et de réconcilier les approches modèles et celles qui sont basées sur les calculs *ab-initio*. Dans ce manuscrit, nous montrerons en particulier l'importance du désordre dans les systèmes dilués et la nécessité de prendre en compte de façon précise les fluctuations thermiques. En particulier, dans la recherche d'un modèle minimal, nous verrons que des traitements trop simplifiés mais très souvent utilisés, comme l'approximation « champ moyen – cristal virtuel » (ou mean field virtual crystal : MF-VCA) couplée à un traitement perturbatif des couplages magnétiques locaux, sont la plupart du temps inappropriés. Nous montrerons également qu'un paramètre important dans ces matériaux a été négligé : le potentiel local V dû à la charge apportée lors de la substitution d'un ion hôte par un ion magnétique. Ce potentiel local V sera pris en compte dans le modèle « V-J » (où J est le couplage magnétique local entre un porteur itinérant et un spin localisé) qui fera l'objet d'une étude détaillée dans la recherche d'un modèle minimal complet.

Chapitre 2

LE MODELE RKKY

II.1 Introduction

II.1.1 Quelques généralités

La compréhension de l'origine du ferromagnétisme dans les semiconducteurs magnétiques III-V nécessite de cerner la nature des échanges magnétiques dans ces systèmes désordonnés. C'est en effet un point central car les controverses liées à la nature des couplages magnétiques sont nombreuses et ont longtemps perduré. Dans les DMS, il est généralement admis que l'échange magnétique indirect entre les spins localisés est induit par le gaz de « porteurs itinérants ». Ces porteurs sont, par exemple dans le cas de GaMnAs, introduits après substitution du Gallium (de valence 3+) par Mn^{2+} . La persistance des controverses évoquées dans le chapitre précédent (importance du désordre, rôle de la bande d'impuretés, nature des échanges magnétiques ...) est de fait nourrie par le succès apparent de traitements simplifiés des modèles Heisenberg effectifs décrivant les interactions entre spins localisés (spin de Mn^{2+} dans GaMnAs) via le gaz de porteurs itinérant. Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect essentiel dans la suite du manuscrit. Comme, je l'ai mentionné dans le premier chapitre, les approches phénoménologiques qui ont conduit à une description convenable du ferromagnétisme dans les matériaux II-VI dopé p (par exemple ZnMnTe codopé par de l'azote N) supposent que les couplages sont de type RKKY (pour Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida). Cependant, ces approches ont induit quelques confusions en ce qui concerne les matériaux III-V comme InMnAs, GaMnAs ou encore GaMnN. Par ailleurs nous avons pu voir également que les températures de Curie mesurées expérimentalement sont très sensibles aux méthodes de préparations des échantillons (voir figure [1.13](#) par exemple). Dans le modèle « champ moyen – Zener » où les échanges effectifs ont la forme RKKY standard, les températures de Curie suivent une loi de puissance simple $T_C \propto n_h^{1/3}$ (voir équation [\(I.1\)](#)) en fonction de la densité de porteurs et pour une concentration

x fixée d'impuretés magnétiques. Des aspects importants sont négligés dans une telle approche dont l'importance du désordre (impuretés distribuées sur les sites) et des fluctuations thermiques, ainsi que les mécanismes liés à la compensation [Wang04, Kirby04]. Par ailleurs, des calculs *ab initio* qui tiennent compte des effets réalistes de la structure de bande montrent que la description en terme d'échange RKKY n'est pas correcte, en particulier les échanges dépendent non seulement de la distance mais également des directions spécifiques du réseau [Sandratskii02, Mahadevan04]. Des calculs des intégrales d'échange pour lesquels le désordre est traité dans l'approximation CPA (Coherent Potential Approximation) [Soven67, Velický68, Blackman71] sur la base d'un modèle simple à une bande, ont montré que la nature RKKY est restreinte à des faibles valeurs de l'amplitude du couplage local J_{pd} (relativement à la largeur de bande des porteurs) [G.Bouzerar03(a)]. Des calculs qui prennent également en compte les effets du désordre sur les porteurs itinérants dans le cadre de la CPA indiquent que, contrairement à l'approche RKKY, les échanges magnétiques effectifs n'oscillent pas et sont de plus exponentiellement atténués avec la distance [G.Bouzerar03(b)]. Dans une approche différente, Brey et ses collaborateurs utilisent une description $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ pour la structure de bande avec un couplage J_{pd} non local traité de façon perturbative [Brey03]. Dans leur étude, le caractère non local du couplage J_{pd} conduit à une suppression des oscillations. Par contre, une autre étude tenant également compte d'une structure de bande réaliste et un couplage non local traité perturbativement donnent des couplages effectifs très différents qui présentent des oscillations RKKY [Timm05]. Soulignons que ces deux études tiennent compte du couplage spin orbite mais ne conduisent pas à la même conclusion quant à son importance. Cependant, une étude basée sur des simulations Monté Carlo [Zhou04] précisent que les effets du couplage spin orbite sur les températures de Curie sont faibles à moins que l'anisotropie induite soit importante, ce qui ne semble pas être le cas des semiconducteurs magnétiques dilués III-V. Concernant le matériau dilué GaMnAs, Fiete et ses collaborateurs ont montré que les effets du couplage spin-orbite sont significatifs pour des concentrations très faibles [Fiete05].

II.1.2 Couplages dans les alliages métalliques

Pour des alliages métalliques comme $Au_{1-x}Fe_x$ il est intéressant d'observer la nature des échanges magnétiques selon la concentration en atome Fe. La figure II.1.b montrant la densité d'état locale résolue en spin pour Fe pour diverses concentrations x dans $Au_{1-x}Fe_x$ indique bien un comportement métallique pour ces échantillons. La figure II.1.a montre l'évolution des échanges $J^{\text{Fe-Fe}}(d)$ (multipliés par d^3) dans ce composé en

fonction de la distance d entre impuretés magnétiques. Dans la limite des très faibles dilutions (deux impuretés Fe dans l'hôte Au), on observe dans le comportement des échanges magnétiques la décroissance en $1/r^3$ caractéristique des oscillations RKKY standard (voir l'inset de la figure II.1.a). En augmentant la concentration en impuretés les oscillations des interactions d'échange sont fortement atténuées. Les caractéristiques de l'atténuation exponentielle des oscillations changent sensiblement en passant d'un régime de très faible dilution à un régime où la quantité d'impuretés est plus élevée.

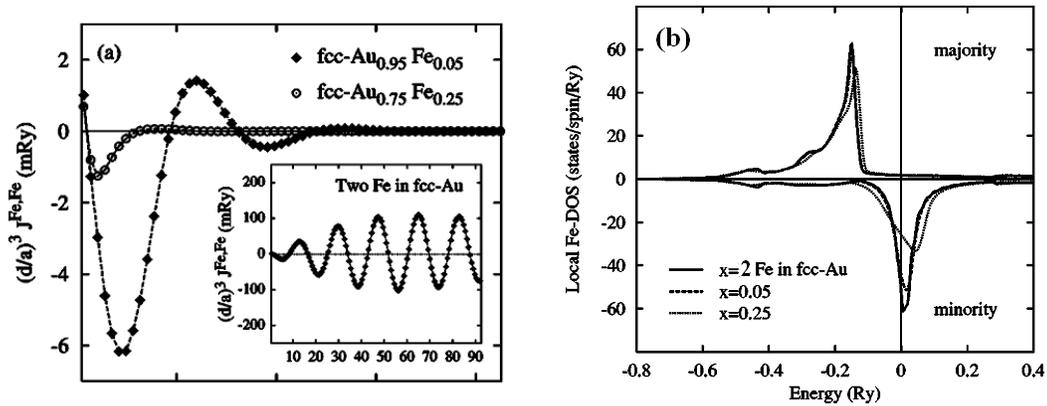


Fig.II.1 –(a) Intégrales d'échanges $(d^3J(d)$ en milli-Rydberg) dans l'alliage $Au_{1-x}Fe_x$ dans la direction cristallographique [110] en fonction de la distance séparant deux atomes Fe. (b) densité d'état locale résolue en spin pour Fe pour 3 concentrations x dans $Au_{1-x}Fe_x$. (d'après S. Khmelevskiy et al. [Khmelevskiy04]).

Cette décroissance exponentielle découle des processus de diffusions multiples des porteurs itinérants par les impuretés magnétiques de Fer distribuées dans le réseau fcc.

II.1.3 Nature des échanges dans les composés II-VI

Sur la figure II.2 sont présentées les intégrales d'échanges calculées *ab initio* dans le composé II-VI $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$ pour diverses densités de porteurs n_h [Kudrnovsky(a)]. La variation du nombre de porteurs est obtenue en changeant la position du niveau de Fermi (approche dite « *rigid band model* ») afin de simuler un codopage ou l'action d'une tension de grille. A titre d'illustration, la figure II.3 montre la densité d'état pour CdTe cristallin sachant que, s'agissant des matériaux II-VI, elle reste faiblement perturbée par la présence d'impuretés magnétiques diluées. Nous aurons l'occasion de rediscuter cet aspect dans la suite du manuscrit. En l'absence de porteurs ($n_h=0$), les échanges pour le composé isolant CdMnTe sont tous

antiferromagnétiques et à relativement courte portée. En effet, dans ce cas le mécanisme dominant est le super échange.

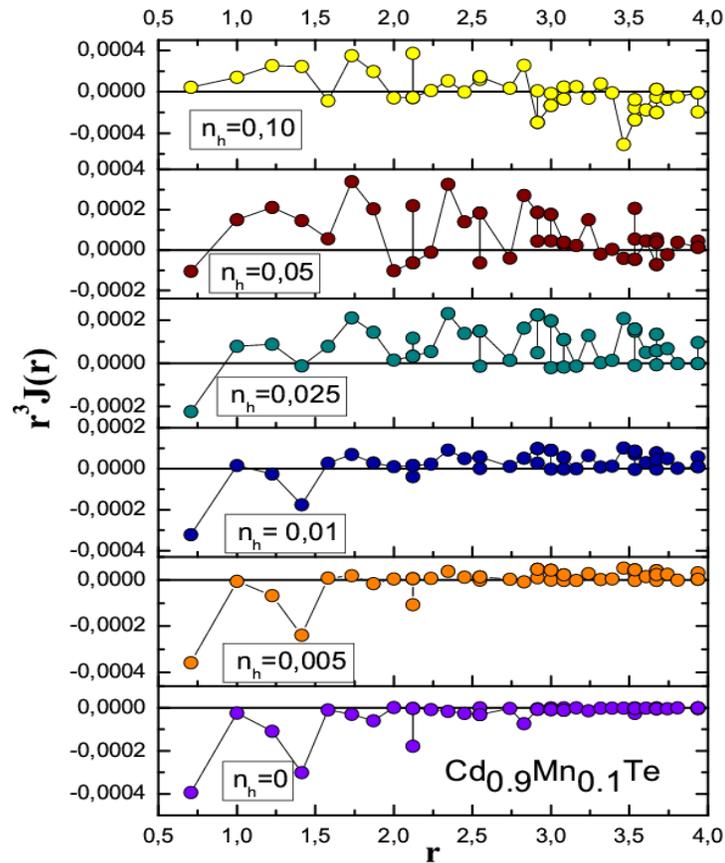


Fig.II.2 – Intégrales d'échanges ($r^3 J(r)$ en milli-Rydberg) dans le composé II-VI $Cd_{0.9}Mn_{0.1}Te$ pour différentes densité de porteurs n_h obtenues en faisant varier la position du niveau de Fermi (d'après J. Kudrnovsky [Kudrnovsky(a)]).

En augmentant le nombre de porteurs on commence à observer des échanges ferromagnétiques à certaines distances et pour certaines directions cristallographiques. Pour observer un caractère oscillatoire rappelant les oscillations RKKY, il faudrait calculer un plus grand nombre d'échanges et les représenter selon les directions caractéristiques du réseau cristallographique (se reporter à la figure II.4 par exemple). Le caractère oscillant à grande distance des échanges magnétiques conduit soit à des phases verres de spin résultant de la frustration magnétique, soit à des phases ferromagnétiques pour lesquelles les températures de Curie sont très basses [Story86, Haury97, Dietl97].

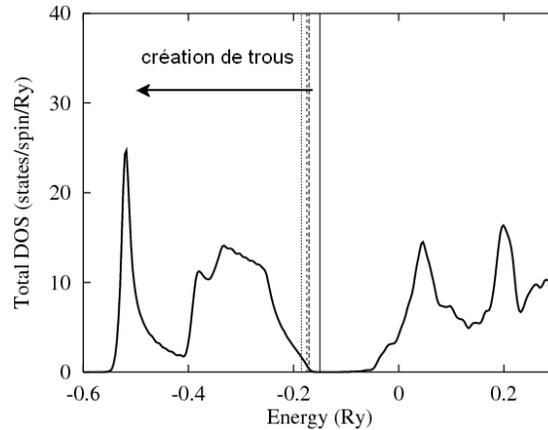


Fig.II.3 –Densité d'état pour le composé II-VI CdTe. Les traits verticaux visualisent le niveau de Fermi correspondant à différentes densité de porteurs n_h (D'après J. Kudrnovsky [Kudrnovsky(a)]).

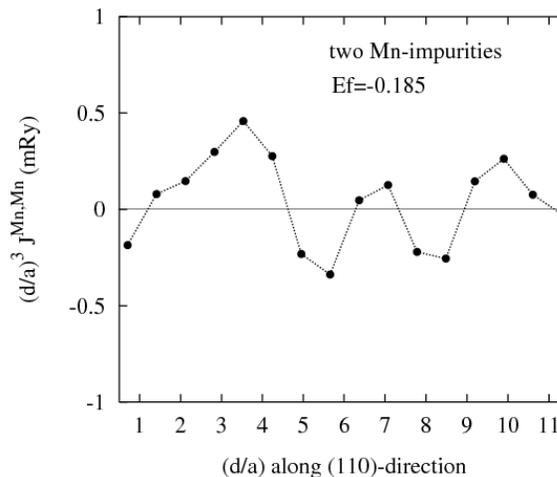


Fig.II.4 –Echanges *ab initio* (multipliés par le cube de la distance entre impuretés) dans la direction (110) dans le cas de 2 impuretés et pour $E_f=-0.185$ Ry (D'après J. Kudrnovsky [Kudrnovsky(a)]).

II.1.4 L'approche dite « Zener-Champ moyen » pour le calcul des températures critiques

Partant de l'hypothèse de l'existence d'échanges magnétiques de type RKKY dans les semi-conducteurs magnétiques dilués, il reste encore à expliquer les températures critiques observées dans les phases ferromagnétiques. Comme nous l'avons déjà évoqué, l'approche la plus communément utilisée provient d'une théorie souvent nommée « champ moyen-Zener ». Elle conduit à une température de Curie donnée sous la forme [Gaj79, Furdyna88]:

$$T_C(x) = T_F(x) - T_{AF}(x) \quad (\text{II.1})$$

où

$$T_F = x_{\text{eff}} \frac{N_0 \beta^2}{3k_B} \frac{n_h}{8E_F} S(S+1) \quad (\text{II.2})$$

Dans ces équations, x est la concentration en impuretés magnétiques, n_h est la densité de trous, S représente le spin des impuretés magnétiques et $N_0\beta$ est le couplage local entre porteurs itinérants et spins localisés. La fonction $x_{\text{eff}}(x)$ est une concentration effective obtenue après élimination des spins proches voisins couplés antiferromagnétiques. La formule précédente pour T_F comprend en fait plusieurs approximations :

- *Les fluctuations thermiques sont traitées en théorie champ moyen.*
- *Le désordre est négligé dans l'approximation du cristal virtuel (VCA) : les effets des diffusions multiples sur les impuretés sont absents (en particulier la localisation des fonctions d'onde est absente), l'importance de la percolation n'est pas prise en compte, l'interaction entre les impuretés et les porteurs de charge est traitée perturbativement à l'ordre le plus bas (les fonctions d'onde considérées sont celles de l'hôte)*
- *La nature des couplages résulte d'un traitement perturbatif de l'interaction locale entre les spins des porteurs itinérants et les spins localisés des impuretés magnétiques (couplage RKKY).*

Par ailleurs, les fonctions de la concentration x , $T_{AF}(x)$ et $x_{\text{eff}}(x)$, sont introduites « à la main » pour tenter de tenir compte dans une approche de type champ moyen standard des échanges antiferromagnétiques entre plus proches voisins [Shapira86, Gaj94]. Dans le cadre de cette thèse je montrerai que les expressions (II.1) et (II.2) ne sont pas valides pour prédire les températures de Curie dans les matériaux dilués. En particulier, l'effet du super échange antiferromagnétique ne peut pas être pris en compte de cette façon. Soulignons que les fonctions $T_{AF}(x)$ et $x_{\text{eff}}(x)$ dépendent du matériau étudié et doivent donc être ajustées de manière spécifique. Par exemple, dans le cas du composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, en arguant du fait que les couplages responsables du super échange sont nuls, le terme T_{AF} est supposé nul et la concentration effective x_{eff} est prise égale à x . Or, si l'on se reporte à la figure 1.21 du chapitre I, on remarquera que la contribution du super-échange ne

peut être ignorée de façon générale dans GaMnAs. L'effet des défauts de compensation (As en antisites par exemple) peut être déterminant, en particulier à suffisamment faible densité de porteurs. Dans le cas de composés II-VI comme, par exemple $Zn_{1-x}Mn_xTe$, le terme supplémentaire T_{AF} permet d'imposer des Températures de Curie plus basses que celles obtenues pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$. L'utilisation de tels paramètres ajustables rend obscure la compréhension physique de l'origine du ferromagnétisme dans les systèmes dilués. C'est pourquoi il est important de s'attarder sur ce type d'approche souvent repris dans la littérature [Jungwirth99, Dietl00, Dietl01, Jungwirth02, Sato03, Priour04]. D'autant que la formule (II.1) est au cœur de prédictions, publiées dans la revue Science en 2000. Ces prédictions très prometteuses pour la spintronique ont fait grand bruit dans la communauté scientifique [Dietl00]. Notons que cet article est devenu un article central (cité plus de 1800 fois) et qu'il a motivé un grand nombre de travaux expérimentaux dans la quête du « Graal » de la spintronique. Ces prédictions (se reporter à la figure 1.6) font références à une grande variété de semiconducteurs de type p contenant seulement 5% de Manganèse. Il est par exemple annoncé des températures de Curie au-delà de l'ambiante pour le matériau III-V $Ga_{1-x}Mn_xN$ ou pour l'oxyde $Zn_{1-x}Mn_xO$, faisant de ces derniers, en particulier GaMnN, des candidats prometteurs pour la spintronique. Malheureusement, concernant par exemple le composé GaMnN, les nombreux échantillons magnétiques élaborés par la suite ont révélé des contradictions entre eux et pour la plupart les températures de Curie mesurées ne dépassaient guère une dizaine de Kelvin. Pour justifier ces faibles températures critiques, certaines raisons invoquées font références à la maîtrise des techniques d'élaboration des échantillons. Tandis que d'autres suggèrent que les très hautes températures critiques annoncées par certains groupes seraient dues à la présence de phases multiples, inhomogénéités, précipités ... Ces mesures effectuées par différents groupes ont maintenu la confusion durant de nombreuses années. D'autant que certains d'entre eux annoncent des températures critiques phénoménales de 940 K [Sonoda02, Sasaki02], tandis qu'à l'opposé d'autres groupes annoncent, pour des concentrations du même ordre, des phases paramagnétiques. Récemment une étude expérimentale a mis fin à cette longue controverse en montrant sans ambiguïté que la température de Curie d'un échantillon (Ga,Mn)N contenant 6.3% de manganèse est environ de 8K [Sarigiannidou06]. Nous verrons par la suite qu'un modèle convenable permet de prédire contrairement aux théories champ moyen usuel, que GaMnN dilué n'est pas un bon candidat pour la course aux hautes températures critiques.

Une des motivations de cette thèse prend sa source dans la confusion régnant dans le domaine des semiconducteurs magnétiques dilués, en particulier en ce qui concerne les approches théoriques. Un apparent consensus largement diffusé dans la littérature, faisait état d'un bon accord

entre les approches de type « champ moyen-Zener » et les situations expérimentales. Cependant, des contradictions demeuraient, à la fois avec des mesures expérimentales mais aussi avec les résultats des calculs *ab initio*. En l'absence d'un modèle minimal permettant de réconcilier les calculs *ab initio* et les approches modèles, on peut légitimement se poser plusieurs questions. En premier lieu, concernant la nature des échanges magnétiques, une description de type RKKY est elle vraiment raisonnable dans des matériaux comme les III-V ? Quel est le rôle du désordre, peut on négliger les effets de la dilution comme dans les théories citées précédemment ? Un autre point fondamental concerne le rôle et l'importance des fluctuations thermiques et transverses. En effet une théorie de champ moyen « usuel » qui néglige les fluctuations transverses permet-elle un traitement convenable du Hamiltonien de Heisenberg effectif et conduit-elle donc à une estimation correcte des températures critiques ou décrit-elle au moins de façon qualitative le diagramme de phase ? On peut s'étonner que l'ensemble de ces questions ne se soient pas posées précédemment d'autant que les modèles phénoménologiques et empiriques couramment utilisés comportent de nombreux paramètres ajustables et dépendant du matériau qui masquent la physique pertinente dans les systèmes dilués. L'ensemble de ces questions fera l'objet de la suite de ce chapitre.

II.2. Modèle minimal pour les semiconducteurs magnétiques dilués

II.2.1 Le Hamiltonien et son origine historique

Le Hamiltonien minimal qui décrit la physique d'un système dans lequel les spins localisés des impuretés magnétiques interagissent avec un gaz de trous/électrons est le modèle de Kondo appelé également « *s,p-d model* ». Dans notre cas, une concentration x d'impuretés sont distribuées aléatoirement sur les sites du réseau hôte, c'est pourquoi on parlerait plutôt du modèle Kondo dilué. Un spin localisé \mathbf{S}_i d'une impureté présent sur un site i du réseau peut interagir avec les spins des porteurs (électrons ou trous). Cette interaction peut alors s'écrire sous la forme :

$$H_1 = J_{pd} \sum_{i,\alpha} \delta(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{R}_i) \mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_\alpha \quad (II.3)$$

dans laquelle σ_α représente le spin d'un porteur itinérant et où R_i et \mathbf{r}_α représentent respectivement les positions des impuretés magnétiques et celles des porteurs. La présence de la distribution de Dirac δ indique que cette interaction est locale. J_{pd} est le couplage local entre le spin des porteurs de charge et celui d'une impureté occupant un site du réseau hôte. Le Hamiltonien minimal total s'écrit alors :

$$H = H_0 + H_1 \quad (II.4)$$

Dans cette dernière expression, le Hamiltonien H_0 décrit les porteurs de charge dans le matériau hôte. La partie H_0 contient donc l'information relative à la structure de bande de l'hôte non perturbé. Il est également important de noter que ce modèle est très général. Il décrit par exemple la physique dans les manganites comme $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dans lesquels les électrons localisés des orbitales t_{2g} interagissent avec les porteurs de charges des orbitales e_g [Mahanti99, Dagotto03, Chatterji04]. Les porteurs de charge sont introduits lors de la substitution de La^{3+} par Ca^{2+} . Le couplage J_{pd} est remplacé par le couplage de Hund J_H entre les spins localisés $S = 3/2$ associés aux orbitales t_{2g} . Notons que d'un point de vue historique, le Hamiltonien H_1 a été étudié par Fröhlich et Nabarro [Fröhlich40] pour expliquer l'origine du ferromagnétisme des spins nucléaires dans les métaux. Dans ce modèle l'interaction hyperfine entre les électrons de conduction et un noyau induit une polarisation de ce dernier, ce qui peut en retour polariser un autre spin nucléaire situé à une certaine distance. Il en résulte alors une interaction d'échange effective entre les noyaux. Sur la base de ces travaux, Zener [Zener51] propose un mécanisme pour la polarisation des électrons de conduction s et p dans les métaux de transition par interaction d'échange avec les électrons d des ions paramagnétiques. Plus tard, Ruderman et Kittel [Ruderman54] puis Bloembergen et Rowland [Bloembergen55] ont développé ces idées en les appliquant au cas de spins localisés en interaction avec des électrons de conduction. Ce mécanisme d'échange indirect a été appliqué par Kasuya [Kasuya56] pour étudier le ferromagnétisme dans les métaux et par Yosida [Yosida57] dans le cas des alliages métalliques comme par exemple CuMn. L'échange indirect effectif de ce mécanisme microscopique est obtenu par un traitement perturbatif au second ordre du Hamiltonien H_1 et il est connu sous le nom d'échange RKKY (pour Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida).

II.2.2 Passage au modèle effectif Heisenberg RKKY

L'hypothèse selon laquelle les couplages sont de type RKKY implique que la structure de bande du semi-conducteur hôte est faiblement perturbée par l'introduction de l'impureté magnétique. Cette supposition s'avère relativement raisonnable pour les matériaux II-VI comme ZnMnTe ou CdMnTe. Notons que cette hypothèse revient à considérer que dans le modèle minimal $J_{pd} S \ll W$, où W est la largeur de bande. Remarquons que dans le cas des manganites nous nous trouvons dans la limite opposée. Le calcul perturbatif à l'ordre 2, dans lequel H_1 agit comme une perturbation sur H_0 , conduit au Hamiltonien de Heisenberg [Heisenberg28, Dirac35] effectif:

$$H_{Heis} = -\sum_{i,j} J_{ij}^{RKKY} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (II.5)$$

Dans l'équation précédente la sommation sur i et j porte sur les sites comportant des impuretés magnétiques et les couplages effectifs RKKY sont donnés par :

$$J_{ij}^{RKKY} = J_{pd}^2 \frac{-1}{\pi} \Im m \left[\chi_{ij}^0 \right] \quad (II.6)$$

où χ_{ij}^0 est la susceptibilité du gaz de porteurs (trous dans le cas présent) dont on peut montrer que l'expression s'écrit :

$$\frac{-1}{\pi} \Im m \left[\chi_{ij}^0 \right] = \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \lambda} \frac{n_{\vec{k}, \lambda} - n_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda}}{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}, \lambda} - \varepsilon_{\vec{k}, \lambda}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (II.7)$$

Dans cette expression de la susceptibilité, λ est l'indice de la bande d'énergie $\varepsilon_{\vec{k}, \lambda}$ dont le taux d'occupation est $n_{\vec{k}, \lambda}$ donné par :

$$n_{\vec{k}, \lambda} = \left\langle c_{\vec{k}, \lambda}^\dagger c_{\vec{k}, \lambda} \right\rangle \quad (II.8)$$

Pour les échantillons métalliques une approximation supplémentaire souvent utilisée consiste à considérer une bande unique et en supposant une surface de Fermi sphérique :

$$\mathcal{E}_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} \quad (II.9)$$

Moyennant cette hypothèse le calcul perturbatif à l'ordre 2 conduit, en dimension $d = 3$, aux échanges RKKY suivants :

$$J_{ij} = J_0 F(2k_F r_{ij}) \quad (II.10)$$

où k_F est un vecteur d'onde de Fermi effectif lié à la densité de porteurs n_C par :

$$k_F = (3\pi^2 n_C)^{1/3} \quad (II.11)$$

dans laquelle la fonction F est donnée par :

$$F(x) = \frac{(\sin(x) - x \cos(x))}{(x)^4} \quad (II.12)$$

et où J_0 est donnée par :

$$J_0 = \frac{9\pi}{8} \hbar^2 \left(\frac{V}{N}\right)^2 J_{pd}^2 \frac{n_h^2}{\mathcal{E}_F} \quad (II.13)$$

Il reste maintenant à résoudre le problème posé, à savoir calculer les propriétés magnétiques du système dans lequel on a distribué de façon aléatoire une proportion x d'impuretés magnétiques dont les interactions sont décrites par le Hamiltonien de Heisenberg effectif (II.5). Dans la suite nous allons brièvement exposer les principales méthodes existantes pour calculer les propriétés magnétiques dans les systèmes ordonnés ou désordonnés, puis nous justifierons le choix de la technique utilisée dans ce manuscrit.

II.3 Comment calculer les propriétés magnétiques ?

II.3.1 Le cas des systèmes ordonnés

Avant d'aborder le cas général, nous allons rappeler brièvement les principales techniques développées dans le cadre des systèmes ferromagnétiques sans désordre. Pour les systèmes ordonnés la façon la plus simple d'étudier les propriétés magnétiques d'un système fait appel à la théorie du *champ moléculaire* ou *champ moyen* usuel. Cette Notion avait été introduite en 1907 par Weiss [Weiss07] qui avait fait l'hypothèse que les interactions entre les particules magnétiques pouvaient être décrites de façon empirique par un « champ moléculaire ». Ce champ moléculaire agissant sur chaque particule comme le ferait un champ magnétique externe. L'approximation du champ moléculaire de Weiss avait permis de faire des progrès importants dans la compréhension du magnétisme. Cette théorie, qui sous estime les fluctuations thermiques, permet de largement simplifier le problème mais possède des limitations sévères. En particulier, les théorèmes de Mermin Wagner¹ [Mermin66, Hohenberg67] et de Goldstone² [Goldstone61] ne sont pas respectés et les températures de Curie obtenues sont dans la plupart des cas surévaluées (se reporter aux annexes A et B pour plus de détails). Pour un système ordonné à trois dimensions, cette surévaluation n'est pas excessive mais nous verrons que l'intervention du désordre l'amplifie souvent de façon drastique. Le tableau II.3.a donne les valeurs des températures de Curie en unité de J et calculées sur des systèmes ordonnés où on suppose que le couplage magnétique J est limité aux premiers voisins. Dans le cadre de la théorie du champ moléculaire, ou *mean field* (MF), on peut montrer que la température de Curie est donnée par :

$$T_C^{\text{CM}} = \frac{2}{3} zJ \quad (\text{II.14})$$

où z désigne le nombre de sites plus proches voisins dans le réseau considéré.

¹ Théorème de Mermin-Wagner [Mermin66, Hohenberg67] :

En dimension $d < 3$ et à température finie, un réseau infini de spins localisés ne peut pas présenter d'ordre à longue distance si les interactions d'échanges effectifs entre les spins sont isotropes et à courte portée.

² Théorème de Goldstone [Goldstone61]:

Une brisure spontanée de symétrie continue s'accompagne de l'apparition d'excitations de basse énergie : les modes de Goldstone.

	<i>Méthode de calcul (pour les spins classiques $S=\infty$) des températures de Curie</i>		
<i>type de réseau</i>	<i>Monté Carlo [1]</i>	<i>RPA [Callen63]</i>	<i>Champ moyen</i>
<i>cubique simple</i>	2.88 J	2.66 J	4J
<i>cubique face centrée</i>	6.32 J	5.96 J	8J

Table. II.1.a – Températures de curie pour des systèmes non désordonnés de spins classiques (les échanges magnétiques sont restreints aux premiers voisins uniquement). [1] [Chen93, Peczak91, Holm93, Nightingale88]

Une façon plus sophistiquée pour résoudre le problème utilise le modèle sphérique de Lax [Lax55]. Cette approche est en accord avec le théorème de Mermin-Wagner et conduit essentiellement à des valeurs sensiblement identiques aux calculs RPA (voir table II.3.b). Brown et Luttinger utilise un développement haute température [Brown55] de la susceptibilité conduisant à des températures de Curie en bon accord avec les calculs RPA de Callen [Callen63] (voir table II.1.b). Les résultats des différents types d'approche sont résumés dans les tables II.1.a et II.1.b. Ces tableaux montrent que l'approche RPA donne des résultats très satisfaisants, en particulier dans le cas des spins classiques qui se trouvent être pertinents dans le cas des semiconducteurs magnétiques dilués. Par exemple, le spin de Mn^{2+} dans GaMnAs vaut $S = 5/2$, et il est donc suffisamment grand pour justifier un traitement classique.

	<i>Méthode de calcul (pour les spins $S=1/2$) de T_c</i>			
<i>type de réseau</i>	<i>Modèle sphérique [Lax55]</i>	<i>RPA [Callen63]</i>	<i>Développement haute température [Brown55]</i>	<i>Calculs Monté Carlo [Chen91]</i>
<i>cubique simple</i>	1.98J	1.978 J	1.93 J	1.68 J
<i>cubique face centrée</i>	4.45 J	4.46 J	4.24 J	*

Table. II.1.b – Températures de curie pour des systèmes non désordonnés de spin $S=1/2$ et avec des échanges magnétiques restreints aux premiers voisins uniquement

II.3.2 Quelle approche fiable pour les systèmes désordonnés ?

Dans le cas des systèmes désordonnés, il est nécessaire d'aller au-delà des traitements trop simplifiés comme par exemple les approches basées sur la théorie du champ moléculaire combinée avec l'approximation du cristal virtuel. Dans les systèmes dilués, où on s'attend à ce que les effets du désordre soient très importants, les techniques utilisées doivent être capable de tenir compte de façon convenable des fluctuations thermiques et transverses, de la percolation ou encore des effets de localisations. C'est le cas par exemple des simulations Monté Carlo, considérées comme exactes, mais qui s'avèrent assez lourdes à mettre en place. En particulier, les simulations Monté Carlo sont très coûteuses en terme de temps de calcul et de besoin en mémoire. Ces besoins sont encore plus grands dans le cas où les couplages sont à relativement longue portée, et s'accroissent encore dans le cas de l'étude des systèmes dilués ou la fiabilité des moyennes statistiques nécessitent un nombre suffisant de configurations et où les tailles finies des systèmes modélisés numériquement doivent être suffisamment élevées. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détail sur ces points, en particulier au cours du chapitre V. Une alternative à l'utilisation des méthodes Monté Carlo a récemment été élaborée pour l'étude des systèmes magnétiques désordonnés. Cette nouvelle approche est connue sous le nom « RPA locale auto-cohérente » (SC-LRPA). Cette méthode, développée par G. Bouzerar et collaborateurs, généralise l'approche RPA aux systèmes désordonnés [G.Bouzerar05]. Couplée avec les calculs *ab-initio* qui fournissent les échanges magnétiques effectifs, la SC-LRPA a été utilisé avec succès dans l'étude de divers matériaux magnétiques comme les manganites [G.Bouzerar07], les DMS [G.Bouzerar05, Bergqvist05] (voir par exemple la figure I.22) et également pour les matériaux dit « d0 » comme HfO₂ ou CaO par exemple [G.Bouzerar06].

II.4 La RPA locale auto-cohérente

II.4.1 Résumé de la méthode

Dans la présente section, je propose de résumer les étapes principales de cette méthode qui sera employée dans la suite du manuscrit. Pour de plus amples détails on pourra se référer à l'annexe B. On considère un ensemble de N_{imp} spins localisés \mathbf{S}_i , distribués aléatoirement aux sites \mathbf{r}_i d'un réseau

hôte. On décrit l'interaction effective entre ces spins par le Hamiltonien de Heisenberg :

$$H = - \sum_{i,j} p_i p_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (II.15)$$

Pour des spins localisés \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j situés respectivement sur les sites d'indice i et j du réseau hôte. Les variables p_i valent 1 si le site est occupé par une impureté sinon 0. On définit la fonction de Green retardée associée aux spins localisés et permettant l'étude des fluctuations transverses :

$$G_{ij}(t) = \langle \langle S_i^+, S_j^- \rangle \rangle = -i\theta(t) \langle [S_i^+(t), S_j^-(0)] \rangle \quad (II.16)$$

où $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = \hat{O}_1 \hat{O}_2 - \hat{O}_2 \hat{O}_1$ désigne le commutateur de deux opérateurs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 et la valeur moyenne d'un opérateur \hat{O} est définie par

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} \hat{O})}{\text{Tr}(e^{-\beta H})} \quad (II.17)$$

On définit la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée (II.16) par :

$$G_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ij}(t) e^{i\omega t} dt \quad (II.18)$$

L'étape suivante consiste à découpler dans l'espace réel, l'équation du mouvement associée à la fonction de Green $G_{ij}(\omega)$. Ce découplage de type RPA [Tyablicov59] conduit à l'expression suivante pour l'équation du mouvement associé à la fonction de Green G_{ij} :

$$(\omega - h_i^{eff}) G_{ij}(\omega) = 2 \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} - \langle S_i^z \rangle \sum_l J_{il} G_{lj}(\omega) \quad (II.19)$$

où h_i^{eff} représente le champ effectif local au site i défini par :

$$h_i^{eff} = \sum_l J_{il} \langle S_l^z \rangle \quad (II.20a)$$

Soulignons l'importance de travailler dans l'espace réel afin de tenir compte du désordre de façon exacte. Dans les matériaux désordonnés les aimantations moyennes locales définies par :

$$m_i(T) = \langle S_i^z \rangle \quad (II.20b)$$

sont à déterminer de façon auto-cohérente à chaque température et pour chaque configuration de désordre. Afin de déterminer les aimantations locales (II.20b) on utilise l'expression de Callen [Callen63] (voir Annexe B). Notons que l'aimantation locale au site i est reliée à la densité locale de magnons $\rho_i(\omega, T)$. Cette méthode est représentée de façon schématique sur la figure II.5.

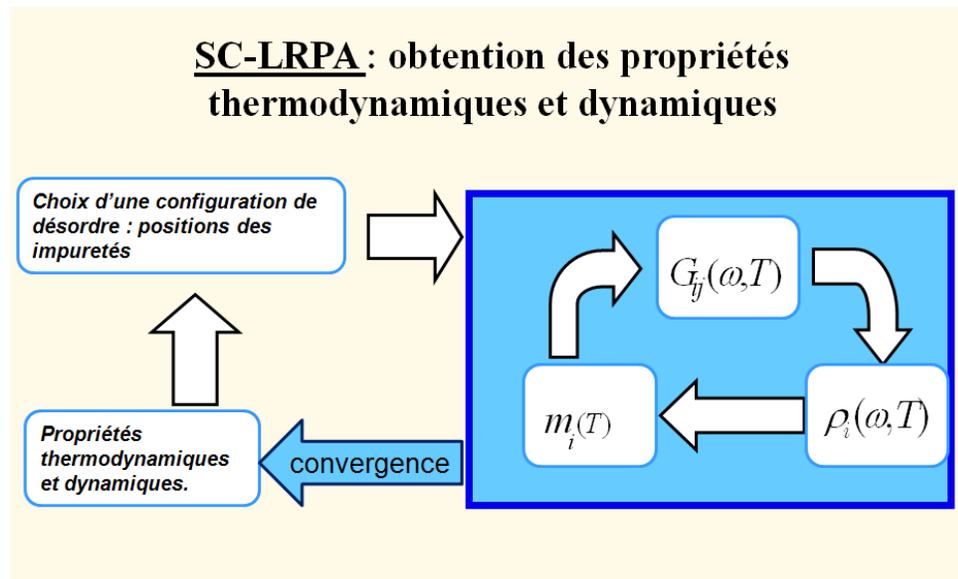


Fig.II.5 – Représentation schématique de la boucle auto-cohérente SC-LRPA pour l'étude numérique des propriétés thermodynamiques et dynamiques d'un système désordonné à la température T .

Un des avantages de la SC-LRPA est de permettre une expression semi-analytique pour la température de Curie donnée par l'équation suivante :

$$k_B T_C^{\text{SC-LRPA}} = \frac{1}{3N_{\text{imp}}} S(S+1) \sum_i \frac{1}{F_i} \quad (II.21)$$

Dans laquelle le paramètre local F_i est donné par :

$$F_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A_i(E)}{E} dE \quad (II.22a)$$

avec

$$A_i(E) = -\frac{1}{2\pi} \text{Im} \left(\frac{G_i(E)}{\lambda_i} \right) \quad (II.22b)$$

Dans ces expressions, on a défini les variables réduites :

$$E = \frac{\omega}{m} \quad (II.23a)$$

$$\lambda_i = \lim_{T \rightarrow T_c} \frac{\langle S_i^z \rangle}{m} \quad (II.23b)$$

où m désigne l'aimantation moyennée sur les sites contenant des impuretés. Notons que le terme « semi-analytique » est justifié par le fait que les quantités locales F_i ne peuvent être calculées que numériquement et de manière auto-cohérente pour chaque configuration de désordre. L'utilisation d'une telle méthode nécessite la diagonalisation exacte d'un Hamiltonien de Heisenberg effectif désordonné dont il faut calculer le spectre complet (valeurs et vecteurs propres droits et gauches) sur un grand nombre de configurations de désordre. Le contrôle des effets de tailles finies implique une étude systématique en fonction de celles ci. Soulignons que la méthode présentée ici est puissante. En effet pour s'en donner une idée, le calcul d'une valeur de T_c est environ trois ordres de grandeur plus rapide que le traitement Monté Carlo du même Hamiltonien à processeur équivalent. Par ailleurs, les simulations Monté Carlo ne permettent pas, contrairement à la SC-LRPA, de fournir une expression analytique ou semi-analytique de la température de Curie, ni d'effectuer un calcul direct des excitations magnétiques en fonction de la température.

II.4.2 Rôle des fluctuations transverses et du désordre

Revenons un instant à l'équation du mouvement (II.19). La prise en compte des fluctuations transverses est contenue dans le second terme de cette équation. Lorsqu'on néglige brutalement ce terme, l'équation du mouvement se réduit à l'expression suivante :

$$(\omega - h_i^{eff}) G_{ij}(\omega) \approx 2 \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} \quad (II.24)$$

Et on obtient l'approximation dans laquelle l'effet du désordre est inclus mais pas celui des fluctuations transverses. Cette approximation est dénotée « Ising-disorder » sur la figure II.6. On peut définir un autre type d'approximation combinant l'approximation du champ moléculaire (MF) utilisée dans les systèmes ordonnés, à l'approximation du cristal virtuel (VCA) (voir annexe A et B). Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA), tous les sites sont rendus équivalents. La somme sur les impuretés est remplacée par une somme sur tout le réseau pondérée par le taux d'impuretés. On parle alors d'un *milieu effectif* qui rétablit l'invariance par translation du réseau hôte (voir section I.3.2).

Les résultats de la figure II.6 concernant le matériau dilué (III,Mn)-V $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [G.Bouzerar05]. Les températures critiques sont calculées à partir d'intégrales d'échange *ab initio* pour des échantillons non compensés. Cette figure illustre les divers degrés d'approximations cités ci dessus.

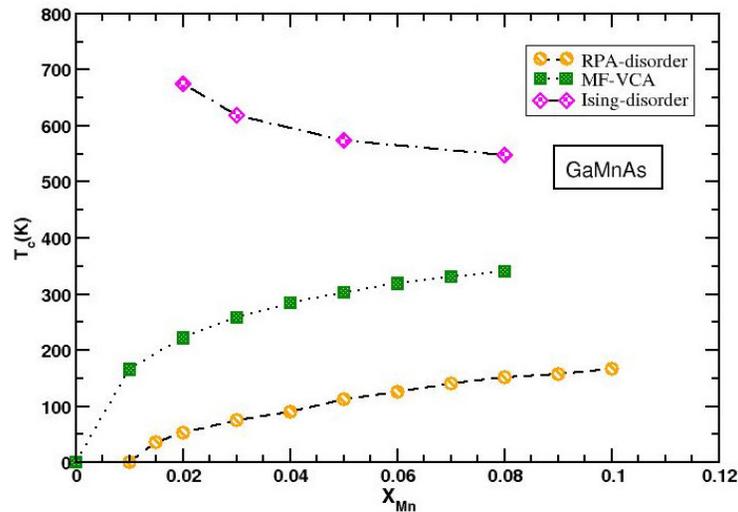


Fig.II.6 – Evolution de la température de Curie en fonction de la concentration x en impuretés magnétiques pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ pour trois différents niveaux d'approximation : « Ising-disorder », MF-VCA et SC-LRPA (D'après G. Bouzerar et al. [G.Bouzerar05])

Comparativement aux résultats obtenus dans l'approximation SC-LRPA, l'approximation (II.24) conduit à des valeurs de températures de Curie non réalistes. En sous estimant les fluctuations transverses et en négligeant les effets du désordre, l'approche MF-VCA surestime largement les températures critiques. On observe en particulier, que cette approximation, souvent utilisée dans la littérature, prédit l'existence d'une phase

ferromagnétique à la température ambiante pour seulement 5% d'impuretés magnétiques. Pour cette concentration d'impuretés, les calculs SC-LRPA conduisent à une température de Curie environ trois fois plus faible, en bon accord avec les calculs Monté Carlo (voir section suivante). Soulignons également que les calculs SC-LRPA prédisent un seuil de percolation (pour $x \approx 1.5\%$) en dessous duquel l'ordre ferromagnétique disparaît. Cet aspect échappe complètement à l'approximation MF-VCA.

II.4.3 La SC-LRPA utilisée dans des modèles réalistes.

La mise en application de l'approche SC-LRPA pour l'étude de systèmes magnétiques réalistes est une approche en deux étapes. Les échanges spécifiques au matériau étudié sont donnés par des calculs *ab initio* qui tiennent compte de la complexité du matériau, en particulier la structure de bande.

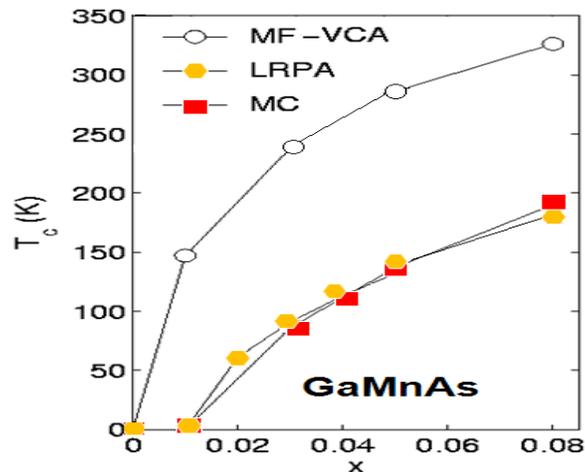


Fig. II.7 – Evolution de la température de Curie en fonction de la concentration x en impuretés magnétiques pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ pour trois types d'approximation : Monté Carlo, MF-VCA et SC-LRPA (D'après Bergqvist et al. [Bergqvist05])

Au cours du chapitre I, nous avons eu l'occasion de discuter l'excellent accord entre les points théoriques calculés dans le cadre de la SC-LRPA et les valeurs expérimentales obtenues par différents groupes pour le matériau $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (voir figure I.22 du chapitre 1). La figure II.7 permet de comparer les résultats SC-LRPA à ceux obtenus par simulation Monté Carlo pour ce même matériau [Bergqvist05]. Les calculs présentés ici tiennent compte des mêmes intégrales d'échanges calculées *ab initio* et on peut observer l'excellent accord entre les deux techniques.

L'approche SC-LRPA a également été mise en œuvre pour l'étude des systèmes magnétiques où le mécanisme dominant est le double échange [G.Bouzerar07]. Les manganites, $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ où R est un ion de la famille des terres rares et A un ion alcalin (comme par exemple $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$), sont un exemple de tels systèmes. Un bon point de départ pour l'étude de ces matériaux est donné par le Hamiltonien :

$$H = \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i \quad (\text{II.25})$$

où le terme de saut entre sites plus proche voisin vaut $t_{ij} = -t$, sinon 0. L'opérateur $c_{i,\sigma}^\dagger$ (resp. $c_{i,\sigma}$) crée (resp. détruit) un porteur au site i et l'opérateur nombre de particules est

$$\hat{n}_i = \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (\text{II.26a})$$

\mathbf{S}_i est un spin classique localisé au site d'indice i . Il est associé par exemple aux orbitales localisées t_{2g} dans le composé $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ où il vaut $S = 3/2$. Dans cette équation s_i représente l'opérateur de spin au site i des porteurs itinérants (orbitales e_g) défini par

$$\hat{\mathbf{s}}_i = \frac{1}{2} c_{i,\alpha}^\dagger (\boldsymbol{\sigma})_{\alpha\beta} c_{i,\beta} \quad (\text{II.26b})$$

avec $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ où les σ_λ ($\lambda = x, y, z$) sont les matrices de Pauli. J_H est le couplage de Hund supposé infiniment grand ($J_H \approx \infty$). Le potentiel aléatoire sur site ε_i prend des valeurs aléatoires entre $-\Delta/2$ et $+\Delta/2$. Ce potentiel correspond en particulier à la substitution chimique de l'ion R^{3+} par A^{2+} . Dans une première étape, le Hamiltonien (II.25) est diagonalisé dans l'espace réel en supposant que l'état fondamental est totalement polarisé à température nul. Cela conduit à définir un Hamiltonien de Heisenberg effectif dont les échanges magnétiques J_{ij} sont donnés dans la limite double échange par :

$$J_{ij} = \frac{t_{ij}}{2} \langle c_{i,\uparrow}^\dagger c_{j,\uparrow} \rangle \quad (\text{II.27})$$

La seconde étape consiste à traiter le Hamiltonien de Heisenberg effectif dans le cadre soit de la SC-LRPA, soit des simulations Monté Carlo. La figure II.8 montre les températures de Curie obtenues par deux approches différentes. La première approche traite le Hamiltonien de Heisenberg effectif dans le cadre de la SC-LRPA, tandis que l'autre traite le Hamiltonien modèle (II.25) dans le cadre de calculs Monté Carlo complets.

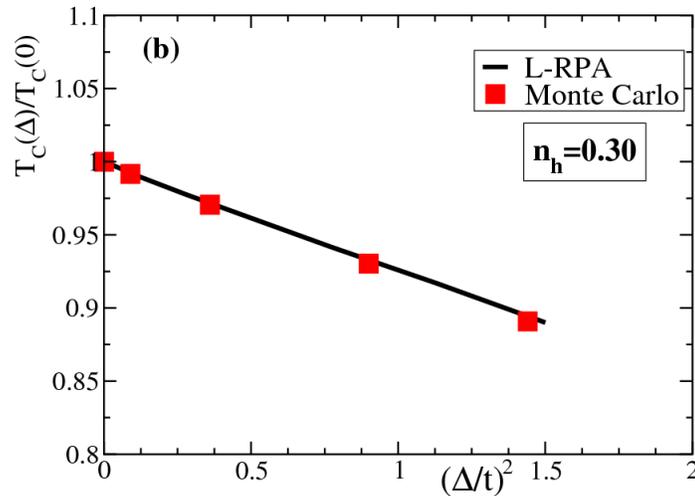


Fig.II.8 – Températures de Curie pour le modèle de double échange en fonction de la largeur Δ du potentiel de désordre d'Anderson sur site. La densité de porteur est fixé $n_h=0.3$. La ligne est obtenue dans l'approche SC-LRPA et les symboles carrés sont donnés par les simulations Monté Carlo. [G.Bouzerar07]

Cette figure montre, pour une densité donnée $n_h = 0.3$ de porteurs, l'évolution des températures de Curie en fonction de la largeur Δ du potentiel de désordre d'Anderson sur site. On notera encore l'excellent accord entre les deux méthodes.

II.4.4 Conclusion

Compte tenu de l'accord obtenu avec les simulations Monté Carlo, on peut considérer que la SC-LRPA est une méthode qui a démontré son efficacité dans l'étude de divers systèmes désordonnés. Le désordre (impuretés distribuées sur les sites du réseau ou potentiel aléatoires sur sites) est traité de façon exacte et les fluctuations transverses sont prises en compte de façon précise. L'un des avantages de cette méthode par rapport aux simulations Monté Carlo réside dans sa souplesse de mise en œuvre numérique, la rapidité de la convergence et la possibilité de traiter des

systèmes de taille sensiblement plus élevées. Par ailleurs, contrairement aux approches Monté Carlo, la SC-LRPA fournit une équation semi analytique pour les températures de Curie.

II.5 Etude théorique du modèle Heisenberg RKKY dilué

II.5.1 Remarques préliminaires

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus concernant les températures de Curie et la stabilité du ferromagnétisme à partir des calculs SC-LRPA pour différents paramètres du modèle RKKY. Nous comparerons également les températures critiques obtenues par le traitement *champ moyen – cristal virtuel* (MF-VCA) souvent utilisé [Matsukura98, jungwirth99, Dietl01, Sato03, Priour04] :

$$T_C^{\text{MF-VCA}} = \frac{S(S+1)}{3} x \sum_i N_i J(r_i) \quad (\text{II.28})$$

où N_i et r_i sont respectivement les nombres et la distance des $i^{\text{ème}}$ plus proches voisins et $J(r_i)$ est l'échange effectif considéré entre une particule origine et un site i du réseau hôte. Soulignons que dans l'approximation (MF-VCA) la sommation est effectuée sur tous les sites du réseau hôte (voir annexe A). Nous discuterons également l'effet d'une atténuation exponentielle sur les échanges ainsi que l'influence d'un terme de super-échange direct dans le Hamiltonien.

Le Hamiltonien effectif de Heisenberg que nous considérons dans cette partie est le suivant :

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij}^{AF} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{II.29})$$

Dans ce Hamiltonien, la somme sur les indices i et j porte sur les sites occupés par des impuretés magnétiques dont la concentration sera notée x . Les spins des impuretés localisées \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j , à la distance r l'une de l'autre, sont en interaction indirecte via le couplage effectif de type RKKY :

$$J_{ij}(r) = J_0 e^{-r/r_0} F(2k_F r) \quad (\text{II.30})$$

Pour lequel nous supposons le terme J_0 constant. Le vecteur effectif de Fermi $k_F = (3\pi^2 n_C)^{1/3}$ (lié à la densité de porteurs $n_C = \gamma x$) ainsi que la fonction oscillante $F(x)$ ont déjà été introduits précédemment (voir Eq. (II.11) et (II.12)). Rappelons que le paramètre r_0 est la longueur caractéristique de l'atténuation exponentielle tenant compte de façon simplifiée de l'effet des diffusions multiples sur les impuretés. Le second terme du Hamiltonien tient compte d'un éventuel terme de super-échange antiferromagnétique direct (J_{AF}) entre spins localisés sur sites premiers voisins. Sans nuire à la généralité de l'étude, nous nous placerons dans le cadre d'un réseau hôte cubique à faces centrées du même type que celui de GaAs par exemple. Le modèle que nous allons étudier ici comporte quatre paramètres que nous supposons indépendants x , n_C , r_0 et J_{AF}/J_0 . Nous serons amenés à introduire la densité de porteurs par impureté $\gamma = n_C/x$. La variation de γ indépendamment des autres paramètres permettra de modéliser de façon simple soit l'influence du recuit soit le codopage. Dans le cas d'échantillons parfaitement recuits (non compensés) $\gamma = 1$.

II.5.2 Région de stabilité de la phase ferromagnétique

On considère dans cette section des couplages RKKY en l'absence du terme anti ferromagnétique de super-échange et on se place dans le cas d'une forte atténuation exponentielle des interactions magnétiques ($r_0 = 2$ paramètres de maille). La concentration x en impuretés magnétiques est fixée à 5%, il s'agit de l'ordre de grandeur des concentrations pertinentes pour les semi-conducteurs magnétiques III-V. Les effets des variations des paramètres x , r_0 et J_{AF} seront vues dans les sections suivantes.

La figure II.9 montre l'évolution des températures de Curie en fonction de la concentration (par impureté), $\gamma = n_C/x$, des porteurs pour une concentration de $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques. La courbe avec les symboles carrés concerne les calculs SC-LRPA, tandis que l'autre correspond au traitement MF-VCA. Concernant l'approche SC-LRPA les moyennes des températures critiques sont obtenues à partir d'une centaine de configuration de désordre.

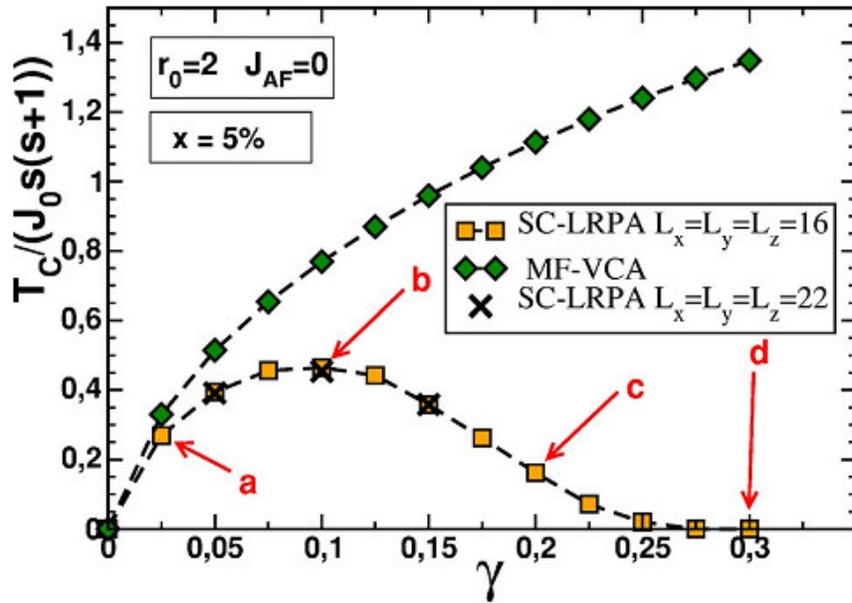


Fig.II.9 – Températures de Curie MF-VCA et SC-LRPA en fonction de la concentration (par impureté) des porteurs pour $x = 5\%$ d'impureté. L'atténuation exponentielle est donnée par $r_0 = 2a$ (où a est la constante du réseau fcc) et le terme de super-échange J_{AF} est nul. Les températures critiques obtenues avec la SC-LRPA sont moyennées sur une centaine de configurations de désordre. Les calculs effectués respectivement sur des systèmes $16 \times 16 \times 16$ et $22 \times 22 \times 22$ indiquent que les effets de tailles finies sont négligeables. [R.Bouzerar06]

Ce nombre de configurations s'avère suffisant pour assurer une analyse statistique fiable. Pour chacune de ces configurations, on place de façon aléatoire les impuretés magnétiques sur un système hôte cubique à faces centrées de taille $L_x L_y L_z$ (ici $L_x = L_y = L_z = L \geq 16$). Les symboles carrés et les croix correspondent respectivement à un système de taille $16 \times 16 \times 16$ et $22 \times 22 \times 22$. Par comparaison des résultats obtenus pour ces deux tailles de systèmes, on peut considérer que les effets de tailles finies sont négligeables pour les tailles considérées dans cette étude. On remarque sur la figure que seul le cas des très faibles densités de porteurs permet d'observer un accord entre les résultats des traitements MF-VCA et SC-LRPA. Par contre, le traitement MF-VCA surestime largement les températures de Curie sur presque toute la gamme des densités de porteurs.

Une différence encore plus cruciale apparaît entre les deux approches. Tandis que la variation des températures critiques MF-VCA reste monotone, la courbe SC-LRPA croît jusqu'à un maximum obtenu pour une valeur relativement faible de la densité de porteurs $n_c \approx 0.1x$. Puis les températures décroissent pour s'annuler pour les valeurs de γ supérieures à une valeur critique $\gamma_c \approx 0.25$. Les calculs SC-LRPA prédisent donc un domaine de stabilité très étroit pour la phase ferromagnétique. L'approximation MF-

VCA, qui remplace le système désordonné par un milieu effectif restaurant l'invariance par translation, ne permet pas d'accéder au diagramme de phase correct. Ainsi, un bon traitement du désordre et des fluctuations thermiques et transverses s'avère nécessaire pour étudier le ferromagnétisme dans les systèmes dilués. A ce stade, il est intéressant de se demander quelles sont les raisons de l'instabilité de la phase ferromagnétique au-delà de la valeur critique $\gamma_c \approx 0.25$. Rappelons que les intégrales d'échange RKKY ont un caractère oscillant et que pour des distances entre impuretés localisées suffisamment grandes l'échange devient antiferromagnétique. Ces oscillations RKKY peuvent donc conduire à une frustration du ferromagnétisme dont l'importance est sévèrement sous estimée par le traitement MF-VCA. Afin d'illustrer l'effet de la frustration on peut se reporter à la figure II.10 dans laquelle sont tracées les distributions des champs effectifs locaux $p(h_{eff})$ à température nulle pour les valeurs de γ correspondant aux points a, b, c et d de la figure II.9. Pour chaque configuration de désordre le champ effectif local au site i est donné par

$$h_i^{eff} = \sum J_{il} \langle S_l^z \rangle \quad (II.31)$$

où on rappelle que la valeur moyenne thermique d'un opérateur \hat{O} est définie par :

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{Tr(e^{-\beta H} \hat{O})}{Z} \quad (II.32)$$

et où Z est la fonction de partition définit par :

$$Z = Tr(e^{-\beta H}) \quad (II.33)$$

La figure II.10 montre clairement que la distribution des champs effectifs locaux est complètement ferromagnétique dans les cas (a) et (b) où γ vaut respectivement 0.025 et 0.1. Notons que la distribution est très étroite dans le cas (a), ce qui explique pourquoi les résultats MF-VCA et SC-LRPA sont proches à très faible densité de porteurs. Dans le cas (b), la distribution s'élargit de façon asymétrique conduisant à une augmentation de la valeur moyenne du champ effectif local défini par :

$$\overline{h^{eff}} = \int_{-\infty}^{+\infty} h p(h) \quad (II.34)$$

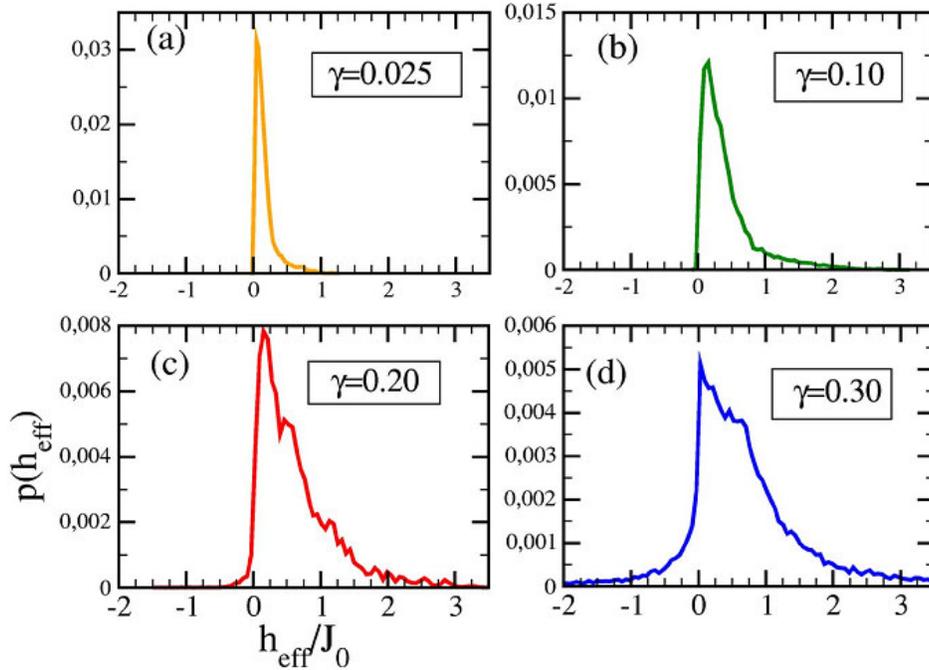


Fig.II.10 – Distribution des champs effectifs locaux pour $\gamma=0.025$; 0.1 ; 0.2 et 0.3 correspondant respectivement aux points a, b, c et d de la figure II.1 [R.Bouzerar06]

Ceci conduit à une augmentation des températures critiques et explique les valeurs plus grandes obtenues par le traitement MF-VCA. En augmentant la densité de porteurs, on observe pour les cas (c) et (d) l'apparition de champs effectifs locaux négatifs. On peut souligner que cette petite queue négative dans la distribution $p(h_{eff})$ a un effet dramatique sur les températures de Curie. Les figures II.9 et II.10 démontrent clairement que le ferromagnétisme dans les systèmes dilués est très sensible à la frustration due aux couplages à suffisamment longue distance. Dans l'approximation du cristal virtuel l'effet des champs effectifs locaux est totalement perdu dans la moyenne effectuée sur tous les sites du réseau hôte.

La figure II.11 montre l'évolution des intégrales d'échange en fonction de la distance pour les points (a), (b), (c), et (d) de la figure II.9. Pour mieux visualiser leurs variations et afin de compenser la décroissance en $1/r^3$, les échanges sont multipliés par r^3 . En augmentant la densité de porteurs on observe que la première oscillation antiferromagnétique intervient à des distances de plus en plus proches. Cependant même dans le cas (d) où la densité de porteur est la plus élevée, la distance à partir de laquelle l'échange devient négatif ($r \approx 3a$) reste largement supérieure à la distance typique

moyenne entre impuretés ($r_{typ} \approx 1.7a$ pour $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques dans le réseau cubique à faces centrées). Cette distance typique est de l'ordre du paramètre de maille du super réseau associé à la concentration de notre système dilué. Contrairement à l'analyse de la distribution des champs locaux, il n'était donc pas à priori évident de prévoir l'instabilité ferromagnétique par une simple observation des échanges magnétiques.

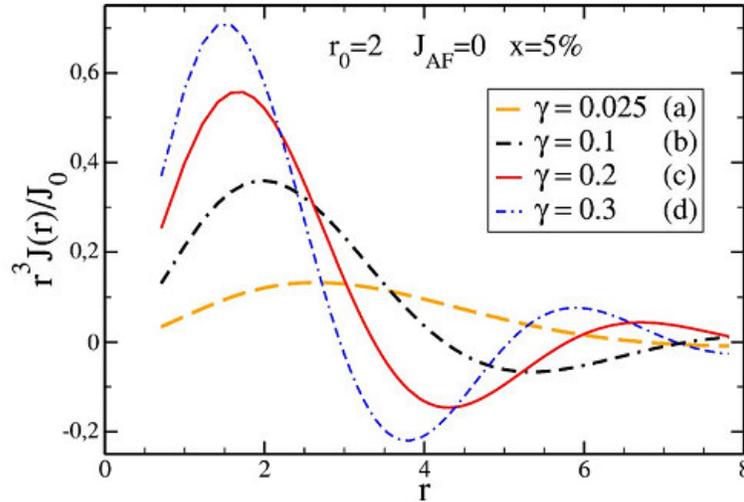


Fig.II.11 – Evolution des intégrales d'échanges avec la distance pour $\gamma = 0.025 ; 0.1 ; 0.2$ et 0.3 correspondant respectivement aux points a, b, c et d de la figure II.9 [R.Bouzerar06]

II.5.3 Effet de l'atténuation exponentielle

Dans cette section, les impuretés sont toujours distribuées aléatoirement sur 5% des sites du réseau hôte et on maintient un terme de super échange nul. La présente discussion concerne l'effet d'une atténuation exponentielle sur le domaine de stabilité du ferromagnétisme. L'utilisation d'une telle atténuation exponentielle permet de tenir compte phénoménologiquement et de manière simplifiée de l'effet des diffusions multiples des porteurs itinérants par les impuretés magnétiques. Cette approximation fait suite aux travaux de de Gennes [DeGennes62] pour calculer l'échange moyen dans des systèmes faiblement désordonnés. Nous verrons dans le cadre de ce manuscrit que les effets du désordre peuvent devenir très importants dans les systèmes dilués.

La figure II.12 représente l'évolution des températures de Curie en fonction de la concentration (par impureté) des porteurs itinérants. Les différentes courbes correspondent à diverses valeurs de la longueur caractéristique r_0 ($r_0 = 2 ; 5 ; 10 ; \infty$). Le cas r_0 infini correspond à la situation

où les échanges sont « purement » RKKY, autrement dit sans atténuation exponentielle. Les calculs SC-LRPA nous indiquent que le domaine de stabilité du ferromagnétisme augmente sensiblement en diminuant r_0

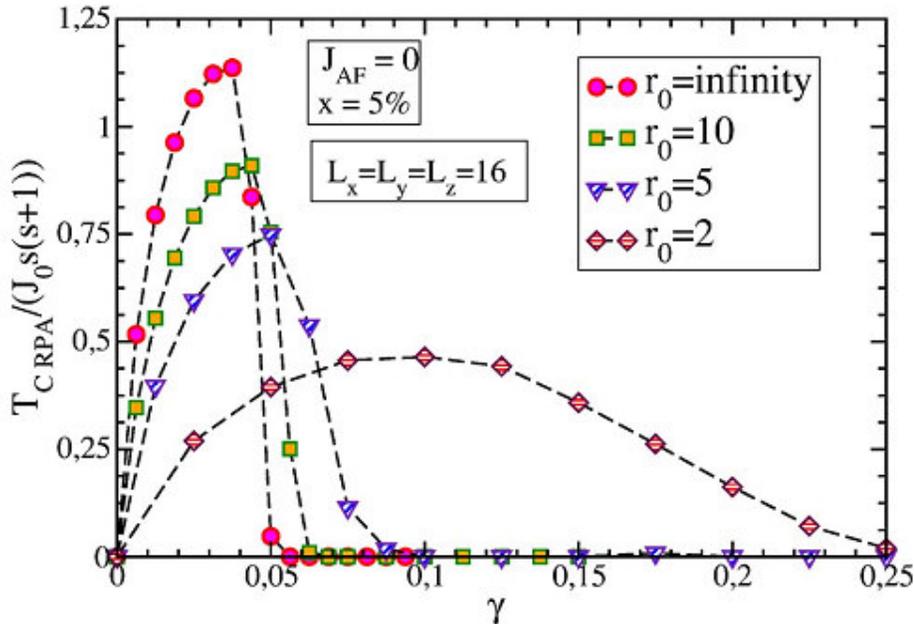


Fig.II.12 – Températures de Curie (SC-LRPA) en fonction de la concentration (par impureté) des porteurs pour une concentration de 5% d'impureté et pour différentes valeurs du paramètre r_0 . Le terme de super-échange J_{AF} est nul et la taille du système est donnée par $L_x=L_y=L_z=16$. [R.Bouzerar06]

(augmentation de la décroissance exponentielle). Comparativement, dans le cas $r_0 = 2$ la région de stabilité du ferromagnétisme est cinq fois plus élevée que dans le cas « purement » RKKY.

Ces observations illustrent clairement l'importance de l'effet des champs effectifs locaux antiferromagnétiques sur la stabilité de la phase ferromagnétique (voir paragraphe précédent). Dans le cas d'un désordre fort ($r_0 = 2$) la phase ferromagnétique disparaît pour une densité de porteurs $n_C \geq 0,25x$. Cette figure montre donc clairement que ces couplages et, à fortiori, les couplages « purement » RKKY ($r_0 = \infty$) souvent utilisés dans les approches théoriques ne peuvent pas expliquer le ferromagnétisme observé dans les semiconducteurs magnétiques dilués III-V. En effet, dans ces matériaux, les températures de Curie les plus élevées sont obtenues pour les échantillons parfaitement recuits, autrement dit pour des densités de porteurs $n_C \approx x$ soit $\gamma \approx 1$. Le « succès » apparent de ces théories est dû au concours de plusieurs approximations non contrôlées des approches champ moyen – cristal virtuel (MF-VCA). Ces approches surestiment largement les températures de Curie et ne peuvent mettre en évidence l'instabilité vue sur cette figure. Sur la base de ces remarques on peut déjà conclure que l'usage

d'intégrales d'échange RKKY entrant dans les théories simplifiées est légitimement à remettre en question. D'ailleurs des calculs réalistes tenant compte de la bonne structure de bandes [Kudrnovsky04] ou des calculs basés sur des modèles traitant le désordre en CPA (*Coherent Potential Approximation*) [G.Bouzerar(a)] montrent que non seulement les intégrales d'échange sont fortement atténuées avec la distance mais, de plus, les contributions antiferromagnétiques sont quasiment complètement supprimées.

II.5.4 Influence du terme de super-échange

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'effet d'un terme de super-échange sur la stabilité du ferromagnétisme. L'influence de ce paramètre peut s'avérer important pour la compréhension des matériaux dilués dans la mesure où les effets locaux peuvent y être très sensibles et qu'il est essentiellement indépendant des échanges RKKY à plus longue portée. Dans les théories champ moyen usuel, un fort couplage ferromagnétique à petites distances est parfois introduit pour justifier, par exemple, la possibilité d'obtenir des hautes températures de Curie dans le composé III-V GaMnN. Dans la suite de cette section, je vais discuter l'influence d'un terme supplémentaire de super échange à courte portée sur la zone de stabilité de l'ordre ferromagnétique.

II.5.4.1 Hypothèse d'un état fondamental non « canté »

Dans un premier temps nous ferons l'hypothèse que l'état fondamental du système dans la phase ferromagnétique reste complètement aligné. On peut s'attendre à ce que cette approximation soit valide pour des termes de super échange pas trop élevés. Nous verrons dans la sous section suivante ce qu'il advient en prenant en compte l'effet de la compétition entre les couplages à longue portée et la contribution du super-échange conduisant dans certains cas à une phase ferromagnétique « cantée ». Par souci de simplicité, qui ne nuit pas au caractère général de l'étude, on se limite ici au cas où le terme de super échange agit seulement entre impuretés magnétiques sur des sites premiers voisins. Cette simplification est motivée par le fait que le super-échange opère à courte portée.

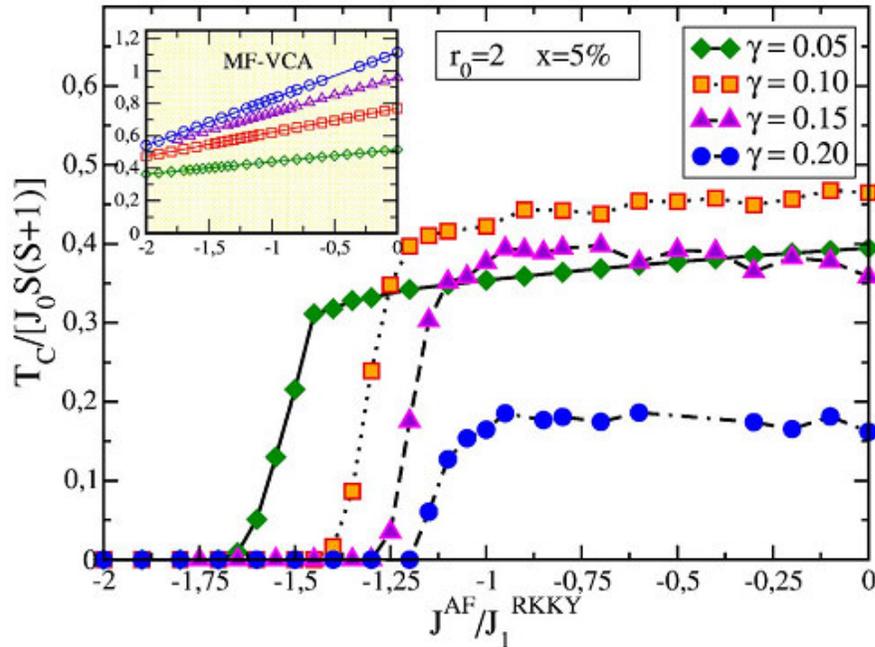


Fig.II.13 – Températures de Curie (SC-LRPA) en fonction de J_{AF} (normalisé par l'échange RKKY premier voisin J_1) pour une concentration de 5% d'impureté et pour différentes densités de porteurs par impureté. L'atténuation exponentielle est donnée par $r_0=2a$. L'inset montre l'évolution de la température critique MF-VCA sur les mêmes axes et pour les mêmes paramètres. [R.Bouzerar06]

La figure II.13 représente l'évolution des températures de Curie en fonction du terme de super-échange J_{AF} pour différentes densités de porteurs. La concentration en impuretés reste fixée à $x = 5\%$ des sites du réseau hôte et on se place dans le cas d'une forte atténuation exponentielle des interactions magnétiques ($r_0 = 2$ paramètres de maille). Afin de faciliter les comparaisons, le terme de super-échange J_{AF} est normalisé par l'échange RKKY entre spins localisés premiers voisins J_1^{RKKY} . Tout d'abord, comme on peut le voir dans l'inset, les températures de Curie dans l'approche MF-VCA varient de façon linéaire avec le terme de super-échange. Par contre les températures critiques calculées de manière auto cohérente dans l'approche SC-LRPA mettent en évidence une dépendance plus complexe. En premier lieu, dans la région dominée par le terme premier voisin RKKY, la température de Curie est quasiment insensible au terme J_{AF} . En effet, dans le cas $\gamma = 0.2$ par exemple, l'évolution de la température de Curie présente un pallier pour $|J_{AF}| \leq J_1^{RKKY}$. Le système étant dilué, on aurait pu s'attendre à ce que les températures de Curie soient essentiellement contrôlées par les échanges pour les distances typiques entre impuretés magnétiques. Or comme nous l'avons déjà suggéré dans le paragraphe II.3.1, il s'avère insuffisant de considérer ces seules distances. En effet, la queue asymptotique RKKY à longue distance peut avoir un effet important sur les champs effectifs locaux capable de conduire à la frustration ferromagnétique. On illustre bien à nouveau ici le fait que

l'approche MF-VCA est incapable de tenir compte de ces effets. A mesure que l'on s'approche de la région dominée par le super-échange J_{AF} , on observe une variation abrupte de la température de Curie qui s'annule rapidement. La raison de cette instabilité réside cette fois dans la frustration induite par le super-échange antiferromagnétique à courte portée devenu dominant. Là encore cette instabilité est manquée par l'approche MF-VCA.

Il est intéressant d'analyser un peu plus l'origine et la signification de cette instabilité. Dans les systèmes non dilués, comme les manganites par exemple, le terme de super échange entre en compétition avec le double échange ferromagnétique et conduit à observer des phases ferromagnétiques « cantées » [DeGennes60, Urushibara95, Argyriou96]. En présence de désordre dans ces systèmes, de nouvelles phases magnétiques peuvent apparaître comme des « gouttelettes » (inhomogénéités de taille nanométrique) ferromagnétiques dans une matrice antiferromagnétique cantée [Hennion98, Papavassiliou06]. Dans les systèmes dilués la probabilité de trouver des paires de sites d'impuretés premiers voisins est faible. Il n'apparaît donc pas évident, de prime abord, qu'un terme de super-échange à très courte portée puisse à lui seul déstabiliser totalement la phase ferromagnétique ou encore conduire à de nouvelles phases.

II.5.4.2 Prise en compte d'une phase « cantée »

Dans cette sous-section, nous allons voir que le seuil d'instabilité vu dans la figure II.13 ne signale pas toujours une disparition brutale de la phase ferromagnétique mais représente la signature de la présence d'une phase ferromagnétique « cantée » (on pourra se reporter à l'annexe C pour l'illustration de ce type de phase dans le cas du modèle de double échange à 1 dimension). Les calculs SC-LRPA effectués jusqu'alors, supposaient, dans la phase ferromagnétique, un état fondamental complètement aligné. En fait, pour une densité de porteurs donnée et à partir d'une certaine valeur critique de l'amplitude du terme de super-échange J_{AF} , le véritable état fondamental doit tenir compte de la présence de spins localisés non alignés (voir la représentation schématique de la figure II.14). En effet, au delà d'une valeur critique de $|J_{AF}|$, la minimisation numérique de l'énergie associée au Hamiltonien effectif de Heisenberg montre que l'énergie de l'état fondamentale est minimale pour une configuration où certaines paires de spins premiers voisins font un angle non nul entre eux (« canting »). En augmentant progressivement $|J_{AF}|$, un nombre croissant de paires de spins « cantés » apparaissent mais on observe toutefois que les spins localisés qui ne possèdent pas d'impuretés sur les sites premiers voisins restent quasiment parallèles à l'axe Oz.

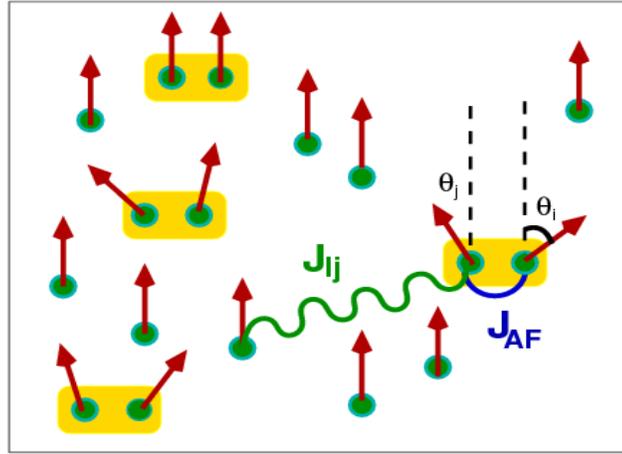


Fig.II.14 – Représentation schématique de l'état fondamental canté du à la compétition entre le couplage ferromagnétique à longue portée $J_{ij}(r)$ et le terme de super-échange entre plus proches voisins. [G.Bouzerar07(b)]

Nous allons d'abord illustrer l'effet de la prise en compte du fondamental « canté » dans le cadre d'un modèle simple où les couplages effectifs $J_{ij}(r)$ à longue portée sont tous ferromagnétiques :

$$J_{ij}(r_{ij}) = J_0 e^{-r_{ij}/\lambda} \quad (II.35)$$

où le paramètre λ contrôle la portée de ces échanges ferromagnétiques. Le réseau hôte considéré ici est de type cubique faces centrées et on se place dans un régime de dilution où la concentration d'impuretés distribuées aléatoirement est $x = 3\%$. La figure II.15 montre l'évolution de la température de Curie en fonction de l'amplitude renormalisée du super-échange $|J_{AF}|/J_1$ (J_1 représente le couplage premier voisin en l'absence de super-échange) pour diverses valeurs du paramètre λ . La ligne pointillée représente le seuil d'instabilité prévu par les calculs SC-LRPA sans « canting ». Tant que l'amplitude du super-échange $|J_{AF}|$ reste assez faible (selon la valeur de la portée λ) la température de Curie est quasiment insensible à ses effets. Cette observation est en accord avec le fait, évoqué plus haut, que dans les systèmes dilués, la température de Curie est surtout contrôlée par les couplages correspondant à la distance typique entre impuretés magnétiques. Par contre, en augmentant l'amplitude de J_{AF} , on arrive à une valeur critique à partir de laquelle l'état fondamental du système est décrit par un nombre croissant de paires de spins « cantées ».

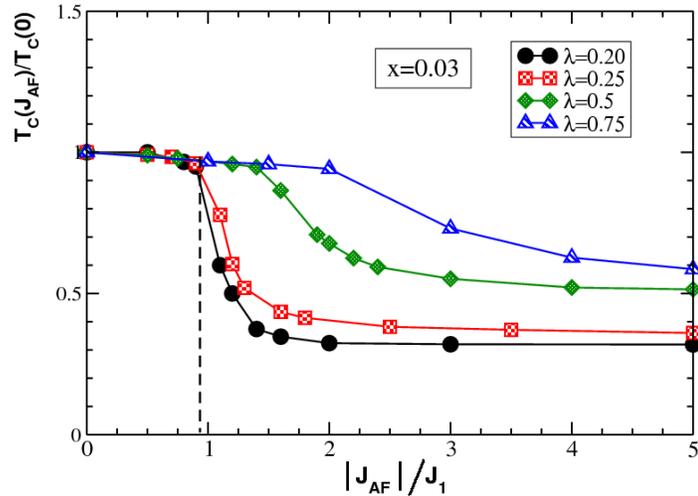


Fig.II.15 – Température de Curie en fonction de l’amplitude du superéchange $|J_{AF}|$. J_1 représente le couplage premier voisin (dans un réseau hôte cubique à face centrées) en l’absence de superéchange. La concentration en impuretés magnétiques est fixée à $x = 3\%$ et la portée des échanges ferromagnétique est envisagée pour quatre valeurs de λ ($0.2 \leq \lambda \leq 0.75$). La ligne pointillée représente le seuil d’instabilité prévu par les calculs SC-LRPA sans canting. [G.Bouzerar07(b)]

Il en résulte alors une diminution de la température de Curie. Remarquons que ce seuil critique augmente avec la portée λ . Au-delà de ce seuil critique, on observe une saturation à valeur finie de la température de Curie pour des valeurs assez grandes de l’amplitude du couplage J_{AF} . Quelle est l’origine de cette saturation à valeur finie pour T_C dans la limite des fortes amplitudes de J_{AF} ? Ce régime correspond en fait au cas où les paires de spins en position premiers voisins sont anti-alignées entre elles et orthogonales aux autres spins. La valeur de la température de Curie peut alors être vue comme celle de notre configuration de spins dans laquelle on a retiré toutes ces paires de spins. On obtient alors un système dilué dont la concentration effective en impuretés magnétiques est $x_{eff} < x$ et dont la nouvelle distance typique entre impuretés magnétiques est évidemment plus grande que le système initialement considéré. Pour fixer les idées, dans un réseau *cfc* comportant $x = 5\%$ d’impuretés magnétiques, la proportion de spins impliqués dans des paires de premiers voisins est $x_p = 2.25\%$ et donc $x_{eff} = 0.55x$. Concernant les températures de Curie, cette figure nous a permis de voir que dans le cas des suffisamment basses dilutions, on passe d’un régime de faible couplage où J_{AF} a peu d’effets, à un régime de couplage fort où cette fois le système devient équivalent à une configuration dans laquelle on a supprimé tous les spins premiers voisins couplés par J_{AF} .

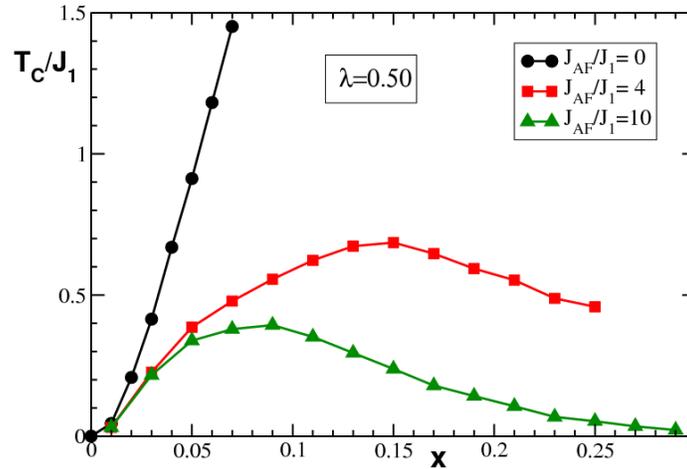


Fig.II.16 – Température de Curie (en unité de J_1 , couplage premier voisin en l'absence de superéchange) en fonction de concentration x d'impuretés magnétiques pour différentes valeurs du terme de super-échange J_{AF} . La portée des échanges ferromagnétique est contrôlée ici par $\lambda=0.5$. [G.Bouzerar07(b)]

Dans le cas de la figure II.16, on étudie maintenant l'effet de la concentration x en impuretés magnétiques sur les températures de transitions pour trois valeurs de J_{AF} . Le paramètre contrôlant la portée des couplages ferromagnétique est fixé à la valeur $\lambda = 0.5$. En l'absence d'un terme de super-échange et en augmentant la concentration x , on observe une croissance importante de la température de Curie. En comparaison, pour les valeurs respectives $4 J_1$ et $10 J_1$ de l'amplitude $|J_{AF}|$, les valeurs de T_C sont fortement réduites et présente un maximum pour respectivement $x \approx 0.15$ et 0.08 . Pour $|J_{AF}| = 10 J_1$, on constate qu'au-delà de $x \approx 0.08$ la température de Curie décroît et finit par s'annuler pour une concentration de l'ordre de $x \approx 0.3$. L'existence d'un maximum de la température critique en présence de super-échange peut s'interpréter comme résultant de la compétition entre deux effets. Le premier est du à l'augmentation du champ effectif local ressentie par les spins localisés lorsqu'on augmente la concentration en impuretés magnétiques (les distances typiques entre impuretés sont plus faibles et il en résulte une plus forte interaction ferromagnétique entre elles). Simultanément, pour des concentrations x croissantes, la probabilité de trouver des paires de spins en position premier voisin augmente. Comme ces paires de spins deviennent « cantée », le champ local qu'elles créent sur les autres est réduit (voire s'annule à la limite J_{AF} infini). De cette compétition résulte alors une phase ferromagnétique « cantée » dans laquelle le champ effectif local ressentie par les spins localisés diminue en augmentant la concentration. On peut remarquer que pour des plus fortes valeurs de J_{AF} , on s'attend à observer la percolation de site qui intervient à la concentration

critique $x \approx 20\%$ pour un réseau cubique faces centrées. Au delà de cette concentration on s'attend à une phase de type Néel dont l'étude sort du cadre que nous nous sommes fixé pour cette thèse.

Tournons nous maintenant vers un modèle incluant des intégrales d'échange magnétiques comportant des oscillations de type RKKY :

$$J_{ij}(r) = J_0 e^{-r_{ij}/\lambda} \frac{k_F r \cos(k_F r)}{(r/a)^3} \quad (II.36)$$

où $k_F = (3\pi^2 n_h)^{1/3}$ est un vecteur de fermi effectif déterminé par la densité n_h de porteurs.

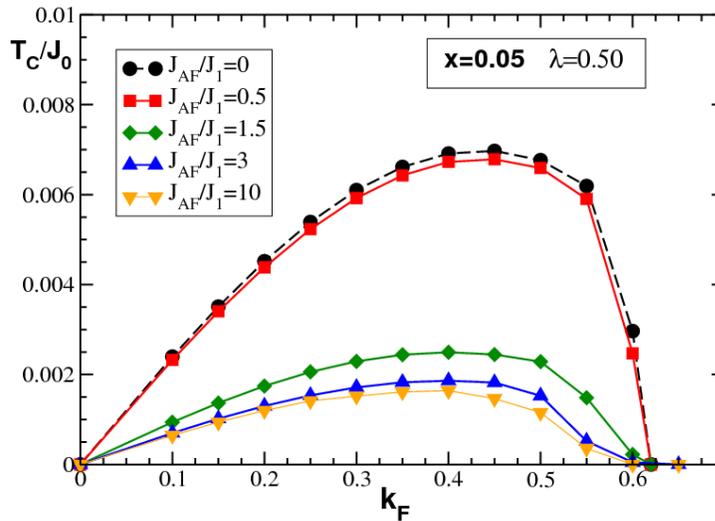


Fig.II.17 – Température de Curie (en unité de J_0) pour le modèle de type RKKY en fonction du vecteur d'onde de Fermi effectif k_F pour différentes valeurs du terme de superéchange J_{AF} . La concentration en impuretés magnétiques vaut $x = 5\%$ et la portée des échanges ferromagnétique est contrôlée ici par $\lambda = 0.5$. [G.Bouzerar07(b)]

Sur la figure II.17, on a représenté les variations de la température de Curie en fonction du vecteur de Fermi effectif k_F pour différentes amplitude du super-échange J_{AF} . En absence de super-échange, la courbe des températures critiques (symbole rond) présente un maximum puis décroît pour s'annuler pour $k_F \approx 0.6$. Comme nous l'avons déjà évoqué cette disparition de la phase ferromagnétique est causée par la frustration magnétique due aux oscillations RKKY. En présence de super-échange, on observe une réduction des températures critiques mais la zone de stabilité ferromagnétique n'est pas réduite. Cette dernière observation est contraire aux résultats de la fig. II.13 qui indique une réduction de la zone de stabilité

ferromagnétique. En fait, l'origine de cette contradiction tient au fait que les calculs précédents ne tenaient pas compte de l'existence de paires de spins « cantées ». Ce qui était vu auparavant comme une déstabilisation du ferromagnétisme causé par le super-échange est en fait la signature de l'apparition d'une nouvelle phase ferromagnétique « cantée ». Il serait d'ailleurs intéressant que des mesures expérimentales viennent confirmer l'existence de cette phase « cantée ».

II.5.5 Températures critiques en fonction de la concentration d'impuretés magnétiques

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'influence de la concentration x en impuretés magnétiques sur les températures de Curie. Par soucis de simplicité nous maintiendrons nul le terme de super-échange J_{AF} . D'ailleurs conformément à l'étude de la section précédente, l'ajout d'un terme de super échange à courte portée a très peu d'influence sur les températures critiques dès lors que sa valeur absolue reste suffisamment faible pour ne pas induire l'instabilité vue dans la figure [II.13](#). Nous nous placerons dans le cas où l'atténuation exponentielle est relativement forte ($r_0 = 2$ paramètre de maille). La figure [II.18](#) montre l'évolution en fonction de la concentration x de la température de Curie pour diverses valeurs de densité de porteurs $n_C = \gamma x$. Les calculs MF-VCA prédisent une croissance monotone des températures critiques avec la concentration en impuretés magnétiques et avec la densité de porteurs (*inset* de la figure [II.18](#)). Par contre, les calculs SC-LRPA indiquent en premier lieu que les températures de Curie sont, dans l'ensemble, bien plus faibles que les valeurs obtenues dans l'approche MF-VCA. Par ailleurs, on observe que les températures de Curie décroissent systématiquement en augmentant la densité de porteur de $\gamma = 0.1$ à 0.25 . On observe également qu'en augmentant la concentration en impureté magnétiques un maximum de la température de Curie apparaît. La position de ce maximum est déplacée vers des concentrations x plus faibles lorsqu'on augmente la densité de porteurs. A partir d'une densité de porteurs suffisamment élevée ($\gamma \geq 0.25$) on assiste à la disparition de la phase ferromagnétique. Nous avons déjà discuté précédemment la raison de cette instabilité due à la frustration causée par la queue asymptotique RKKY.

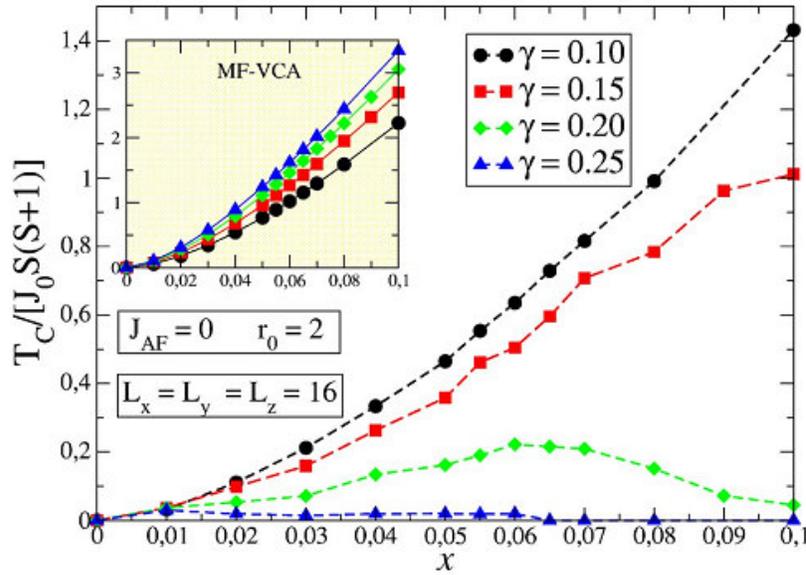


Fig.II.18 – Températures de Curie (SC-LRPA) en fonction de la concentration d'impuretés magnétiques x pour différentes densités de porteurs de charge. Le terme de super-échange J_{AF} est nul et l'atténuation exponentielle est donnée par $r_0=2a$. La taille du système est donnée par $L_x=L_y=L_z=16$. L'inset montre l'évolution de la température critique MF-VCA sur les mêmes axes et pour les mêmes paramètres. [R.Bouzerar06]

Nous avons encore une fois illustré qu'un traitement convenable, à la fois du désordre et des fluctuations transverses, permet de décrire des comportements inaccessibles aux théories trop simplifiées basées sur des milieux effectifs. Il a été montré dans cette étude que l'utilisation de couplages RKKY, avec ou à fortiori sans atténuation exponentielle, conduit à des fenêtres très étroites pour l'observation de phases ferromagnétiques. Ce point est d'importance car nous avons déjà cité que, dans les DMS, des phases ferromagnétiques s'observent pour des densités de porteurs bien plus élevées que celles de la figure II.12 par exemple. Le Hamiltonien minimal permettant de décrire l'échange magnétique indirect entre les spins localisés induit par le gaz de porteurs itinérants semble pourtant être le bon point de départ. On peut déjà se questionner et se demander comment pourrait-on comprendre dans le cadre d'un modèle simple l'origine du ferromagnétisme observé dans ces systèmes ? Dans la section suivante nous donnerons un début de réponse à cette question fondamentale.

II.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté l'étude de l'effet du désordre et des fluctuations transverses sur le ferromagnétisme dans les systèmes magnétiques dilués en supposant que les intégrales d'échanges entrant dans le Hamiltonien de Heisenberg dilué étaient de type RKKY. En particulier, nous avons étudié le cas de l'approximation MF-VCA souvent citée dans la littérature comme étant qualitativement correcte. Il est clairement établi qu'un traitement MF-VCA, qui néglige les effets du désordre et des fluctuations transverses, conduit à la fois à une surestimation excessive des températures de Curie et également de la région de stabilité de l'ordre ferromagnétique. Le succès apparent des théories basées sur cette approche était dû aux approximations brutales dans le traitement du modèle de Heisenberg effectif. Notons toutefois que les valeurs des températures de Curie MF-VCA sont en accord avec les calculs SC-LRPA uniquement dans le cas des très faibles densités de porteurs et en l'absence d'un terme de super-échange suffisamment « grand » (voir *figure II.9*). Les calculs SC-LRPA montrent que la queue asymptotique des échanges RKKY déstabilise le ferromagnétisme sur une large étendue de l'espace des paramètres du modèle. En particulier, la *figure II.12* a permis de montrer que, même en présence d'une forte atténuation exponentielle, l'ordre ferromagnétique perdure sur une gamme étroite de densité de porteurs. Les échanges RKKY ne peuvent donc pas permettre d'expliquer le ferromagnétisme dans les matériaux fortement dopés en trous pour lesquels les températures de Curie mesurées expérimentalement sont les plus élevées. Contrairement à certaines tentatives pour apporter des corrections aux traitements MF-VCA [Priour04], la prise en compte du désordre dans les systèmes dilués est essentielle et un traitement convenable des fluctuations transverses est nécessaire pour tester la validité de l'approche perturbative conduisant aux échanges RKKY. Récemment, une étude basée sur des simulations Monté Carlo [Priour06] a confirmé le diagramme de phase RKKY calculé dans notre étude (en particulier la *figure 1* de [Priour06] est similaire à la *figure II.12*). Soulignons que certaines conclusions de Priour et *al.* quant à la validité du traitement RKKY ont donné lieu à un commentaire [R.Bouzerar06(b)]. L'approche en deux étapes qui utilise les échanges calculés *ab initio* et qui traite le Hamiltonien de Heisenberg dilué a donné de très bons accords avec les valeurs expérimentales des Températures de Curie pour différentes densités de porteurs. Cependant, ces échanges doivent être recalculés pour chaque matériau en prenant en compte toute sa complexité (hybridation des orbitales, structure de bande, désordre, corrélation,...). Par conséquent, la physique sous jacente dans ces systèmes est rendue « obscure » dans le sens où il est alors difficile de séparer et comprendre les effets des divers

paramètres. Partant du constat qu'une représentation en termes d'échanges RKKY standard entre impuretés magnétiques localisées est insuffisante dans les systèmes dilués, une approche modèle convenable reste donc à mettre en place.

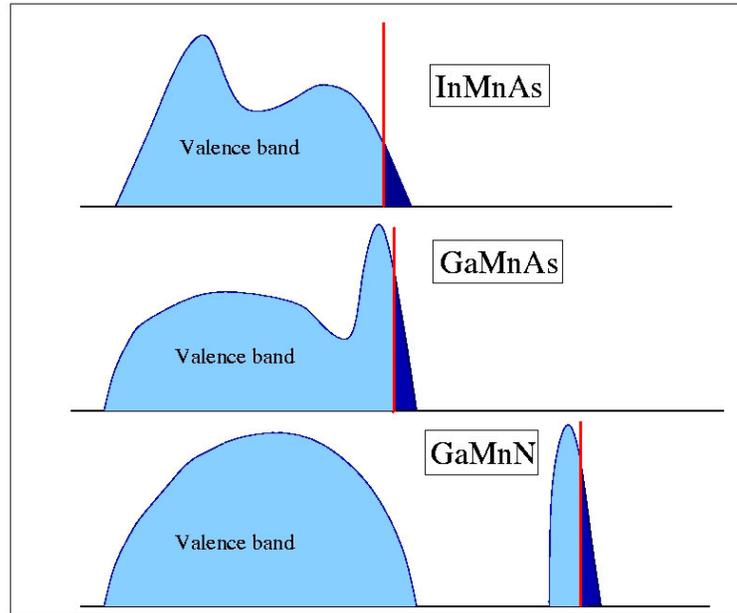


Fig.II.19 – Représentations schématiques des densités d'états dans les DMS III-V *InMnAs*, *GaMnAs* et *GaMnN*. Le trait vertical permet de visualiser le niveau de Fermi.

Les calculs *ab initio* ont montré que dans *GaMnAs*, par exemple, les états à fort caractère *d* du haut de la bande de valence sont fortement hybridés avec les états de la bande d'impuretés et donnent lieu à des pics résonants dans la densité d'état proche du niveau de Fermi. Le cas du matériau *GaMnN* est encore plus extrême puisque la bande d'impureté totalement formée et située dans le gap conduit à des états totalement localisés (voir figure II.19). Dans les II-VI la densité d'état peu perturbée justifie quant à elle, au moins en première approximation, un traitement perturbatif à l'ordre 2. En partant d'une approche basée sur le modèle d'Anderson [Anderson61] pour décrire l'interaction entre deux impuretés magnétiques, Caroli a montré l'importance des états résonnant sur l'amplitude des interactions magnétiques [Caroli67]. Dans le chapitre suivant nous allons étudier un modèle microscopique basé sur un Hamiltonien qui inclut l'effet des résonances en tenant compte de l'effet du potentiel coulombien apparaissant lors de la substitution d'un ion du réseau hôte par une impureté. Nous verrons en particulier qu'un traitement non perturbatif de ce Hamiltonien peut conduire dans certains régimes à la formation d'une bande d'impureté dont la position et le remplissage joueront un rôle crucial sur les propriétés physiques du système.

Chapitre 3

Une approche modèle non perturbative pour l'étude du magnétisme et du transport

III.1 Introduction

Dans la partie précédente, nous avons montré l'insuffisance du modèle RKKY « standard » pour l'étude de l'ensemble des systèmes magnétiques dilués. En particulier, la région de stabilité de l'ordre ferromagnétique reste très étroite, même en imposant une forte atténuation exponentielle des oscillations RKKY. Le traitement perturbatif du Hamiltonien « $s,p-d$ » décrit dans la section II.2.1, avait été utilisé avec succès pour interpréter la nature des oscillations dans les métaux de transitions et les terres rares par exemple. Cependant, il est clair maintenant, qu'une généralisation brutale de ces résultats aux systèmes dilués pose problème. Doit-on pour autant en déduire que les modèles basés sur le Hamiltonien « $s,p-d$ » sont à rejeter ? Pour tenter de répondre à cette question, tournons nous un instant vers les données déduites des calculs *ab initio* qui possèdent l'avantage de tenir compte, pour un matériau spécifique donné, de la complexité (structure de bande réaliste, dilution, désordre, hybridation des orbitales ...) du composé étudié. L'observation des intégrales d'échanges calculées par ces techniques pour les systèmes (III,Mn)-V, par exemple, montrent que la nature de ces couplages n'est pas de type RKKY. Par ailleurs les densités d'états dans ces systèmes sont sensiblement perturbées par la substitution chimique d'un ion du réseau hôte par un ion Mn^{2+} . Pour GaMnAs, par exemple, on observe l'apparition de pics résonnants proches du haut de la bande de valence. Par contre dans les composés (II,Mn)-VI le scénario est différent puisque les niveaux d sont profondément ancrés à l'intérieur de la bande de valence, laissant dans le haut de cette bande une densité d'état peu perturbée par rapport à celle du

réseau hôte. Pourtant, les valeurs des couplages locaux J_{pd} (ou $N_0\beta$) dans ces deux types de composés dilués ont des valeurs très proches. Rappelons que les températures de Curie, calculées à partir des données *ab initio* et en utilisant un traitement fiable du désordre et des fluctuations thermiques et transverses (Monté Carlo, SC-LRPA), sont en excellent accord avec les mesures expérimentales pour des échantillons parfaitement recuits ou non. Comment réconcilier les prédictions des calculs *ab initio* avec les approches modèles ? Dans la recherche d'un modèle minimal satisfaisant, il apparaît essentiel de commencer par tenir compte du potentiel coulombien qui apparaît lors de la substitution chimique d'un ion du réseau hôte par une impureté magnétique et d'apporter un traitement non perturbatif au Hamiltonien minimal. Nous verrons d'ailleurs dans la suite de ce chapitre que ce potentiel jouera un rôle crucial dans la modélisation des différents types de semiconducteurs magnétiques dilués. Le modèle minimal qui sera exposé dans la suite permet en effet de passer continûment des systèmes dilués II-VI aux III-V.

III.2 Présentation du modèle V- J_{pd}

III.2.1 Le Hamiltonien à une bande

Le modèle « V- J_{pd} » décrit l'interaction des électrons des orbitales atomiques d des impuretés localisés avec la bande p des porteurs itinérants via le couplage local J_{pd} . La différence avec le Hamiltonien (II.4) décrit dans le chapitre II provient de la prise en compte du potentiel coulombien V décrivant la substitution chimique d'un ion du réseau hôte par une impureté magnétique. Dans le travail que j'expose dans cette partie, on place de manière aléatoire un ensemble de N_{imp} impuretés magnétiques dans un réseau cubique simple. On notera x la concentration en impuretés dans le réseau hôte. Le Hamiltonien que nous allons étudier dans ce chapitre s'écrit :

$$H = - \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + \sum_i J_i \mathbf{S}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + \sum_i V_i \hat{n}_i \quad (\text{III.1})$$

Dans cette équation le terme de saut $t_{ij} = t$ pour les sites plus proches voisins seulement. La variable σ indexe le spin et les opérateurs $c_{i,\sigma}^\dagger$ et $c_{i,\sigma}$ sont respectivement les opérateurs création et annihilation au site i , $c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$ est

l'opérateur décrivant le saut d'un porteur d'un site j à un site i et $\hat{n}_i = \sum_{\sigma} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{i,\sigma}$ est l'opérateur nombre de particules au site i . Le second terme est le Hamiltonien « $s,p-d$ » décrit dans le chapitre II et dans lequel on peut rappeler que \mathbf{S}_i est un spin classique localisé au site d'indice i et $\hat{\mathbf{s}}_i = \frac{1}{2} c_{i,\alpha}^{\dagger} (\boldsymbol{\sigma})_{\alpha\beta} c_{i,\beta}$ représente l'opérateur de spin au site i associé aux porteurs itinérants (voir Equ. (II.26b) du chapitre 2). Les paramètres J_i et V_i sont des variables aléatoires prenant respectivement les valeurs $J_i = J_{pd}$ (une valeur positive de J_i signifie que le couplage local est antiferromagnétique) et $V_i = V$ lorsqu'un site i est occupé par une impureté. Notons que le modèle que nous allons étudier ici est un modèle à une bande.

III.2.2 Méthode de diagonalisation du Hamiltonien $V-J_{pd}$

L'objectif de cette partie est de rendre compte de façon qualitative des propriétés magnétiques des systèmes dilués à partir du modèle $V-J_{pd}$ à une bande. Ce choix, effectué pour des raisons de simplicité, ne nuit pas au caractère général de l'étude. Soulignons tout de même qu'il est très simple d'étendre ce modèle en incluant l'effet de plusieurs bandes, ce qui s'avère pertinent dans le cas par exemple des manganites ou des doubles pérovskites [Motome05, Kumar06]. J'insiste ici sur le fait que les calculs menés dans cette partie traitent le couplage local de manière non perturbative et le désordre de façon exacte. Je propose de résumer ici la méthode suivie dans l'étude du présent chapitre.

Les calculs sont réalisés en partant de la phase ferromagnétique saturée dont la stabilité est testée a posteriori. Ainsi au point de départ de chaque configuration de désordre, les spins \mathbf{S}_i des impuretés sont parfaitement alignés dans une certaine direction : $S_i^z = S$ sur tous les sites présentant une impureté magnétique. Le second terme du Hamiltonien (III.1) se transforme dans cette approximation en un potentiel effectif sur site, ce qui nous amène alors à considérer le Hamiltonien suivant :

$$H' = - \sum_{i,j,\sigma=\pm} (t_{ij} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma} + h.c.) + \sum_{i,\sigma=\pm} V_i^{\sigma} \hat{n}_i \quad (\text{III.2})$$

On diagonalise donc le Hamiltonien H' (III.2) dans l'espace de Hilbert défini par les spins « d » complètement polarisés. L'effet de ces orbitales

« d » est de conduire sur chaque site occupé à l'apparition d'un potentiel aléatoire effectif dépendant du spin :

$$V_i^\pm = V \pm \frac{J_{pd}S}{2} \quad (\text{III.3})$$

Ce potentiel effectif V_i^+ (resp. V_i^-) est ressenti par les porteurs de spins up (resp. down).

Dans un premier temps, le Hamiltonien est diagonalisé numériquement de manière exacte pour chaque configuration de désordre. Les effets de taille finie ont été contrôlés et seront discutés ultérieurement. Pour fixer les idées les calculs sont effectués sur des tailles de systèmes contenant au moins $N = 16^3$ sites, rendant ainsi les effets de taille finie négligeables. On peut alors définir la fonction de Green G_{ij}^σ associée aux porteurs pour chaque configuration de désordre :

$$G_{ij}^\sigma(t) = \left\langle \left\langle c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^+ \right\rangle \right\rangle = -i\theta(t) \left\langle \left[c_{i\sigma}(t), c_{j\sigma}^+(0) \right]_+ \right\rangle \quad (\text{III.4})$$

où $[\hat{O}_1, \hat{O}_2]_+ = \hat{O}_1\hat{O}_2 + \hat{O}_2\hat{O}_1$ désigne l'anti-commutateur de deux opérateurs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 . On définit la transformée de Fourier de (III.4) par:

$$G_{ij}^\sigma(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} G_{ij}^\sigma(t) dt = \sum_{\lambda} \frac{\langle i | \psi_{\lambda}^{\sigma} \rangle \langle \psi_{\lambda}^{\sigma} | j \rangle}{\omega - \varepsilon_{\lambda}^{\sigma} + i0^+} \quad (\text{III.5})$$

Dans l'équation (III.5) $|\psi_{\lambda}^{\sigma}\rangle$ désigne les vecteurs propres associés à la valeur propre $\varepsilon_{\lambda}^{\sigma}$ dans le secteur de spin σ . Notons qu'à ce stade notre approche nous donne accès à l'ensemble des propriétés électroniques pour le système considéré (longueur de localisation, conductivité optique à fréquence finie, pic de Drude, résistivité...).

III.2.3 Dérivation du modèle Heisenberg effectif dilué

Après diagonalisation exacte du Hamiltonien (III.2), on définit le Hamiltonien de Heisenberg effectif suivant :

$$H_{\text{Heis}}^{\text{eff}} = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{III.6})$$

Soulignons que, dans cette équation, la somme porte seulement sur les sites comportant des impuretés magnétiques. Le mapping du Hamiltonien « V- J_{pd} » vers le Hamiltonien de Heisenberg effectif est représenté schématiquement sur la figure III.1.

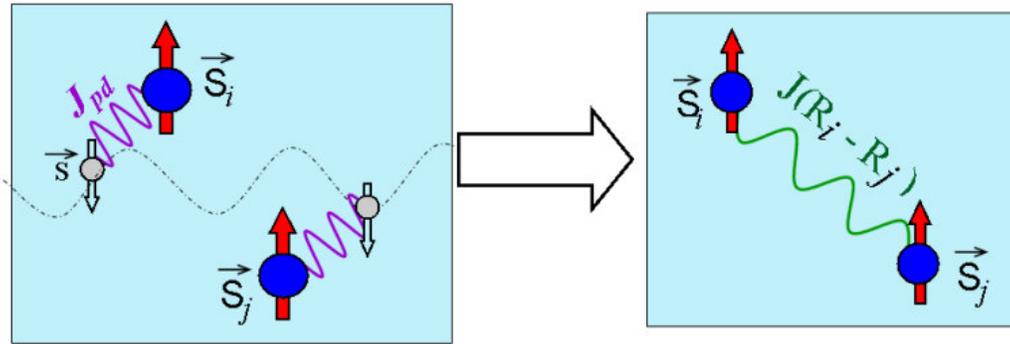


Fig.III.1 – Représentation schématique du mapping du Hamiltonien « V- J_{pd} » vers le Hamiltonien de Heisenberg effectif. Les couplages $J(R_i-R_j)$ sont fonctions des paramètres locaux V et $J_{pd}S$ ainsi que des densités de porteurs et d'impuretés magnétiques.

Les couplages effectifs J_{ij} sont calculés à température nulle en appliquant des champs locaux infinitésimaux à l'état ferromagnétique totalement polarisé [Lichtenstein84, Katsnelson00] selon l'équation :

$$J_{ij} S^2 = -\frac{1}{4\pi} \Im m \left[\int_{-\infty}^{E_F} \Sigma_i G_{ij}^{\uparrow}(\omega) \Sigma_j G_{ji}^{\downarrow}(\omega) d\omega \right] \quad (\text{III.7})$$

où le potentiel d'échange local Σ_i est donné par :

$$\Sigma_i = V_i^+ - V_i^- \quad (\text{III.8})$$

La figure III.2 résume de manière schématique la procédure numérique utilisée pour l'étude du modèle de ce chapitre. Remarquons que dans le cadre de l'approche perturbative conduisant aux échanges RKKY, l'équation précédente prend la forme :

$$J_{ij}^{RKKY} = J_{pd}^2 \frac{-1}{\pi} \Im m \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) Tr \left(\mathbf{G}_{ij}^0(\omega) \mathbf{G}_{ji}^0(\omega) \right) d\omega \right] \quad (\text{III.9})$$

où $f(\omega)$ désigne la distribution de Fermi-Dirac. Dans cette expression, la matrice \mathbf{G}^0 correspond à la fonction de Green non perturbée. Il s'agit d'une matrice carrée de dimension $N_{\text{orb}} \times N_{\text{orb}}$ où N_{orb} est le nombre d'orbitales qui décrit la structure de bandes du matériau hôte.

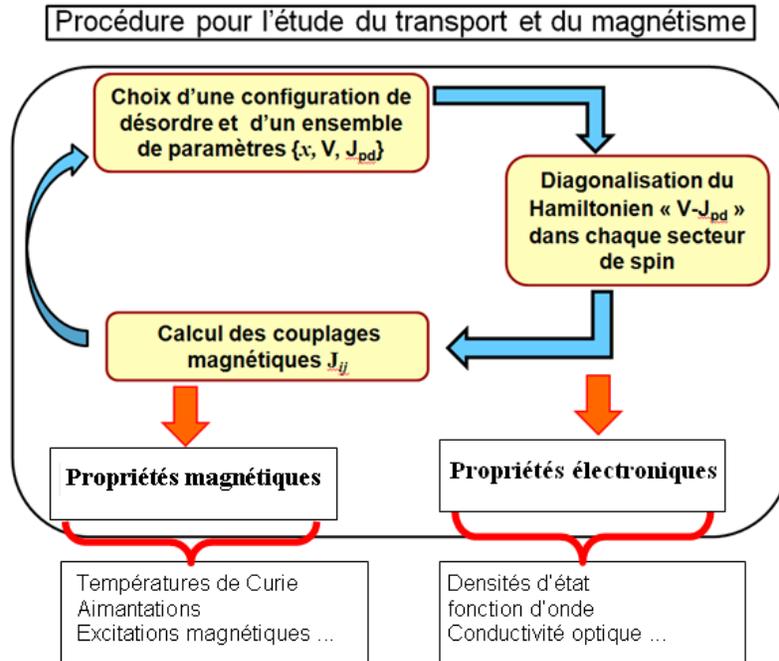


Fig.III.2 – Représentation schématique de la procédure numérique utilisée dans l'étude du modèle «V-J_{pd}»

III.2.4 Résumé de la procédure en deux étapes pour l'étude des propriétés de transport et du magnétisme

Dès lors que nous disposons des intégrales d'échange, nous sommes en mesure de calculer les propriétés magnétiques dans le cadre de la théorie SC-LRPA [G.Bouzerar05]. Notons que nous pouvons également accéder aux propriétés de transport dans la mesure où nous avons déterminé complètement la fonction de Green des porteurs. A la manière de la méthode combinant les échanges obtenus *ab initio* et l'approche SC-LRPA, les températures de Curie seront calculées en utilisant les échanges magnétiques obtenus à $T = 0$ K. Cette approximation est parfaitement raisonnable dans la mesure où des calculs menés en choisissant pour fondamental soit un état complètement polarisé, soit un état complètement désordonné dit « DLM » (*Disordered Local Moment*) [Akai98, Sato03, Kudrnovsky04, Kudrnovsky07] conduisent à des couplages quasiment identiques et donc à des températures de Curie similaires [Rusz06, G.Bouzerar(b)]. En fait, l'état « DLM » simule l'état fondamental paramagnétique du système au-delà de la température de Curie.

III.3 Etude théorique du modèle « V - J_{pd} »

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus dans le cadre du modèle « V - J_{pd} » à partir de l'approche en deux étapes décrite plus haut. Dans un premier temps nous présenterons et discuterons un ensemble de propriétés électroniques obtenues après diagonalisation exacte du Hamiltonien (III.2) pour un grand nombre de configurations de désordre. Puis nous discuterons la nature des échanges magnétiques calculés dans différents régimes ainsi que les températures de Curie.

III.3.1 Effet du potentiel local V sur la densité d'états

La figure III.3 montre les densités d'état à une particule obtenues pour différentes valeurs du potentiel V ($V/t = -1.2$; -2.4 ; -3 ; -5.4) en ayant fixé une concentration en impuretés $x = 5\%$ et un couplage locale $J_{pd}S = 5t$. La densité d'état local au site i étant définie par :

$$\rho_i^\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G_{ii}^\sigma(\omega)) = \sum_{\lambda} \left| \langle i | \psi_{\lambda}^{\sigma} \rangle \right|^2 \delta(\omega - \varepsilon_{\lambda}) \quad (\text{III.10})$$

Les valeurs des paramètres choisis ici visent à reproduire la forme générale des densités d'états vus dans les semiconducteurs magnétiques dilués III-V. En particulier, le cas (a) ressemble à la densité d'état pour InMnAs, le cas (b) ressemble à celui de GaMnAs tandis que le cas (d) ressemblerait plutôt à celui de GaMnN. Le cas $V = 0$ (non représenté ici) décrit les matériaux magnétiques II-VI dans lesquels il n'y a pas de bande d'impuretés et où le spin-splitting de bandes Δ est assez bien représenté par $\Delta = x J_{pd} S$. Nous aurons l'occasion de revenir sur ces points ultérieurement.

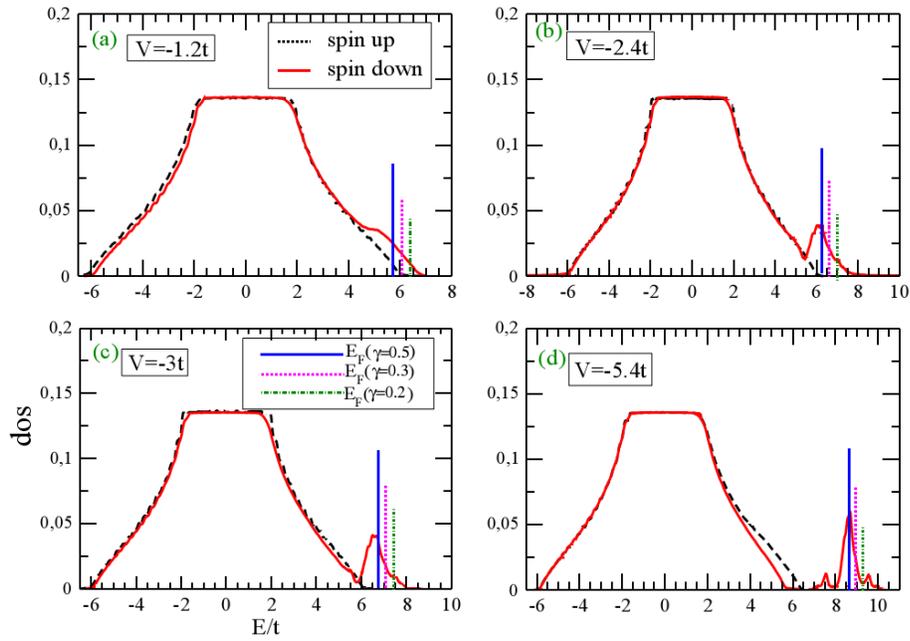


Fig.III.3 –Densités d'états calculées pour quatre valeurs du paramètre V et pour $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques. La bande pour les spins down (resp. up) est représentée par le trait continu (resp. la ligne pointillée). Les énergies sont en unité de t et $J_{pd}S = 5t$. Les traits verticaux permettent de repérer le niveau de Fermi pour diverses densités de porteurs ($\gamma = 0.2 ; 0.3 ; 0.5$). [R.Bouzerar07]

En partant de la valeur la plus faible de $|V|$ et en l'augmentant, la figure III.3 montre d'abord l'apparition d'un précurseur de la bande d'impuretés puis une bande d'impuretés préformée qui se sépare ensuite progressivement de la bande de valence. Sur cette figure les niveaux de Fermi sont indiqués par les traits verticaux pour les remplissages fixés par diverses valeurs de la densité

de porteurs par impuretés $\gamma = \frac{n_h}{x}$ où n_h désigne la densité de trous. Nous discuterons plus loin le choix des valeurs de γ permettant de faire le lien entre notre modèle à une bande et le cas réaliste.

III.3.2 Distribution des charges et des spins des porteurs

Sur la figure III.4 on a représenté la densité locale de porteurs (trous de spins up et down) dans un plan ($z = 0$) dans le cas d'un système dilué avec une concentration $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques dans un réseau cubique simple comportant $N = 20^3 = 8000$ sites :

$$n_{\vec{r}} = \left(n_{\vec{r}}^{\uparrow} + n_{\vec{r}}^{\downarrow} \right) \quad (\text{III.11})$$

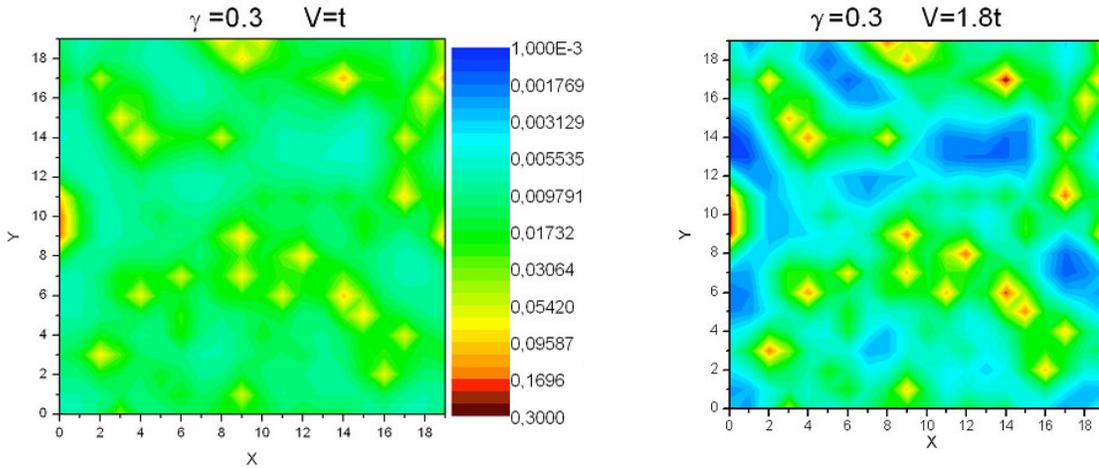


Fig.III.4 – Densité locale de trous $n_{\vec{r}} = \left(n_{\vec{r}}^{\uparrow} + n_{\vec{r}}^{\downarrow} \right)$ représentés dans le plan $z=0$. La densité d'impuretés magnétiques vaut $x = 5\%$, la valeur de la densité de trous par impuretés est $\gamma = 0.3$ et $J_{pd}S = 4.3t$. On a considéré deux valeurs différentes du potentiel V : (gauche) $V=t$, (droite) $V=1.8t$ [R.Bouzerar08(a)]

Pour cette figure, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma = 0.3$, et on suppose que le couplage local est fixé à la valeur $J_{pd}S = 4.3t$. Dans la partie gauche de la figure, la valeur du potentiel local est $V = t$, tandis que pour la partie droite $V = 1.8t$. Nous verrons, dans la section III.4.2, que cette dernière valeur de V/t ainsi que le choix ci-dessus des valeurs pour γ et $J_{pd}S$,

permet de décrire le cas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Pour $V = t$, les porteurs sont relativement uniformément répartis dans l'ensemble du plan. Les pics de plus forte densité correspondent à l'emplacement d'une impureté magnétique. En augmentant la valeur de V jusqu'à la valeur $V=1.8t$, il apparaît dans le plan des zones de basse densité de trous. Pour autant la répartition des porteurs semble indiquer que les porteurs sont toujours ici dans un régime délocalisé pour ces valeurs du couple (V, γ) . Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin. Sur la figure III.5, on a représenté la densité de moments magnétiques locaux des porteurs dans un plan ($z = 0$) :

$$s_{\vec{r}} = \frac{1}{2} \left(n_{\vec{r}}^{\uparrow} - n_{\vec{r}}^{\downarrow} \right) \quad (\text{III.12})$$

pour les mêmes valeurs des paramètres discutées dans la figure précédente. Pour $V = t$, les densités importantes de moments locaux sont surtout réparties sur des régions assez étendues avec des pics prononcés au voisinage immédiat des impuretés magnétiques. On observe également quelques îlots peu étendus de basses densités de moments magnétiques locaux. Pour $V = 1.8t$, la situation est assez sensiblement différente. En effet, les régions de fortes densités de moments locaux sont réduites à des zones de plus faible étendue autour des sites des impuretés magnétiques.

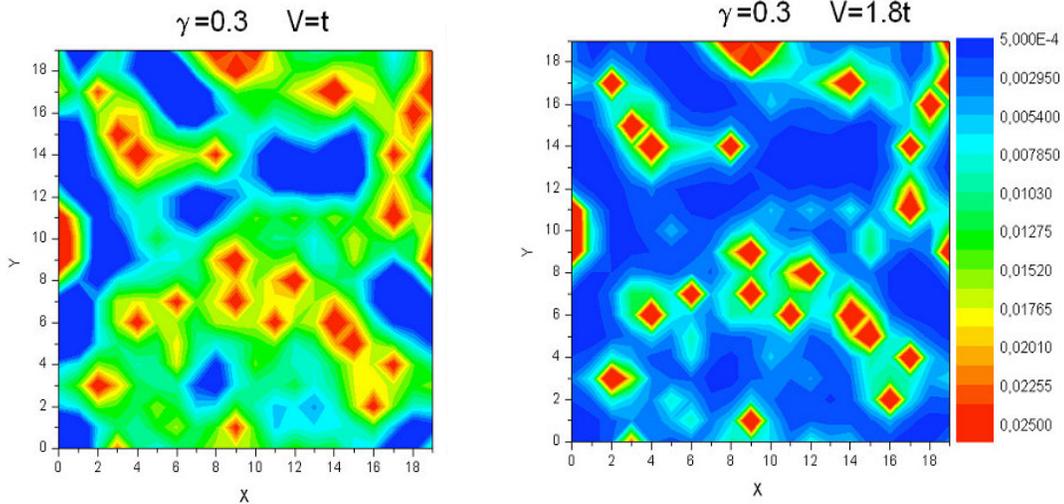


Fig.III.5 – Moments magnétiques locaux des porteurs $s_{\vec{r}} = \frac{1}{2} \left(n_{\vec{r}}^{\uparrow} - n_{\vec{r}}^{\downarrow} \right)$ représentés dans le plan $z=0$. La densité d'impuretés magnétiques vaut $x = 5\%$, la valeur de la densité de trous par impuretés est $\gamma = 0.3$ et $J_{pd}S = 4.3t$. On a considéré deux valeurs différentes du potentiel V : (gauche) $V=t$, (droite) $V=1.8t$ [R.Bouzerar08(a)]

III.3.3 Nature des états aux voisinages du niveau de Fermi

Dans cette section nous allons évoquer la nature de la fonction d'onde des porteurs au voisinage du niveau de Fermi en fonction de la valeur du potentiel local V . La concentration en impuretés magnétique reste fixée à $x=5\%$ et on conserve également la densité de porteurs par impuretés $\gamma = 0.3$, ainsi que le couplage local $J_{pd}S = 4.3t$. Sur la figure III.6, on a représenté la densité locale de probabilité $\left| \langle \vec{r} | \psi_F^\uparrow \rangle \right|^2$ associée à la fonction d'onde au niveau de Fermi dans le secteur de spins majoritaire dans le plan $z = 0$.

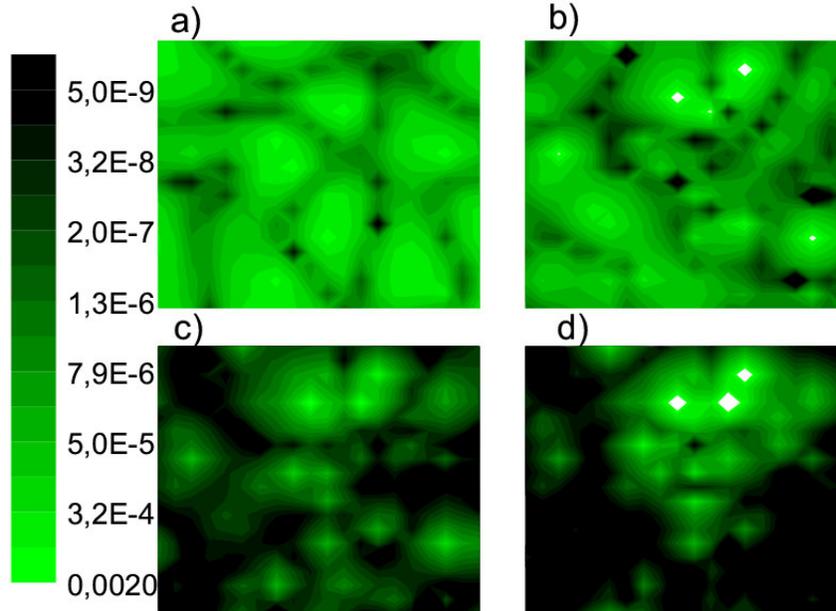


Fig.III.6 – Densités locale de probabilité $\left| \langle \vec{r} | \psi_F^\uparrow \rangle \right|^2$ associée à la fonction d'onde au niveau de Fermi dans le secteur de spins majoritaire représentée dans le plan $z=0$. La densité d'impuretés magnétiques vaut $x = 5\%$, la valeur de la densité de trous par impuretés est $\gamma = 0.3$ et $J_{pd}S = 4.3t$. On a considéré quatre valeurs différentes du potentiel V : (a) $V=0$, (b) $V=2t$, (c) $V=4t$, (d) $V=6t$ [R.Bouzerar08(a)]

En passant des cas (a) à (d) de cette figure, le potentiel V augmente de 0 à $6t$. Dans les cas $V = 0$ et $V = 2t$, la fonction d'onde est essentiellement délocalisée sur l'ensemble du plan $z = 0$. La densité locale de probabilité de présence pour $V = 4t$ indique une forte localisation de la fonction d'onde au voisinage de sites occupés par des impuretés magnétiques. Cette tendance à

la localisation est évidemment encore plus prononcée en augmentant V jusqu'à la valeur $6t$. Compte tenu de la relativement faible densité de porteurs, ces quelques exemples illustrent déjà l'importance de l'effet du potentiel local V sur les problèmes de localisation dans les systèmes dilués. Dans la section suivante nous allons nous pencher davantage sur cet aspect en évaluant les longueurs de localisation pour différents régimes de densités de porteurs et pour différentes valeurs de potentiel local V .

III.3.4 Longueur de localisation et transition métal-isolant

Dans cette section on s'intéresse à l'évaluation de la longueur de localisation ξ_F de la fonction d'onde des porteurs au niveau de Fermi dans un système dilué contenant $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques et dans lequel on suppose que le couplage local vaut $J_{pd}S = 4.3 t$. La connaissance de la nature localisée ou étendue de cette fonction d'onde nous renseignera sur le caractère métal ou isolant de ce système selon les valeurs du potentiel local V (simulant la substitution d'un ion hôte par un ion magnétique) et de la densité de porteurs. Nous verrons, en particulier, que pour certaines valeurs du couple (V, γ) , le système est très proche de la transition métal-isolant. Dans le cadre de cette première approche, nous dresserons le diagramme de phase $(V-\gamma)$ correspondant.

Afin d'accéder au caractère métallique ou isolant d'un échantillon donné, on peut évaluer la longueur de localisation ξ_F de la fonction d'onde $|\psi_F\rangle$ au niveau de fermi, en calculant le *taux inverse de participation* [Dean70, Edwards72] (en anglais : Inverse Participation Ratio (IPR)), I défini par:

$$I = \frac{\sum_i |\langle i | \psi_F \rangle|^4}{\left(\sum_i |\langle i | \psi_F \rangle|^2 \right)^2} \quad (III.13)$$

Le taux de participation I^{-1} permet de quantifier le nombre de sites du réseau pour lesquels densité de probabilité de l'état considéré est significative. La longueur de localisation ξ_F au niveau de fermi est reliée au *taux inverse de participation* par l'équation :

$$\xi_F = I^{-1/d} \quad (\text{III.14})$$

Soulignons que l'exploitation des calculs des taux inverses de participation nécessite une étude en fonction de la taille finie L du système (le nombre de site dans le réseau cubique simple est $N = LxLxL$) et pour un grand nombre de configurations de désordre (typiquement les moyennes sont faites ici sur environ 200 configurations de désordre).

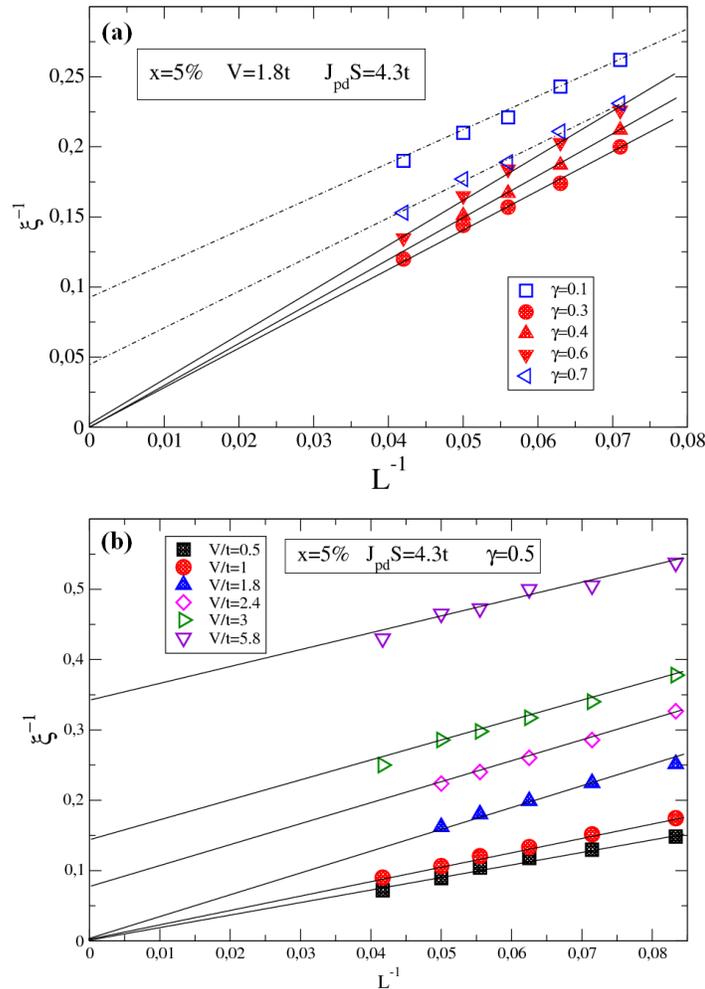


Fig.III.7- Représentation de l'inverse de la longueur de localisation ξ_F au niveau de Fermi en fonction de l'inverse de la taille du système (avec $x = 5\%$ et $J_{pd}S = 4.3t$). (a) Pour diverses valeurs de la densité de porteurs par impureté et on fixe $V=1.8t$; (b) Pour diverses valeurs de V et on fixe $\gamma = 0.5$. Les symboles vides (resp. pleins) correspondent à des états localisés (resp. délocalisés). Les lignes sont des guides visuels.

[R.Bouzerar08(a)]

Pour un état complètement délocalisé la longueur de localisation augmente linéairement avec la taille du système ($\xi_F \propto L$), tandis que pour un état complètement localisé, on s'attend à obtenir une valeur constante de ξ_F à la limite thermodynamique ($L \rightarrow \infty$). Les résultats concernant les calculs du *taux inverse de participation* pour certaines valeurs du couple (V, γ) sont indiqués sur la figure III.7. Dans le cas (a) de cette figure, le potentiel local est fixé à $V=1.8t$ et pour les valeurs de γ allant de 0.3 à 0.6, on observe que $\xi_F^{-1} \propto L^{-1}$ et par conséquent l'échantillon est métallique (on devrait plutôt dire conducteur). Par contre, pour les autres valeurs de γ de la figure III.7.a, on observe que la longueur de localisation tend vers une valeur finie (dépendant du remplissage) à la limite thermodynamique : l'échantillon est alors isolant. En procédant de façon systématique sur une large gamme de valeurs du potentiel V ($0.5 \leq V/t \leq 3.5$) et pour des valeurs de densités de porteurs par impuretés $0.1 \leq \gamma \leq 1$, on obtient alors le diagramme de phase (V, γ) de la figure III.8.

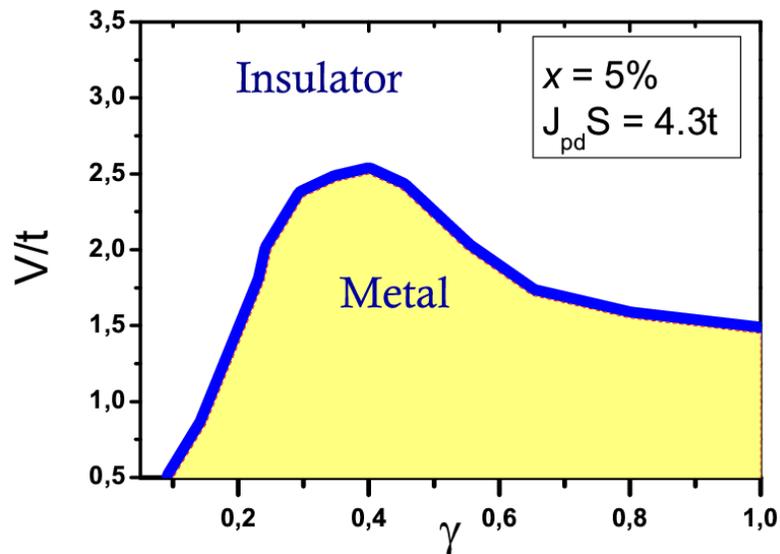


Fig.III.8- diagramme de phase (V, γ) calculé par diagonalisation exacte sur un grand nombre de configurations de désordre. La concentration en impuretés magnétiques est $x = 5\%$ et on considère le cas $J_{pd}S = 4.3t$ [R.Bouzerar08(a)]

Ce diagramme de phase nous montre que pour certaines valeurs du potentiel local V , par exemple $V \approx 2t$, et en augmentant la densité de porteurs ($n_C = \gamma x$) en partant d'une valeur suffisamment basse, on passe d'un échantillon isolant à un échantillon métallique. Puis en augmentant encore la densité de

porteurs, l'échantillon subit une seconde transition et redevient isolant. On peut donc comprendre pourquoi des échantillons expérimentaux en apparence similaire (même concentration en impuretés et recuits dans des conditions similaires) ont un caractère soit métallique, soit isolant. En effet, il est observé expérimentalement qu'une variation de la densité de porteurs d'un échantillon à l'autre, due à la présence de certains défauts de compensation par exemple, peut le conduire dans la région soit métal soit isolant du diagramme de phase.

III.3.5 Couplages magnétiques

III.3.5.1 Régimes des couplages V et J_{pd} intermédiaires

Dans la figure [III.9](#), les échanges moyennés sur une centaine de configurations de désordre sont représentés en fonction de la distance r entre les impuretés magnétiques pour une concentration fixée $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques. Dans le cas [III.9.a](#), le couple de paramètres (V, J_{pd}) correspond à la densité d'état de la figure [III.3.b](#) ($V = -2.4t$; $J_{pd}S = 5t$) et on fait varier la densité de porteurs. Afin de mieux visualiser les échanges à plus longue portée, l'inset montre ces mêmes échanges sur une fenêtre plus étroite. Pour ce choix de paramètres on observe que les couplages n'ont pas la forme RKKY et sont à relativement courte portée. Notons que les couplages à courte distance augmentent avec le remplissage mais pour les valeurs les plus élevées des remplissages ($\gamma > 0.4$) des couplages antiferromagnétiques apparaissent à plus grandes distances. Pour les plus faibles valeurs des remplissages ($\gamma \leq 0.4$), ils sont essentiellement ferromagnétiques mais dans tous les cas ils s'annulent à partir de trois constantes du réseau. En ce sens les couplages calculés ici diffèrent totalement des intégrales d'échange RKKY standard. Dans la [figure III.9.b](#), on a fixé le remplissage des états ($\gamma = 0.5$) et on montre l'évolution des échanges $J(r)$ en faisant varier le potentiel V (les autres paramètres restant inchangés). Pour les plus faibles valeurs de $|V|$ l'inset (dans lequel les couplages sont multipliés par r^3) nous montre clairement des oscillations des couplages à relativement longue portée.

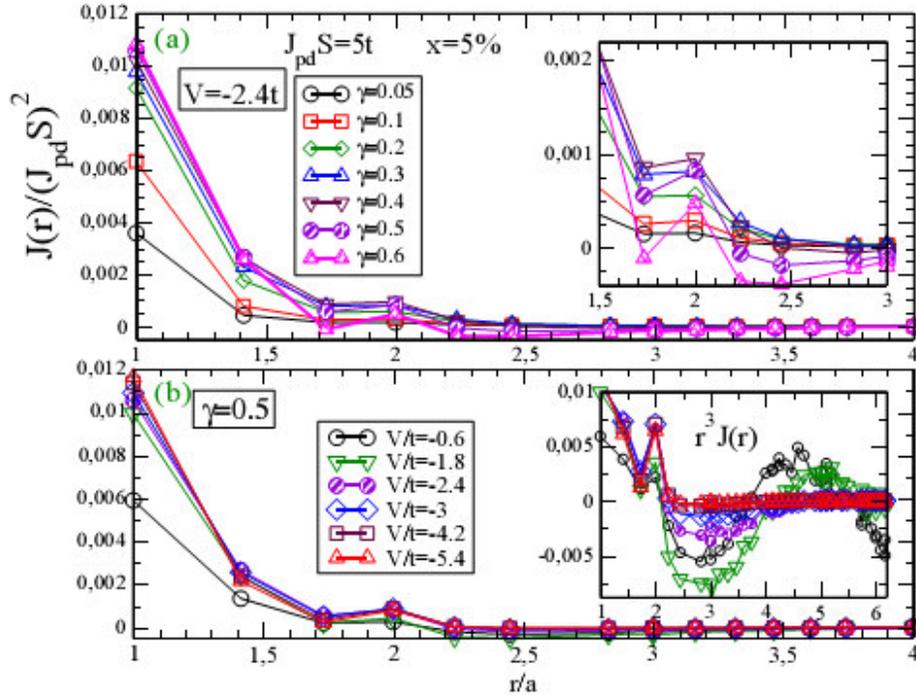


Fig.III.9 –Échanges magnétiques en fonction de la distance entre impuretés (en unité du paramètre a du réseau cubique simple) pour $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques et $J_{pd}S = 5t$. (a)Le potentiel V est fixé ($V = -2.4t$) et on varie le remplissage de la bande ; En inset : les échanges sont vues sur une fenêtre réduite. (b) Le remplissage est fixé ($\gamma = 0.5$) et on fait varier V ; En inset : les échanges sont multipliés par r^3 . [R.Bouzerar07]

En augmentant $|V|$ les échanges à plus courte distance augmentent mais la portée des couplages est alors fortement réduite et les oscillations ont totalement disparues pour $|V| > 3t$. Cette situation est à mettre en relation avec l'allure de la densité d'état de la figure III.3.c qui s'avère relativement proche des densités d'états calculées *ab initio* pour GaMnAs. Ainsi, il existe une fenêtre dans l'espace des paramètres $\{V, \gamma\}$ où les couplages magnétiques sont tous ferromagnétiques. Cette caractéristique est à mettre en rapport avec la figure III.3 montrant les densités d'état. En effet, l'existence de couplages essentiellement ferromagnétiques est associée au développement d'une bande d'impuretés proche du haut de la bande de valence et est due au caractère résonant de la bande « p ». Ces observations révèlent le rôle essentiel du potentiel local V qui contrôle la position de la bande d'impureté. Remarquons que pour les plus grandes valeurs de $|V|$, l'annulation des intégrales d'échanges pour les plus grandes distances (inset de la figure III.9.b) est un précurseur de la limite double échange [Zener51, Anderson55, DeGennes60]. Ce cas particulier de la limite de couplage fort fait l'objet de la section suivante.

III.3.5.2 Régimes des cas limites

Nous allons d'abord nous intéresser au cas des forts potentiels V (devant la largeur de bande $W=12t$) en gardant pour les autres paramètres (x , $J_{pd}S$ et γ) les valeurs de la figure III.9.b. La figure III.10 montre l'évolution des intégrales d'échanges en augmentant $|V|$ (à partir d'une valeur relativement élevée) pour les paramètres de la figure III.9.b. Dans ce régime, on observe

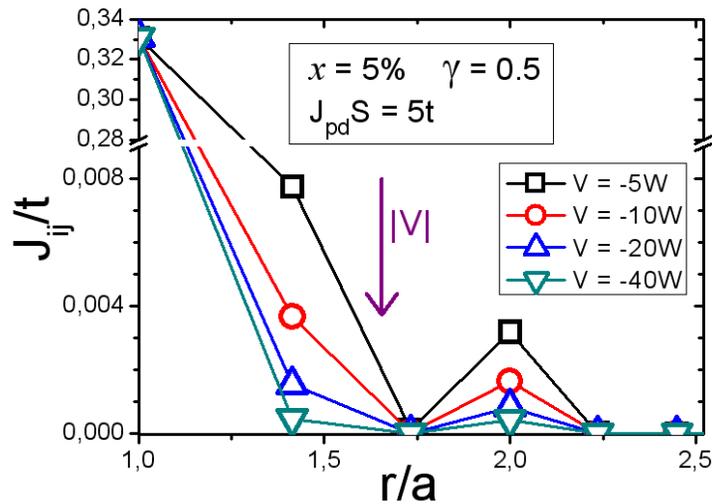


Fig.III.10 –Echanges magnétiques en fonction de la distance entre impuretés (en unité du paramètre a du réseau cubique simple) pour différentes valeurs du potentiel local V avec $J_{pd}S = 5t$ et pour $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques Le remplissage est fixé ($\gamma = 0.5$) [R.Bouzerar08(b)]

que le couplage entre spins localisés premiers voisins n'est pas affecté par l'augmentation du potentiel local $|V|$. Par contre, les amplitudes des couplages à plus grandes distances tendent vers le couplage nul lorsqu'on augmente $|V|$. On remarquera que les positions des extrema locaux des couplages ne changent pas. Ces régimes sont précurseurs de la limite de double échange que l'on va aborder dans la suite de cette section.

Nous allons maintenant nous intéresser à la nature des échanges magnétiques dans le régime des couplages magnétiques locaux $J_{pd}S$ relativement forts (de l'ordre de la largeur de bande) et nous allons nous placer dans la limite $V \rightarrow \infty$. De plus, nous allons supposer que le terme de saut t_{ij} dépend de la nature des ions occupant les sites i et j premiers voisins: $t_{ij} = t'$ si les sites i et j comportent une impureté, sinon $t_{ij} = t$ (voir figure III.11).

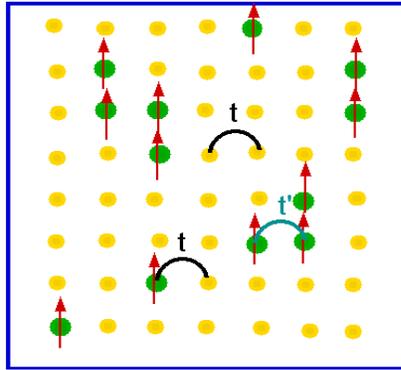


Fig.III.11 –Représentation schématique des termes de saut premiers voisins t_{ij} dans un semiconducteurs magnétique dilué. Les symboles fléchés représentent les impuretés magnétiques, les autres sont les ions du matériau hôtes. $t_{ij} = t'$ si les sites i et j sont occupés par des impuretés magnétiques, sinon $t_{ij} = t$.

Dans la limite, où J_{pd} et V sont infinis, on s'attend à ce que les couplages se réduisent aux interactions entre plus proches voisins seulement et prennent la forme [Motome05]:

$$J_{ij}^{(DE)} S^2 = \frac{1}{4} t_{ij} \langle c_i^\dagger c_j \rangle \quad (\text{III.15})$$

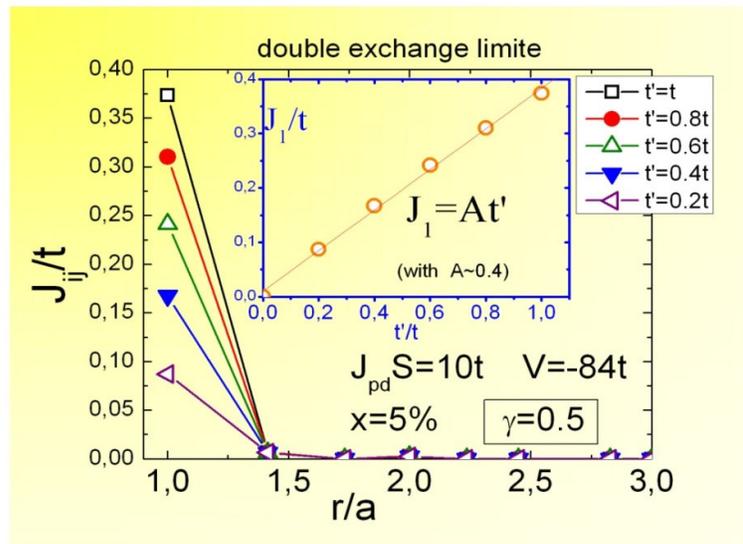


Fig.III.12 –Echanges magnétiques en fonction de la distance entre impuretés (en unité du paramètre a du réseau cubique simple) pour $J_{pd}S = 10t$ et $V \rightarrow \infty$ pour $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques Le remplissage est fixé ($\gamma = 0.5$) En inset: Variation de l'échange premier voisin (J_1) en fonction du terme de saut renormalisé t'/t [R.Bouzerar08(b)]

Notons que l'on peut redériver cette expression en la calculant directement à partir de l'équation (III.7). Remarquons que pour des valeurs grandes mais néanmoins finies du couplage J_{pd} , les interactions s'étendent plus loin que les seuls plus proches voisins. Les figures III.12 et III.13 montrent l'évolution des échanges magnétiques en fonction de la distance entre impuretés (exprimée en unité de la constante a du réseau cubique simple) et pour différentes valeurs du terme de saut t' (exprimé en unité de t). Le couplage magnétique est fixée à la valeur $J_{pd}S = 10 t$ et le potentiel local prend une valeur arbitrairement élevée (limite $V \rightarrow \infty$). Dans ce régime, la bande d'impuretés est complètement séparée de la bande de valence. Comme on peut le voir sur ces figures, dans la limite $V \rightarrow \infty$, la portée des échanges magnétiques est essentiellement réduite au couplage J_1 entre premiers voisins. Les autres couplages sont en effet négligeables.

Dans le cas de la figure III.12, correspondant à une densité de porteur par impureté $\gamma = 0.5$, le niveau de Fermi est au milieu de la bande d'impuretés des spins majoritaires. Le couplage J_1 est ferromagnétique et augmente de façon linéaire avec t'/t (voir *inset* de la figure) :

$$J_1^{DE} = At' \quad (\text{III.16})$$

avec dans le cas présent $A \approx 0.4$. Soulignons que le coefficient A dépend de la concentration x et que son expression n'est pas dérivable de façon triviale dans le cas dilué. Cette observation indique bien que, dans ce régime, les échanges magnétiques décrivent l'interaction de double échange. Notons que dans ce régime particulier, le couplage J_1 est indépendant de $J_{pd}S$ (voir section III.3.6.2). Dans le cas de la figure III.13, la bande d'impuretés est maintenant complètement remplie ($\gamma = 1$) et le niveau de Fermi est dans le gap (on a alors un isolant de bande). Le couplage J_1 est antiferromagnétique et cette fois, comme le montre l'inset, le couplage J_1 est proportionnel à t'^2 :

$$J_1^{SE} = -\frac{2t'^2}{J_{pd}S} \quad (\text{III.17a})$$

Dans ce régime, les échanges magnétiques correspondent au mécanisme de super-échange. Cette expression est similaire à celle que l'on obtiendrait dans le cadre du modèle de Hubbard [Hubbard63, Gutzwiller63, Kanamori63] au demi-remplissage et avec un terme U de répulsion sur site grand devant le terme de saut t . On aurait dans ce cas un isolant de Mott [Mott49] dont l'état fondamental est antiferromagnétique et dont les excitations de basses

énergies sont décrites par un Hamiltonien de Heisenberg où le couplage entre premiers voisins vaut [Baeriswyl95, Essler05, Fazekas99] :

$$J_1 = -\frac{2t^2}{U} \quad (\text{III.17b})$$

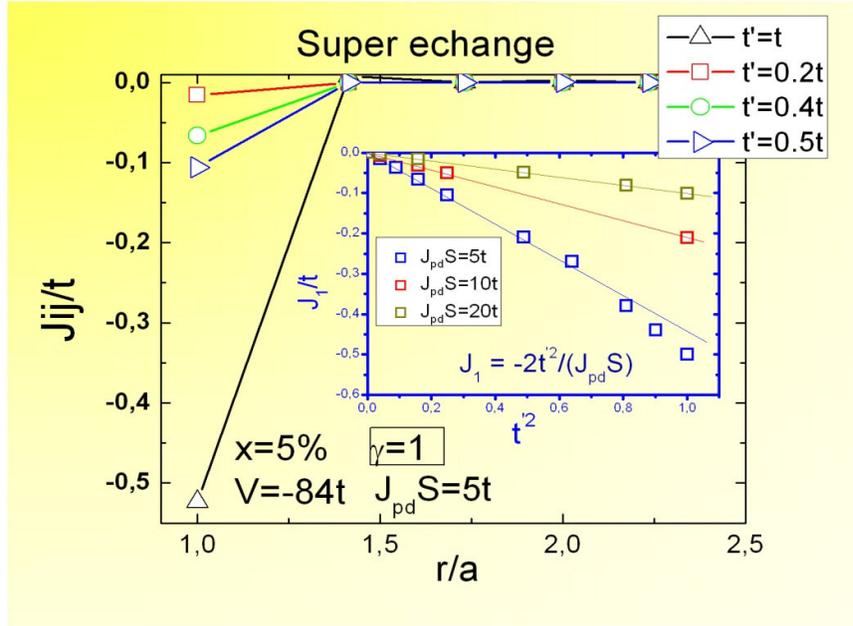


Fig.III.13 –Echanges magnétiques en fonction de la distance entre impuretés (en unité du paramètre a du réseau cubique simple) pour $J_{pd}S = 5t$ et $V = -84 t$ ($V \approx \infty$) pour $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques Le remplissage est fixé ($\gamma = 1$) En inset : Variation de l'échange premier voisin en fonction du carré du terme de saut renormalisé t'/t [R.Bouzerar08(b)]

III.3.6 Températures de Curie

III.3.6.1 Effet de la densité de porteurs

Nous allons maintenant discuter les températures de Curie obtenues dans le cadre de la SC-LRPA pour les échanges calculés précédemment. La figure III.14 montre l'évolution des températures de Curie (exprimées en unité de t) en fonction de la densité de porteurs pour différents couplages locaux $J_{pd}S$. Le réseau hôte cubique simple contient $x = 5\%$ d'impuretés magnétiques et le potentiel V est fixé à la valeur $V = -2.4 t$. Contrairement aux prédictions des approches basées sur la théorie du champ moléculaire, les températures de

Curie n'augmentent pas de façon monotone ni avec le couplage local $J_{pd}S$, ni avec la densité de porteurs. Même dans la limite des faibles densités nous trouvons pour les températures critiques un comportement en contradiction avec celui obtenu dans l'approximation champ moyen souvent utilisée $T_C^{CM} \propto J_{pd}^2 n_h^{1/3}$.

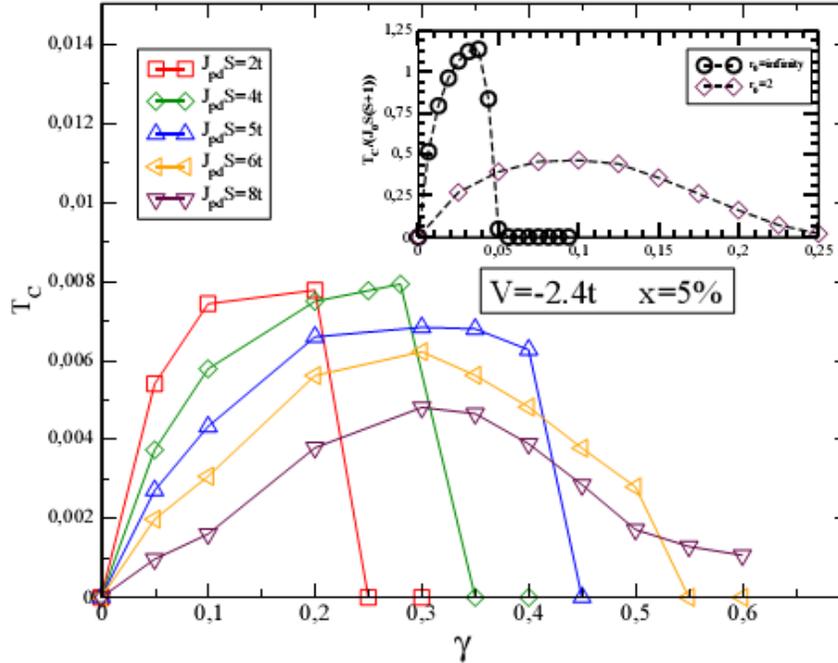


Fig.III.14 – Températures de Curie (en unité de t) en fonction de la densité de porteurs pour différentes valeurs du couplage local $J_{pd}S$. La concentration d'impuretés magnétiques vaut $x=5\%$ et le potentiel V est fixé ($V=-2.4t$). En inset : Températures de Curie pour le modèle RKKY du chapitre II [R.Bouzerar07]

On observera par exemple, qu'au remplissage fixé par $\gamma = 0.1$ (1 porteur pour 10 impuretés), les températures de Curie décroissent lorsqu'on augmente les valeurs de $J_{pd}S$. Par ailleurs, pour chaque valeur de $J_{pd}S$ les températures présentent un maximum pour des valeurs particulières de γ . On notera également qu'une augmentation du paramètre J_{pd} permet d'étendre significativement la zone de stabilité de l'ordre ferromagnétique en fonction de la densité de porteurs, et permet d'observer des phases ferromagnétiques sur un domaine plus grand que dans le cas du modèle RKKY. A titre comparatif l'inset de la figure III.14 rappelle les températures de Curie obtenues dans le cadre du modèle RKKY (« pure » et avec une forte atténuation exponentielle) du chapitre précédent. Pour les valeurs les plus basses de $J_{pd}S$, on remarquera que l'étendue de la région de stabilité approche les résultats trouvés pour le modèle RKKY. Cette remarque était

prévisible puisque le cas des faibles valeurs de $J_{pd}S$ correspond à la limite perturbative pour notre modèle.

III.3.6.2 Influence de V et J_{pd} sur les températures de Curie

Dans cette section on fixe la densité de porteurs ($\gamma = 0.5$) et on étudie l'évolution des températures de Curie en fonction du potentiel V pour différents couplages locaux $J_{pd}S$. Les résultats obtenus sont montrés figure III.15 où les températures de Curie sont exprimées en unité de t . On observe, pour chaque valeur du paramètre J_{pd} , une valeur critique V_C du potentiel V en dessous de laquelle l'ordre ferromagnétique disparaît laissant place à une

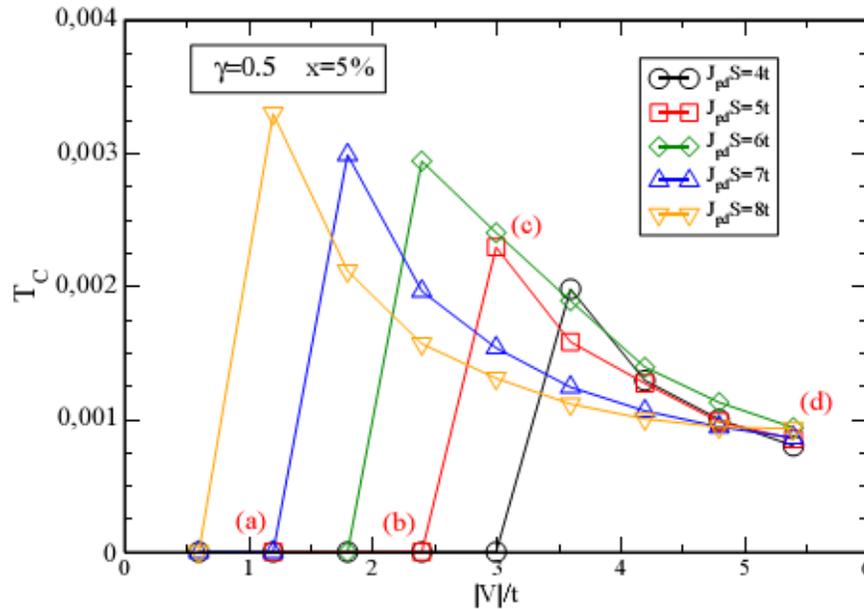


Fig.III.15 – Températures de Curie (en unité de t) en fonction du potentiel V pour différents couplage local $J_{pd}S$. On fixe la concentration d'impuretés magnétiques ($x=5\%$) ainsi que la densité de porteurs ($\gamma=0.5$). Les points (a) à (d) font respectivement références aux cas (a) à (d) de la figure III.1 [R.Bouzerar07]

phase paramagnétique ou verre de spin. La valeur absolue de ce potentiel critique diminue lorsque $J_{pd}S$ augmente. Cette observation s'explique facilement puisque pour les relativement faibles valeurs du potentiel $|V|$, il faut augmenter la valeur de $J_{pd}S$ pour faire apparaître une bande d'impureté relativement bien définie. On remarque en outre, que les températures de Curie sont peu sensibles aux valeurs du couplage local J_{pd} dans la limite des

grandes valeurs du potentiel $|V|$. On se dirige alors vers la limite de double échange discutée plus haut (voir Equation (III.15)) pour laquelle les températures critiques sont contrôlées par le terme de saut t [Alexander64].

III.4 Lien entre modèle V- J_{pd} , calculs ab-initio et les matériaux

III.4.1 Le couplage J_{pd} dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.

Revenons un instant sur le splitting Zeeman des bandes (que nous noterons Δ) correspondant respectivement aux spins up et down des trous. Nous allons discuter les résultats concernant le calcul de ce splitting dans les différentes approches : MF-VCA, approximations LDA de la DFT et SC-LRPA. Nous montrerons en particulier que le splitting calculé dans l'approche MF-VCA ne donne des résultats convenables que pour des valeurs très faibles du potentiel local V (limite perturbative). Nous verrons par conséquent que l'extraction du couplage local J_{pd} (ou $N_0\beta$) à partir de l'approximation MF-VCA du splitting Δ est incorrecte. Rappelons en effet que ce couplage local n'est pas directement mesuré expérimentalement, il est donc crucial que le modèle théorique permettant d'extraire J_{pd} soit suffisamment précis. Comme la plupart des auteurs, Sanvito et ses collaborateurs [Sanvito01, Wierzbowska04] « fittent » les données calculées *ab initio* par un traitement que l'on obtiendrait dans l'approximation MF-VCA et qui conduit à l'expression suivante du couplage local $N_0\beta$:

$$N_0\beta = \frac{\Delta}{xS} \quad (\text{III.18})$$

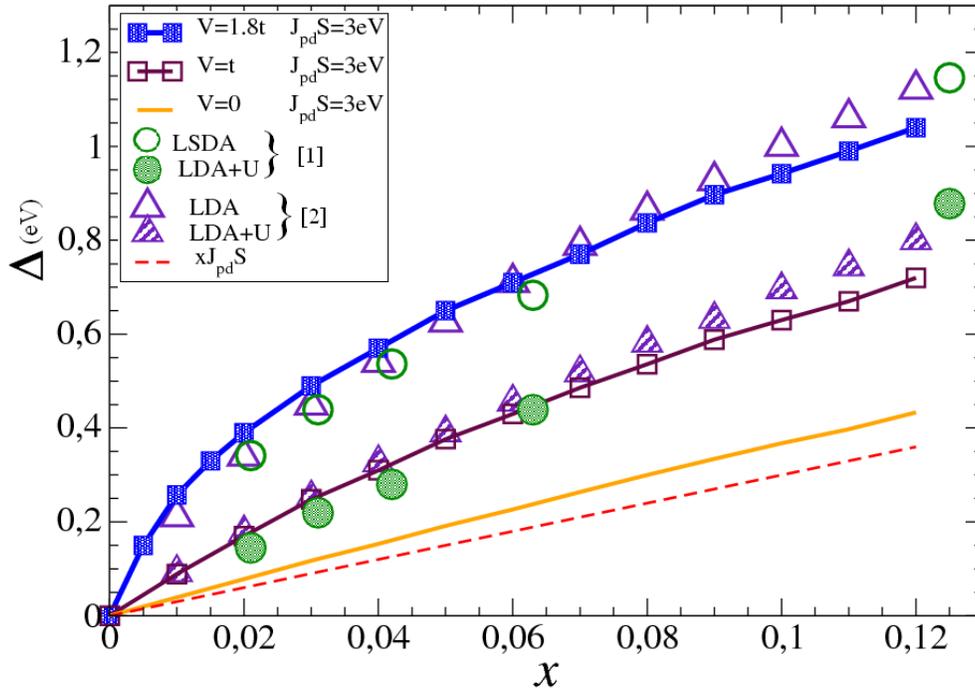
Dans leurs calculs *ab initio* pour le composé GaMnAs, les paramètres entrant dans la méthode LDA+U sont fixés de sorte à reproduire à la fois la position du niveau d du Manganèse en accord avec les données issues des mesures de photoémission [Okabayashi01] ainsi que le splitting Zeeman issue de calculs LDA-SIC [Filippetti05]. En utilisant ensuite la relation (III.18) ci-dessus, Sanvito et ses collaborateurs déclarent que $N_0\beta = 2.8 \text{ eV}$ est la valeur qui doit être utilisée dans les approches modèle. La valeur annoncée ici est plus

de deux fois plus élevée que celle que nous supposons fiable plus haut ($N_0\beta = 1.2 \text{ eV}$). On peut alors s'interroger sur l'origine de ce désaccord.

Pour clarifier ce point important, observons un instant la figure III.16. Cette figure montre, pour le splitting Zeeman, les points donnés par les calculs LDA, LDA+U pour le composé $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [Wierzbowska04, Kudrnovsky(b)] et ceux obtenus pour le modèle non perturbatif « V-J_{pd} » pour le couple de paramètres ($t = 0.7 \text{ eV}$, $J_{pd}S = 4.3t$). Tandis que la ligne pointillée correspond à l'approximation MF-VCA:

$$\Delta^{\text{MF-VCA}} = xJ_{pd}S \quad (\text{III.19})$$

On remarque, sur une gamme relativement étendue de la concentration x , que l'approximation MF-VCA donne un splitting Δ assez proches des valeurs que l'on obtient dans le cadre du modèle « V-J_{pd} » pour une valeur nulle du potentiel V.



[1] : [Wierzbowska04] ; [2] : [Kudrnovsky(b)]

Fig.III.16 – Splitting Zeeman Δ en fonction de la concentration x en impuretés magnétiques pour (i) les calculs LDA et LDA +U pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (D'après [1] et [2]), (ii) le modèle « V-J_{pd} » pour ($t=0.7 \text{ eV}$, $J_{pd}S/t = 4.3$) et pour 3 valeurs de V (lignes continues). La ligne pointillée correspond au splitting dans l'approximation MF-VCA. [R.Bouzerar08(a)].

Cette limite des V très faibles correspond à la limite perturbative de notre modèle, ce qui explique pourquoi le traitement MF-VCA donne des résultats convenables pour le calcul du splitting dans les matériaux II-VI. En effet, dans ces matériaux la structure de bande du réseau hôte est peu perturbée par la présence des impuretés magnétiques, ce qui justifie, pour le calcul du splitting dans les II-VI, l'usage, de l'approximation MF-VCA. Par contre, en augmentant le potentiel $|V|$, et même pour un potentiel $|V| = t$ relativement faible devant la largeur de bande, on s'aperçoit que l'approximation MF-VCA donne des valeurs du splitting Zeeman beaucoup plus faibles que celles obtenues avec le calcul non perturbatif. Cette importante remarque indique clairement que l'extraction du couplage local J_{pd} à partir de l'expression (III.19) conduit à des valeurs totalement irréalistes de ce dernier. En effet si on tente d'extraire le couplage local à partir de l'approximation MF-VCA de la figure III.16 on obtiendrait des valeurs de l'ordre de 5 eV qui surestime largement la valeur couramment admise pour GaMnAs $J_{pd} \approx 1.2$ eV. Remarquons que dans le cas de GaMnN, par exemple, cette façon d'estimer $N_0\beta$ n'a absolument plus aucun sens puisque la bande d'impuretés est complètement formée et séparée de la bande de valence. Le splitting des bandes de valence est nul pour ce matériau [Kronik02, Sanvito02, Sandratskii04]. Une façon plus fiable d'extraire le couplage local est donnée par l'équation suivante [Larson88, Mizokawa97, Okabayashi98] obtenue par des calculs de type « cluster interaction » sur le modèle complet d'Anderson :

$$N_0\beta = -\frac{16}{S} \left(\frac{1}{U_{eff} - \delta_{eff}} + \frac{1}{\delta_{eff}} \right) \times \left(\frac{1}{3} (pd\sigma) - \frac{2\sqrt{3}}{9} (pd\pi) \right)^2 \quad (\text{III.20})$$

Dans cette relation, $pd\sigma$ et $pd\pi$ sont des termes d'hybridation de Slater-Koster [Harrison89], δ_{eff} décrit la position du niveau d du manganèse par rapport au haut de la bande de valence. Et le paramètre U_{eff} décrit les interactions coulombiennes dans les niveaux d du manganèse (terme de Hubbard). Soulignons qu'Okabayashi et ses collaborateurs ajustent les paramètres U_{eff} et δ_{eff} pour reproduire les valeurs issues des mesures de photoémission. Typiquement, pour quelques matériaux II-VI les couplages locaux entre une impureté magnétique et respectivement un trou ($N_0\beta$), un électron ($N_0\alpha$) sont résumés dans le tableau III.1. Dans ce tableau le couplage ferromagnétique $N_0\alpha$ est relatif au couplage électron-spin localisé de l'impureté magnétique dans la bande de conduction. Il y a très peu de données disponibles pour les III-V, il serait donc intéressant que des calculs de type « cluster interaction » soit généralisés aux matériaux III-V. Néanmoins, l'ordre de grandeur du couplage local, $J_{pd} \sim 1$ eV, semble peu dépendre de la nature du matériau hôte II-VI ou III-V. On devrait donc

s'attendre à des températures de Curie similaires dans les deux types de semi-conducteurs magnétiques dilués. Or, comme nous l'avons déjà souligné, les températures de Curie dans le composé III-V GaMnAs sont nettement plus élevées que celles observées dans les matériaux II-VI pour une concentration identique d'impuretés magnétiques.

composé II-VI	$N_0\beta$ (eV)	$N_0\alpha$ (eV)
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	0.88	-0.22
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	1.05	-0.18
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	1.11	-0.26
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	1.31	-0.26
$Cd_{1-x}Mn_xS$	1.8	-0.22

Table III.1- couplage locaux d'après les mesures expérimentales entre le spin $S=5/2$ du de Mn^{2+} et les porteurs (trous/électrons) respectivement dans les bandes de valence ($N_0\beta$) et de conduction ($N_0\alpha$) (D'après [Larson88]).

Par ailleurs, en passant d'un composé III-V complètement recuit à un autre, les températures de Curie peuvent passer de quelques Kelvin à une centaine de Kelvin pour la même concentration d'impuretés magnétiques. Le modèle « $V-J_{pd}$ » permet de bien décrire la physique des divers types de semi-conducteurs magnétiques dilués. La présence du potentiel local V dans le Hamiltonien « $V-J_{pd}$ » (III.1) apparaît cruciale. Les approches théoriques décrivant ces matériaux dilués en terme du modèle « $s,p-d$ » parfois nommé modèle Zener, dans lequel le potentiel local V est absent, manque la majeure partie de la physique. En effet, le potentiel local V décrit l'influence de la charge lors de la substitution d'un ion du réseau semi-conducteur hôte par un ion magnétique. Dans les II-VI la charge apportée lors de la substitution chimique est nulle et perturbe très peu la structure de bande du réseau hôte. Cela permet alors de justifier l'abandon du terme V dans le Hamiltonien (III.1). Par contre, la situation est totalement différente dans les matériaux III-V et on a mis en évidence l'importance cruciale du potentiel local V . Ceci montre le rôle important de ce potentiel lié au désordre sur site et souligne également l'importance du désordre dans les propriétés physiques des systèmes dilués. D'autres manifestations du désordre peuvent également prendre de l'importance comme, par exemple, les effets de corrélations dans le désordre [Timm02], ou encore de l'apparition de clusters (par exemple dimères, trimères, ... de Mn dans GaMnAs) [Schilfgaarde01, Mahadevan03, Xu05] qui mènent vers la physique des systèmes inhomogène. L'approche mise en œuvre au cours de ce travail de thèse a l'avantage de traiter le

désordre dans l'espace réel et par conséquent, les diverses manifestations du désordre ou des défauts peuvent être directement implémentées.

III.4.2 Le cas particulier du prototype III-V GaMnAs

III.4.2.1 Choix des paramètres V et J_{pd}

Dans ce paragraphe nous allons illustrer de manière qualitative l'application du modèle « V - J_{pd} » à l'étude du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués. Dans le cas du matériau le plus étudié, GaMnAs, les températures de Curie mesurées sur des échantillons recuits $\text{Ga}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{As}$ sont de l'ordre de 130K. Afin de procéder à une comparaison qualitative pertinente avec notre modèle, il est nécessaire d'effectuer un choix convenable du couple de paramètres (V , J_{pd}). Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre I de ce manuscrit, il règne une grande confusion concernant l'amplitude du couplage local J_{pd} et parfois, sur sa nature ferromagnétique ou antiferromagnétique. Nous aurons l'occasion de revenir plus bas sur cette remarque. Des mesures de spectroscopie de photoémission dans le composé GaMnAs ont montré que le couplage antiferromagnétique local J_{pd} , souvent noté $N_0\beta$ dans la littérature, prend la valeur $J_{pd} = 1.2 \pm 0.2$ eV [Okabayashi98]. Nous nous appuyons sur cette valeur qui semble la plus fiable et qui est le plus souvent admise. Cette valeur est d'ailleurs en bon accord avec celle calculée dans la théorie de spectroscopie infrarouge de Bhattacharjee et à la Guillaume conduisant à $J_{pd} \approx 0.9$ eV [Bhattacharjee00]. Le splitting de la bande du trou lié utilisé dans cette théorie est extrait des mesures EPR de Linnarsson et ses collaborateurs [Linnarsson97]. La masse effective des trous lourds $m^* \approx 0.5 m_e$, évaluée à partir des données de la structure de bande de GaAs, et la valeur du paramètre de maille du réseau *fcc* $a_0 \approx 5.65\text{\AA}$, conduisent à considérer la valeur du terme de saut $t \approx 0.7$ eV et par suite $J_{pd}S \approx 4t$. Nous avons tenu compte du fait que les spins localisés apportés par la substitution d'un ion Gallium par le manganèse vaut $S = 5/2$. On choisit ensuite la valeur du potentiel V de sorte à reproduire qualitativement l'allure au niveau du haut de la bande de valence des densités d'états calculées *ab initio*. C'est le cas par exemple de la densité d'état représentée figure III.3.b dans laquelle $V = -2.4$ t, soit $V \approx -1.6$ eV compte tenu de la valeur choisie pour le terme de saut. Cet ensemble de paramètres donne naissance à une bande d'impuretés bien formée en accord avec les calculs *ab initio* [Kudrnovsky04, Wierzbowska04] et avec les mesures expérimentales de conductivité optique [Burch06, Singley02] dans ce matériau. Par ailleurs, le splitting Zeeman des bandes up et down

calculé avec nos paramètres conduit à la valeur $\Delta \approx 0.7$ eV proche du splitting Zeeman $\Delta \approx 0.6$ eV obtenu dans le cadre des calculs LDA [Kudrnovsky(b), Wierzbowska04]. Remarquons qu'une comparaison plus précise de ce splitting Zeeman ($\Delta \approx 0.6$ eV) calculé à $x = 5\%$ d'impuretés dans le cadre de notre modèle et dans le cadre des calculs *ab initio* conduirait à considérer une valeur du potentiel $V \approx -1.8$ eV (voir figure III.16). Notons que cette valeur de V conduit à des températures de Curie similaires au cas $V = -2.4$ t. Nous considérerons donc que le choix d'un potentiel $V \sim -2t$ (avec $t \approx 0.7$ eV et $J_{pd} \approx 1.2$ eV) permet de modéliser qualitativement GaMnAs dans le cadre de notre modèle V - J_{pd} .

Dans la section suivante nous allons discuter la façon de choisir la densité de porteurs dans le cadre de notre modèle à une bande de façon à être en adéquation avec les remplissages des états dans les matériaux réels. En effet, pour un échantillon (III,Mn)V parfaitement recuit, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma^{\text{exp}} = 1$. Or dans notre modèle à une seule bande cette valeur conduirait à une bande d'impureté complètement remplie et ne décrirait donc pas la véritable situation (voir figure III.18). Cet aspect est discuté plus en détail dans la sous section suivante.

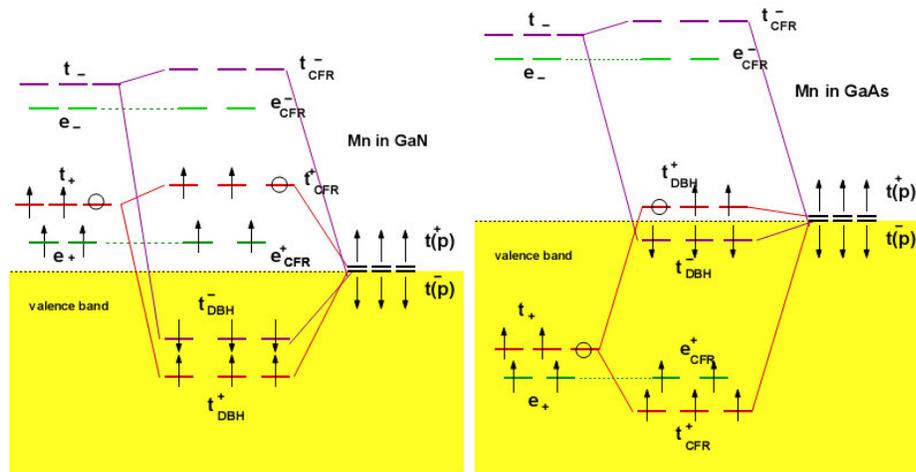


Fig. III.17 - Représentation schématique des niveaux d'énergie dans la substitution du gallium par le manganèse dans (a)GaN et (b)GaAs

III.4.2.2 Quelle valeur pour le paramètre gamma ?

A partir des données de la figure III.14, et pour le choix de paramètre ($t \approx 0.7$ eV, $V \approx -2t$, $J_{pd} \approx 1.2$ eV), on obtient un maximum pour la température de Curie $T_C \approx 70$ K pour une densité de porteurs $\gamma \approx 0.3$. Attardons nous un instant sur cette valeur $\gamma \approx 0.3$ prise dans notre modèle « V- J_{pd} » à une seule bande. Dans GaMnAs, les trois orbitales t_{2g} du manganèse s'hybrident avec les orbitales p du Gallium et conduisent à la formation de trois orbitales $t(p)$ proche du haut de la bande de valence. Le trou apporté par le Manganèse occupe l'une de ces orbitales (voir figure III.17). Notons que les orbitales e_g du Manganèse ne s'hybrident pas avec les orbitales p du Gallium pour des raisons de symétrie. Ainsi la situation réaliste du cas d'un échantillon parfaitement recuit de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ pour lequel $n_h = x$, correspond bien à $\gamma = 1/3$ pour le remplissage de la bande d'impuretés dans notre modèle simple à une seule bande. La valeur obtenue ici pour la température de Curie peut sembler éloignée des températures de Curie mesurée expérimentalement sur $Ga_{0.95}Mn_{0.05}As$ recuit. Mais rappelons que les calculs effectués ici sont basés sur une simplification du problème. Tout d'abord le réseau hôte de notre modélisation est cubique simple alors que le réseau GaAs est cubique faces centrées (sites du Gallium). Par ailleurs notre modélisation ne tient compte que d'une bande unique. Une comparaison plus quantitative avec le composé réel $Ga_{1-x}Mn_xAs$ nécessiterait l'extension de notre modèle à trois orbitales (pour tenir compte des trois orbitales hybrides $t(p)$) ainsi qu'une prise en compte de la structure de bande réaliste en prenant les termes de saut (intra-bande et inter-bandes) obtenus à partir de celle ci. L'objectif que nous nous sommes fixé dans ce manuscrit est d'analyser et d'extraire, dans le cadre d'un modèle simple, les paramètres physiques pertinents pour comprendre l'origine du ferromagnétisme dans les semiconducteurs magnétiques dilués. Ce modèle permet d'expliquer également l'origine des différences entre les matériaux II-VI et III-V. En effet comme nous l'avons déjà discuté, dans ces systèmes le couplage J_{pd} et la structure de bande des matériaux hôtes sont similaires, mais les températures critiques sont très différentes. L'avantage d'un modèle simple permet par ailleurs, en adaptant le faible nombre de paramètres modélisant un matériau, de prédire qualitativement son comportement. Prenons maintenant le cas d'un autre matériau III-V, pour lesquels la valeur de J_{pd} reste sensiblement inchangée ($J_{pd} \approx 1.2$ eV) et prenons une valeur du potentiel V suffisamment élevée pour obtenir une bande d'impuretés totalement séparée de la bande de valence (voir figure III.3).

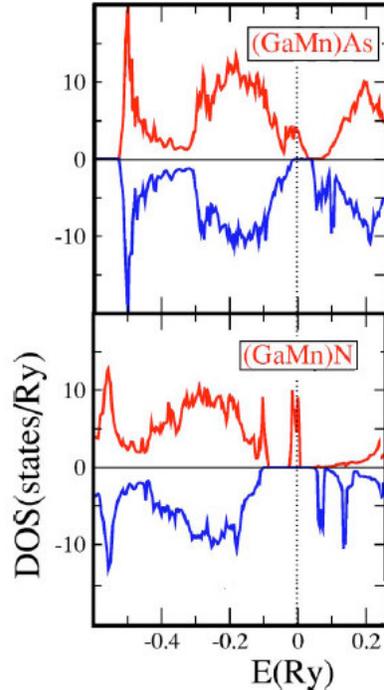


Fig. III.18 - Densités d'états (DOS) calculée dans l'approche LDA pour $Ga_{1-x}Mn_xAs$ et $Ga_{1-x}Mn_xN$ pour $x=6.25\%$. Les DOS des spins up (resp. down) sont représentées au dessus (resp. dessous) de l'axe des abscisses. La ligne verticale correspond au niveau de Fermi (d'après Sandratskii et al. [Sandratskii04])

Un tel choix de paramètres modélisant, par exemple, le cas de GaMnN (voir figure III.18 (bas)) conduirait à des valeurs très faibles des températures de Curie. Par exemple pour la valeur du potentiel $V = -5.4$ t et un remplissage $\gamma = 0.5$ on obtient une température de Curie de l'ordre de 6 K. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue dans la situation, que l'on pourrait qualifier d'optimale. Cette situation correspond à un couple de paramètre (V , J_{pd}) tel que la bande d'impuretés est bien formée, proche du sommet de la bande de valence mais pas encore totalement séparée (voir figure III.3b). C'est le cas de GaMnAs (voir figure III.18 (haut)) qui apparaît donc, dans le cadre de notre modèle simple, comme un candidat faisant partie de la situation optimale pour la recherche de hautes températures critiques.

III.5 Conclusions

Partant du Hamiltonien « $s,p-d$ » et en ajoutant un terme lié au potentiel local sur site, nous avons présenté un modèle pour décrire les semiconducteurs magnétiques dilués. L'avantage de notre approche est qu'elle permet de s'affranchir de la nécessité d'un milieu effectif qui

négligerait les effets du désordre. Ces derniers peuvent s'avérer cruciaux en particulier à basse dilution. Rappelons en effet que l'ensemble des calculs présentés est effectué dans l'espace réel. On peut donc dans le cadre de ce modèle envisager l'étude de systèmes comportant divers types d'inhomogénéités ou de corrélations dans le désordre. Dans les matériaux (II-Mn)VI et (III-Mn)V, la valeur du couplage magnétique local J_{pd} est relativement peu différente et ne permet donc pas, à lui seul, une distinction claire entre ces différents systèmes. Dans le modèle «V- J_{pd} », le potentiel local V est apparu comme l'ingrédient principal pour établir une distinction entre différents types de systèmes dilués. Ce potentiel coulombien tient compte de l'effet de la charge apportée lors de la substitution d'un ion du réseau hôte par un ion magnétique. Par exemple, pour un couplage magnétique local J_{pd} fixé, en commençant par une valeur relativement faible de |V| et en l'augmentant progressivement, on peut modéliser respectivement les semiconducteurs magnétiques dilués InMnAs, GaMnAs et GaMnN. Par ailleurs, les limites de couplage faible (limite perturbative) ou de couplage fort (régime de double échange) sont naturellement présentes dans ce modèle. Rappelons que dans notre approche, le Hamiltonien «V- J_{pd} » est diagonalisé numériquement de façon exacte. Notre démarche autorise donc également une étude précise des effets de localisation par exemple et des propriétés de transport en général. L'approche développée ici est générale et permet donc d'explorer le large champ d'application des matériaux pouvant être décrits par le modèle «V- J_{pd} » et ses extensions. Dans le cadre des systèmes dilués, le traitement non perturbatif du Hamiltonien «V- J_{pd} » a montré que, en général, les échanges obtenus n'ont pas le caractère RKKY et sont mêmes plutôt à courte portée. En particulier, notre étude a montré qu'il existe une région de l'espace des paramètres dans laquelle les couplages sont essentiellement ferromagnétiques et à relativement courte portée autorisant une étendue de la zone de stabilité du ferromagnétisme plus large que dans le cas du modèle RKKY. Cette particularité est rendue possible par l'apparition d'un pic résonant (bande d'impuretés) visible dans la densité d'états électroniques des porteurs. Le potentiel local V va donc jouer un rôle crucial pour que puissent s'exprimer, selon le remplissage, l'effet des résonances dans les couplages magnétiques. En particulier, il est vain de croire, comme le laissait penser l'expression répandue de la température de Curie MF-VCA ($T_C^{CM} \propto J_{pd}^2 n_h^{1/3}$), qu'il suffit d'augmenter la densité de porteurs pour espérer atteindre des hautes températures de Curie ou encore de rechercher des matériaux à fort couplage local. Pour une concentration en impuretés magnétiques et un potentiel V fixés, J_{pd} contrôle essentiellement l'étendue de la zone de stabilité du ferromagnétisme. Cependant, contrairement aux idées largement répandues par les théories MF-VCA, les températures de Curie n'augmentent pas non plus de façon monotone avec le couplage local J_{pd} .

Le calcul des taux de participation inverses (IPR) en fonction de la taille du système nous a permis d'obtenir les longueurs de localisations pour différents remplissages et valeurs du potentiel local V pour une concentration $x = 5\%$ et un couplage $J_{pd}/t = 4.3$. Le diagramme de phase que nous avons établi permet de comprendre pourquoi des échantillons expérimentaux en apparence similaire (même concentration en impuretés et recuits dans des conditions similaires) ont un caractère soit métallique, soit isolant. En effet, une variation de la densité de porteurs d'un échantillon à l'autre (présence de certains défauts de compensation par exemple) peut le conduire dans la région soit métal soit isolant du diagramme de phase.

Nous avons également montré que le splitting Zeeman Δ calculé dans l'approche MF-VCA ne donne des résultats convenables que dans la limite perturbative (très faibles valeur du potentiel local $|V|$) et par conséquent l'extraction du couplage local J_{pd} à partir de l'approximation MF-VCA du splitting Δ est incorrecte. Une façon fiable d'obtenir J_{pd} utilise des calculs de type « cluster interaction » sur le modèle complet d'Anderson (Equ. III.20).

Dans ce chapitre, le modèle que nous avons traité ne comportait qu'une seule bande. Notre objectif était de rendre compte qualitativement de l'origine du ferromagnétisme dans les systèmes dilués. Si l'on voulait décrire les matériaux dilués d'une façon plus quantitative, la prochaine étape consisterait, pour un matériau donné, à utiliser ce modèle en tenant compte de plusieurs orbitales et en utilisant les valeurs des termes de sauts issus de la structure de bande réaliste. Cet aspect des choses est en cours d'étude. Toutefois, à ce stade, on comprend déjà l'intérêt de pouvoir s'appuyer sur un modèle minimal pour la recherche de semiconducteurs magnétiques dilués à haute température critique et donc à fort potentiel pour la spintronique.

Chapitre 4

LES APPROCHES SANS PARAMETRES AJUSTABLES

IV.1- Généralités sur les approches ab-initio

Les approches dites *ab initio* sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité ou *density functional theory* (DFT) développée par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg64, Kohn65]. Dans cette approche, le problème à plusieurs corps (résolution de l'équation de Schrödinger complète) est reformulé en un problème à un corps par l'utilisation d'une fonctionnelle liée à la densité électronique. A la base, l'idée de Kohn et Sham est de remplacer le problème d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$ par un système de N électrons sans interaction dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Les théorèmes qui sont à la base de la DFT indiquent que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables. La DFT a l'avantage d'être une approche sans paramètres phénoménologiques ajustables. Cette méthode de calcul est donc très utilisée pour les calculs quantiques de la structure électronique de la matière tant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Les calculs *ab initio* réalisés à température nulle permettent en effet de décrire de façon relativement fiable les propriétés de l'état fondamental de systèmes complexes. Cependant, ils ne permettent pas d'accéder directement

aux états excités. Les effets des corrélations électron-électron sont contenus dans un terme dit d'échange-corrélation présent dans les équations de Kohn-Sham. Cependant, ce terme n'est pas connu à l'avance et la résolution des équations de Kohn-Sham nécessitent des approximations supplémentaires. Dans le cas des systèmes non fortement corrélés, l'une des approximations les plus connues est l'approximation de la densité locale ou LDA (pour Local Density Approximation). Dans la mesure où le Hamiltonien dépend du spin, l'approximation est connue sous le nom « approximation de la densité locale de spin » ou LSDA. Pour des systèmes plus fortement corrélés des approches plus sophistiquées existent comme par exemple: l'approximation SIC-L(S)DA (pour Self-Interaction Corrected – L(S)DA) [Lindgren71, Anisimov00, Zunger80, Svane90]. Pour plus de détails sur la DFT on pourra se reporter, par exemple, à la revue de Jones et Gunnarsson [Jones89]. Dans les calculs *ab initio*, le désordre est également pris en compte de manière réaliste dans le cadre, par exemple, de l'approximation CPA (Coherent Potential Approximation) [Soven67, Velický68, Blackman71] ou de façon plus précise dans le cas des calculs « supercell » [Wei91, Mäder95, Sandratskii03, Sandratskii04]. L'avantage des calculs « supercell » est de permettre l'étude du désordre en présence de corrélations. Notons cependant que l'usage des calculs « supercell » est limité par la taille des systèmes. La DFT permet donc de concevoir des outils très performants pour l'étude du magnétisme et du transport. Cependant l'aspect complexe du formalisme ne permet pas toujours d'extraire de façon simple des conclusions générales sur la physique sous jacente. Ce chapitre a pour vocation d'illustrer brièvement quelques succès des approches en deux étapes combinant la DFT et des techniques de calculs souples basés sur la RPA dans le cas des systèmes ordonnés ou sur la SC-LRPA pour les matériaux désordonnés.

IV.2- Quelques succès des approches en deux étapes

Dans les études des systèmes magnétiques, les approches *ab initio* sont couplées à d'autres techniques de calculs afin d'extraire, par exemple, les températures de Curie, les aimantations ou encore les excitations magnétiques. C'est en ce sens que l'on parle d'approche en deux étapes dans laquelle les calculs *ab initio* fournissent la structure de bande complète et les échanges magnétiques [Lichtenstein84]. Comme nous l'avons déjà dit les calculs *ab initio* permettent de procéder à un « mapping » du Hamiltonien modèle microscopique vers un Hamiltonien de Heisenberg effectif. Dans la suite, je propose d'illustrer brièvement quelques succès de ces approches en deux étapes dans le cas des métaux ordonnés (Co et Fe), puis pour les semi-conducteurs magnétiques dilués (III, V) $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ et (II, VI) $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$.

IV.2.1- Cas des métaux ordonnés : cas de Co et Fe

Dans le cas des systèmes métalliques ordonnés comme par exemple le cobalt ou le fer, les calculs basés sur des approches *ab initio* ont permis de bien décrire leurs propriétés magnétiques. Les échanges magnétiques effectifs calculés pour le fer et le cobalt montrent que les couplages magnétiques sont à relativement longue portée et présentent des oscillations de type RKKY. Une fois les intégrales d'échange obtenues, on peut calculer les grandeurs physiques pertinentes comme par exemple les températures de Curie, les excitations magnétiques ou encore la « stiffness » D . A partir du Hamiltonien de Heisenberg effectif, on peut en effet calculer les propriétés dynamiques du système et montrer que les excitations magnétiques (magnons) sont liées aux intégrales d'échange par la transformée de Fourier :

$$E(\vec{q}) = \frac{4\mu_B}{M} \sum_{j \neq 0} J_{0j} (1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{0j}}) \quad (\text{IV.1})$$

Dans cette expression M désigne le moment magnétique par atome, μ_B est le magnéton de Bohr. J_{0j} est l'interaction d'échange entre un site origine (0) et un autre site j du réseau déterminé par le vecteur $\mathbf{R}_{0j} = \mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_j$ dans l'espace réel, et \mathbf{q} désigne un vecteur dans la zone de Brillouin correspondante.

Metal	D_{th} (meV Å ²)	D_{exp} (meV Å ²)	T_C^{MF} (K)	T_C^{RPA} (K)	T_C^{exp} (K)
Fe (bcc)	250 ± 7	[a] 280 ; [b] 330	1414	950 ± 2	1044 - 1045
Co (fcc)	663 ± 6	[a] 580 ; [b] 510	1645	1311 ± 4	1388 - 1398

[a] [Pauthenet82(a), Pauthenet82(b)]

[b] [Shirane68]

Table IV.1 – Stiffness et Température de Curie calculées dans les approximations MF et RPA (resp. D_{th} et T_C^{MF} , T_C^{RPA}) et leurs valeurs expérimentales (D_{exp} et T_C^{exp}) dans les métaux Fe et Co. (d'après [Pajda01])

Quant à la « stiffness » (raideur) D pour les systèmes ferromagnétiques, elle est donnée par la courbure de la dispersion $E(\mathbf{q})$ en $\mathbf{q} = \mathbf{0}$:

$$E(\vec{q}) = Dq^2 \quad (\text{IV.2})$$

Les deux premières colonnes du tableau [IV.1](#) résument, pour le fer et le cobalt, les « stiffness » D calculées théoriquement et mesurées expérimentalement [[Pajda01](#)]. On pourra noter un relativement bon accord entre ces valeurs. Ce tableau indique aussi les températures de Curie mesurées expérimentalement et calculées dans les deux types d'approximations RPA et champ moyen standard (MF). On notera également un bon accord entre les températures RPA et les valeurs expérimentales, tandis que l'approximation MF surestime ces dernières de 30 à 40%. Notons pour les systèmes ordonnés, qu'il est bien connu que l'approximation MF donne toujours des valeurs supérieures à celles obtenues avec la RPA (voir annexe B).

IV.2.2- Les semiconducteurs III-V : le cas de GaMnAs

Dans cette section on retourne vers le semi-conducteur magnétique dilué $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ qui a été le plus étudié ces dernières années. On peut rappeler que dans ce matériau la substitution d'un ion Ga^{3+} par un ion Mn^{2+} apporte un spin localisé $S = 5/2$ et un trou dans la bande de valence. Dans ce type de matériaux les effets du désordre peuvent souvent s'avérer cruciaux. Comme nous l'avons déjà souligné précédemment, les calculs *ab initio* ont permis de mettre en évidence la présence d'une bande d'impuretés préformée (états résonants) mais non séparée du haut de la bande de valence. Dans le cas d'échantillons parfaitement recuits (exempts de défauts de compensations), les échanges magnétiques calculés dans les approximations de type LSDA de la DFT ont montré que les échanges magnétiques sont essentiellement ferromagnétiques et à relativement courte portée. Le traitement dans le cadre de l'approche SC-LRPA du Hamiltonien de Heisenberg effectif construit à partir de ces intégrales d'échange, reproduit très bien les températures de Curie. Notons que cette approche en deux étapes permet également de reproduire les températures critiques mesurées dans le cas d'échantillons compensés (présence de défauts de type As en position d'antisite et Mn en position interstitielle) [[G.Bouzerar05b](#)].

IV.2.2.1- Spectre d'excitations magnétiques et stiffness

Dans le cas du matériau $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, il est intéressant de calculer le spectre des excitations magnétiques, et en particulier la « stiffness », afin d'effectuer une comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles. La quantité physique permettant d'accéder à ce spectre d'excitations est la fonction spectrale dynamique (directement liée au facteur dynamique de structure) définie par :

$$A(q, \omega) = -\frac{1}{\pi \langle \langle S^Z \rangle \rangle} \text{Im}(G(q, \omega)) \quad \text{IV.3}$$

Dans cette expression on a définie l'aimantation moyenne sur les sites contenant des impuretés :

$$\langle \langle S^Z \rangle \rangle = \frac{1}{N_{imp}} \sum_i \langle S_i^Z \rangle \quad \text{IV.4}$$

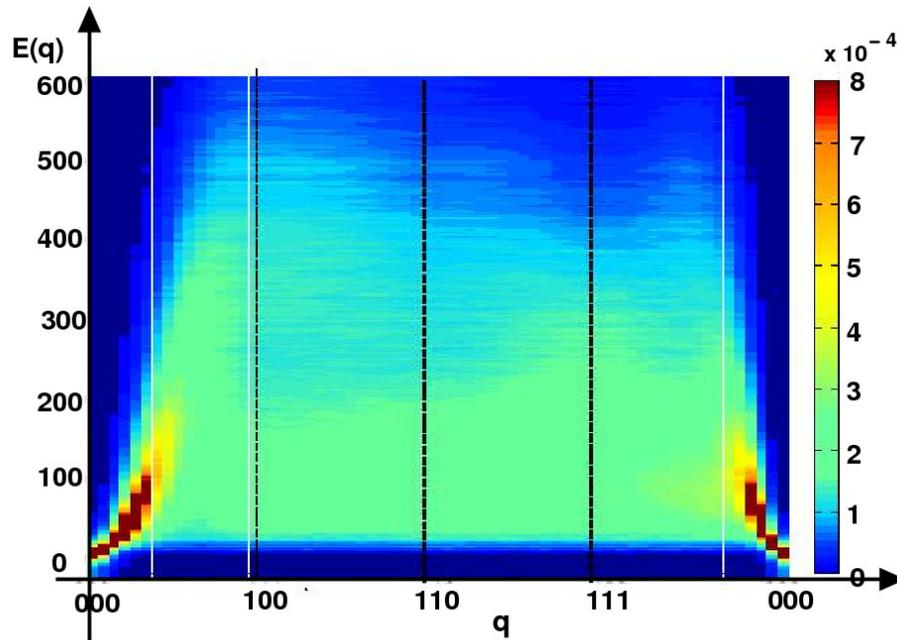


Figure IV.1 – Fonction spectrale $A(q, \omega)$ dans le plan (q, ω) pour le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pour la concentration $x = 3\%$ en impuretés magnétiques et pour une densité de porteur par impureté $\gamma = 1$. L'axe des énergies est en Kelvin. [G.Bouzerar07(c)]

Ainsi que la transformée de Fourier (moyennée sur les configurations de désordre) de la fonction de Green retardée qui décrit les fluctuations transverses des spins:

$$G(q, \omega) = \left\langle \frac{1}{N_{imp}} \sum_{i,j} G_{ij}(\omega) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle_c \quad \text{IV.5}$$

La notation $\langle \dots \rangle_c$ désigne la moyenne sur les configurations de désordre. (Pour plus de détails voir [G.Bouzerar07(c)]). Soulignons que les expériences de diffusion inélastique de neutrons permettent de déterminer expérimentalement la fonction spectrale $A(q, \omega)$. Récemment G. Bouzerar a calculé, dans le cadre de l'approche SC-LRPA et à partir d'échanges magnétiques issus de calculs *ab initio*, le spectre des excitations magnétiques pour différentes concentrations en Mn^{2+} dans le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [G.Bouzerar07(c)]. La figure IV.1 représente la fonction spectrale $A(q, \omega)$ dans le plan (q, ω) pour le composé $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ contenant $x = 3\%$ d'impuretés magnétiques distribuées aléatoirement dans le sous réseau cubique faces centrées du gallium. L'échantillon est supposé exempt de défauts de compensation et la densité de porteur par impureté vaut donc $\gamma = 1$.

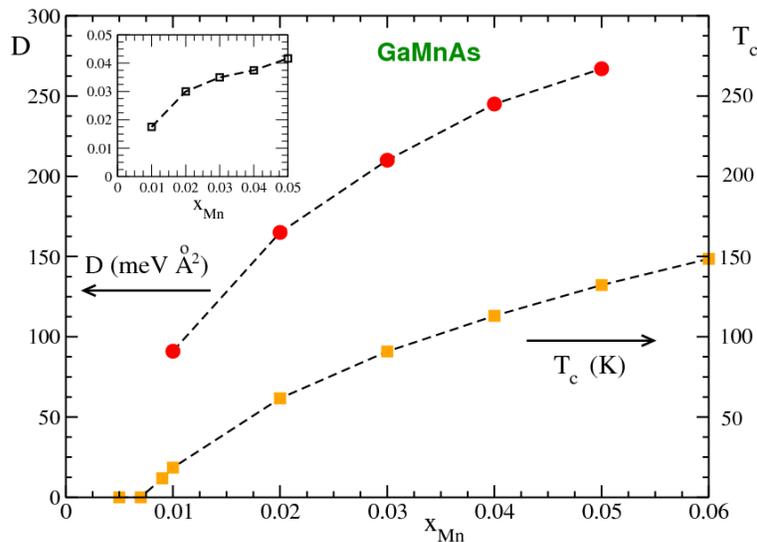


Figure IV.2 – Stiffness D en $\text{meV}\text{\AA}^2$ et température de Curie en fonction de la concentration x pour des échantillons sans défaut de compensation. En inset : rapport T_c/D (en \AA^2) en fonction de x . [G.Bouzerar07]

Contrairement au cas des systèmes faiblement désordonnés comme par exemple les manganites, on observe sur cette figure que des excitations bien définies existent seulement dans une région peu étendue dans la zone de

Brillouin centrée au voisinage du point Γ défini par le moment $q = (0,0,0)$. A mesure que l'on s'éloigne du point Γ , on assiste à un élargissement important du spectre des excitations magnétiques. Dans la figure IV.2 on peut observer la « stiffness » D (exprimée en $\text{meV}\text{\AA}^2$ sur l'axe de gauche) ainsi que la température de Curie (en Kelvin sur l'axe de droite) en fonction de la concentration x pour des échantillons sans défaut de compensation. Compte tenu de la dilution, on peut remarquer que les « stiffness » calculées ont des valeurs relativement élevées. En particulier, pour la concentration $x = 0.03$, la température de Curie calculée vaut $T_C \approx 88$ K et la « stiffness » $D \approx 210$ $\text{meV}\text{\AA}^2$. On peut noter que cette valeur élevée de la « stiffness » est comparable à celles qui sont mesurées dans les systèmes non dilués comme les manganites [Martin96, Fernandez98, Endoh97]. Dans une publication récente Wang et ses collaborateurs ont mesuré par résonance ferromagnétique une « stiffness » $D \approx 160$ $\text{meV}\text{\AA}^2$ pour un échantillon recuit de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ contenant 3% de manganèse [Wang07]. La température de Curie a également été mesurée pour cet échantillon et vaut $T_C \approx 80$ K. Concernant à la fois la température critique et la « stiffness » on peut considérer, pour cette concentration en manganèse, que les valeurs expérimentales et théoriques sont en bon accord. Il serait intéressant d'avoir d'autres mesures de la « stiffness » pour des échantillons non compensés et pour des concentrations différentes afin de pouvoir dresser une comparaison plus complète.

IV.2.2.1- Défauts d'arsenic et phase cantée

Au cours du chapitre II nous avons soulevé l'existence d'une phase « cantée » dans les semi-conducteurs magnétiques dilués pour certains régimes de super-échange magnétique. Lors de l'élaboration d'échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, divers défauts peuvent apparaître dont l'existence d'arsenic en position d'antisite (As_{Ga}) sur le réseau du gallium. La présence de ces défauts affecte à la fois la densité de porteur (As_{Ga} est double donneur en terme d'électrons) et la nature des échanges magnétiques. En effet, à partir d'une certaine concentration d'arsenic en antisite, le couplage magnétique effectif entre impuretés sur sites premiers voisins est dominé par le super-échange [Bergqvist05]. Sur la figure IV.3 on peut observer le diagramme de phase calculé pour le composé $(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{As}_y)\text{As}$ avec $x = 5\%$ de manganèse dans l'approche SC-LRPA [G.Bouzerar07(b)] et par des simulations Monté Carlo (les points Monté Carlo sont issus de [Bergqvist05]). Pour les deux types d'approche, les intégrales d'échanges entrant dans le Hamiltonien de Heisenberg effectif sont les mêmes et sont issues des calculs *ab initio*. Remarquons que les températures de Curie obtenues dans les deux approches sont en excellent accord. Soulignons toutefois que l'existence de la phase

ferromagnétique « cantée » (canted FM) n'avait pas été identifiée en tant que telle dans [Bergqvist05]. Dans le cas des calculs SC-LRPA, la procédure utilisée pour tenir compte de la phase « cantée » est décrite dans le chapitre II. La minimisation de l'énergie associée au Hamiltonien effectif montre que l'état fondamental du système n'est pas totalement polarisé (phase « cantée ») pour une région relativement étendue du diagramme de phase ($0.01 < y < 0.0175$). L'apparition de cette nouvelle phase « cantée » est due à l'importance croissante du couplage de super-échange magnétique lorsqu'on augmente la densité d'anti-sites. L'aimantation totale par spin $m(0)$ à $T = 0$ K est indiquée pour certains points du diagramme de phase. Dans la phase ferromagnétique saturée (notée FM sur la figure) on a par définition $m(0) = 1$. Dans la phase « cantée », l'aimantation totale par spin décroît rapidement en augmentant la densité y d'anti-sites. Pour la densité $y = 0.0125$ cette aimantation a perdu 10% de sa valeur initiale tandis que pour $y = 0.015$ elle est réduite à $m(0) \approx 0.60$. Remarquons que cette valeur est proche de celle que l'on obtiendrait en retirant les paires de sites premiers voisins : $m(0) \geq x_{\text{eff}}/x = 0.55$ pour $x = 5\%$. Au-delà de la concentration d'antisites $y = 0.0175$, le ferromagnétisme disparaît à cause de la frustration induite par l'apparition de couplage antiferromagnétique à plus longue distance. La phase attendue est alors de type verre de spins.

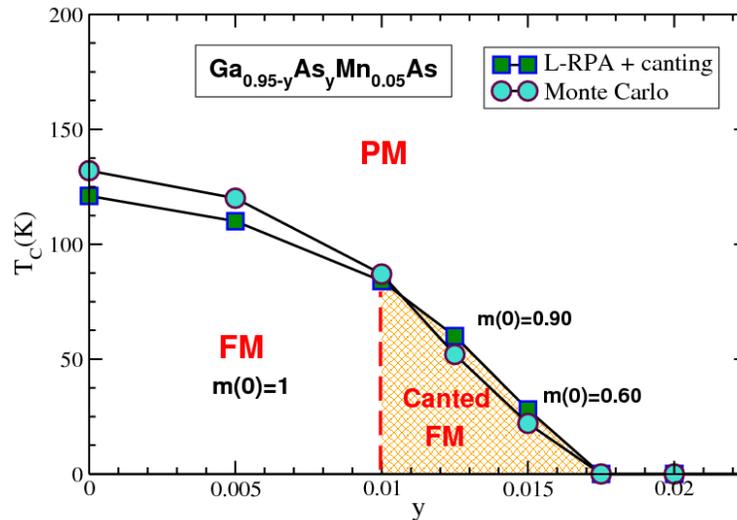


Fig.IV.3 – Diagramme de phase calculé (Température – Concentration en antisites As) pour $(\text{Ga}_{1-x-y}\text{As}_y\text{Mn}_x)\text{As}$ avec $x=5\%$ de manganèse. La concentration d'antisites y permet de moduler la densité de porteurs. Les températures de transition sont calculées dans l'approche SC-LRPA modifiée (symboles carrés) et comparées aux calculs Monte Carlo (symboles ronds) avec les mêmes échanges magnétiques calculés ab initio. $m(0)$ désigne l'aimantation totale par spin à $T = 0$ K. [G.Bouzerar07(b)]

L'existence de cette nouvelle phase « cantée » peut être mise en relation avec les données expérimentales concernant les aimantations. Concernant les

semi-conducteurs magnétiques dilués, il est souvent rapporté dans la littérature que les mesures directes d'aimantation par SQUID diffèrent des aimantations déduites des expériences de diffraction de rayons X (XRD) en supposant un état ferromagnétique complètement polarisé [Van Esch97, Korzhavyi02, Yu02, Potashnik02, Goennenwein04]. En effet, Les mesures par SQUID conduisent souvent à des valeurs plus faibles de l'aimantation. Par ailleurs il est montré expérimentalement que l'aimantation change considérablement lors du processus de recuit des échantillons. L'étude de cette section suggère que le mécanisme en jeu pour expliquer ces divergences expérimentales est du à l'existence d'une phase « cantée » pour certains échantillons. Une nouvelle analyse des différentes données expérimentales tenant compte de l'existence d'une telle phase serait d'un grand intérêt.

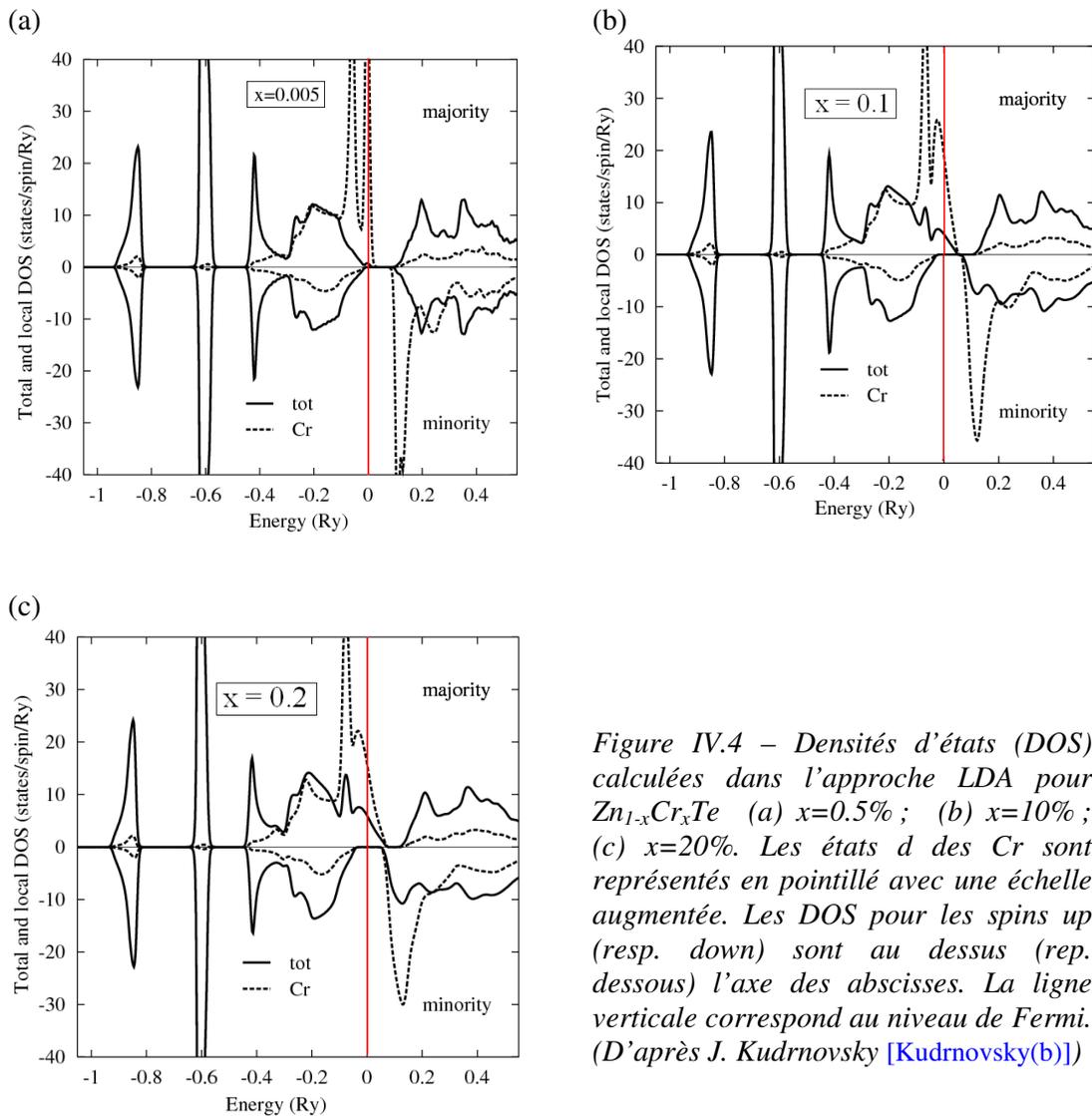
IV.3- Etude de ZnCrTe

IV.3.1- Introduction

En 2003, l'équipe de Saito a montré expérimentalement que le composé magnétique II-VI, $Zn_{1-x}Cr_xTe$, avec une concentration $x \approx 20\%$ d'impuretés magnétiques pouvait être ferromagnétique à la température ambiante [Saito03]. En effet, pour cette concentration la température de Curie mesurée est $T_C \approx 300$ K. Saito et ses collaborateurs ont également confirmé par des mesures magnéto-optiques l'existence d'une forte interaction « $p-d$ » dans ce matériau. Il avait déjà été rapporté que ce composé est un semi-conducteur magnétique dilué présentant une interaction $sp-d$ à la fois pour des échantillons massifs [Mac96] et pour des films [Ando96, Wojtowicz97]. Les calculs *ab initio* confirme bien que la forte hybridation « $p-d$ » entre les états $3d$ du chrome et $5p$ du tellure est responsable des couplages ferromagnétiques entre les spins localisés des impuretés magnétiques [Wang05]. Contrairement aux matériaux III-V, il est plus aisé de contrôler les propriétés ferromagnétiques et semi-conductrices de façon indépendante dans les matériaux II-VI puisque, dans ces derniers, les impuretés magnétiques n'apportent pas de porteurs. Compte tenue de la relativement haute température critique mesurée pour $x = 20\%$ d'impuretés magnétiques, le composé $Zn_{1-x}Cr_xTe$ semble être un composé prometteur pour la spintronique. Dans la suite je propose de discuter brièvement les résultats théoriques concernant les densités d'états, la nature des couplages magnétiques entre les spins localisés et les prédictions concernant les températures critiques en fonction de la concentration en chrome dans le composé $Zn_{1-x}Cr_xTe$.

IV.3.2- Les densités d'états électroniques

La figure IV.4 montre les densités d'états calculées dans l'approximation LSDA de la DFT pour différentes concentrations de chrome dans le réseau II-VI hôte ZnTe. On observe le caractère semi-métallique de ce matériau même pour la très faible concentration $x = 0.5\%$ en chrome. En effet, la bande de spins majoritaires présente une densité d'état finie au niveau de Fermi et ce dernier est dans le gap pour la bande de spins minoritaires. Une analyse détaillée de la densité d'état montre qu'elle est dominée au niveau de Fermi par les états $3d$ du chrome [Wang05].



IV.3.3- Les couplages magnétiques

Les échanges magnétiques de la figure IV.5 sont calculés dans l'approche *ab initio* à partir de l'état fondamental du système perturbé par des faibles champs magnétiques (*magnetic force theorem*) [Liechtenstein87]. On remarque que ces intégrales d'échange ne possèdent pas d'oscillations de type RKKY. En effet, dans la gamme de concentration en chrome présentées, on observe que ces couplages sont à relativement courte portée (forte atténuation exponentielle) et restent ferromagnétiques pour toutes distances entre spins localisés. La forte atténuation des couplages avec la distance, est issue de différents effets dont le désordre (traité ici dans le cadre de la CPA), le caractère demi-métal et les effets dus aux états *d* du chrome. En augmentant la concentration en chrome on remarque que l'amplitude des échanges magnétiques décroît en conservant les positions des extrema locaux. Dans la section suivante nous allons discuter les températures de Curie obtenues dans l'approche SC-LRPA pour traiter le Hamiltonien de Heisenberg effectif construit à partir des intégrales d'échanges présentées dans cette section.

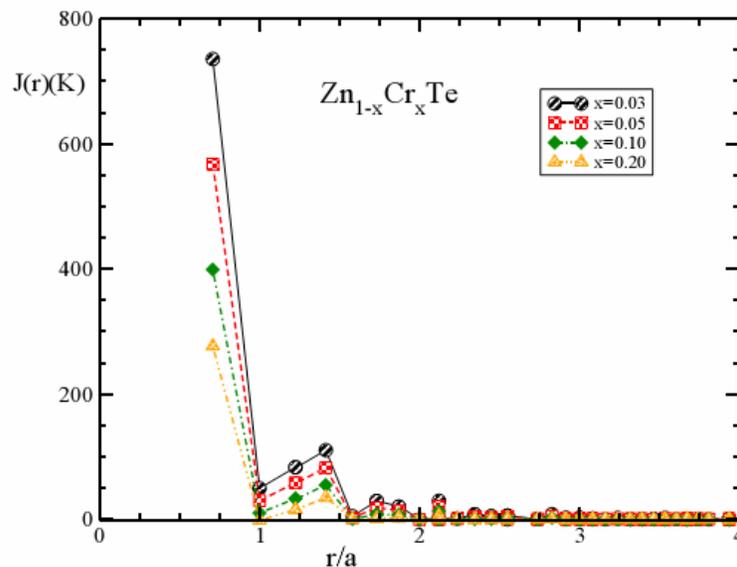


Figure IV.5 – Intégrales d'échanges calculées *ab initio* (en Kelvin) en fonction de la distance (en unité du paramètre de réseau) entre impuretés magnétiques pour diverses concentrations en Cr, $x = 3, 5, 10$ et 20% [G.Bouzerar06(b)]

IV.3.4- Les températures de Curie

La figure IV.6 montre l'évolution des températures de Curie calculées dans le cadre de la SC-LRPA en fonction de la concentration en impuretés magnétiques. Pour chaque concentration, les moyennes des températures critiques sont obtenues à partir d'un échantillonnage d'au moins une centaine de configurations de désordre et après contrôle des effets de taille finie. A titre de comparaison, les températures calculées dans l'approximation champ moyen VCA sont également présentées. Les deux types d'approche indiquent une croissance monotone de la température critique avec la concentration x . Cependant, les prédictions quantitatives sont très différentes. En particulier, l'approche champ moyen VCA prédit une phase ferromagnétique à la température ambiante pour environ seulement 2 % de chrome, tandis que l'approche SC-LRPA indique qu'il faut environ 25 % de chrome pour atteindre une telle température. Nous avons déjà souligné dans l'introduction, que le groupe de Saito avait obtenu expérimentalement un échantillon de film mince présentant une température de Curie $T_C = 300 \pm 10$ K pour une concentration $x \approx 0.2$ [Saito03]. Pour cette concentration, la température critique issue des calculs SC-LRPA ($T_C \approx 270$ K) est en bon accord avec la valeur expérimentale.

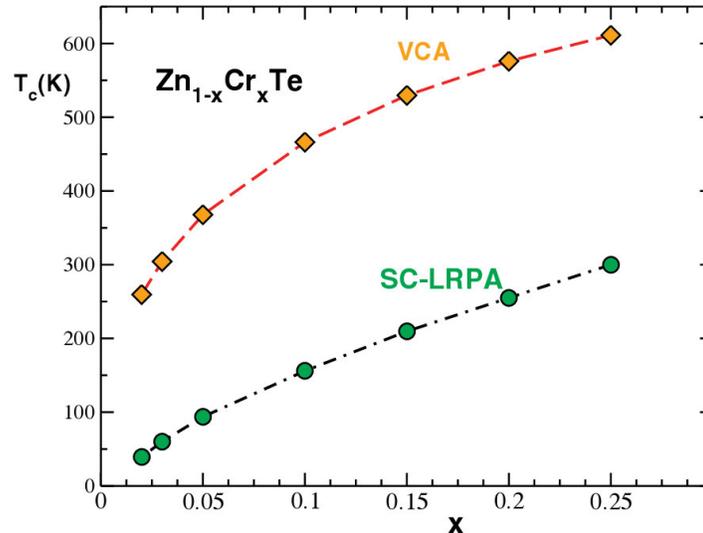


Figure IV.6 – Températures de Curie calculées dans les approche SC-LRPA (symbole rond) et champ moyen VCA (symbole losange) pour le composé $Zn_{1-x}Cr_xTe$ en fonction de la concentration x en impuretés magnétiques. [G.Bouzerar06(b)]

Des simulations Monté Carlo [Bergqvist04] traitant le Hamiltonien effectif avec les mêmes intégrales d'échanges donnent des résultats en bon accord avec la courbe de la figure IV.6. En particulier pour $x = 0.2$, ces simulations Monté Carlo prédisent une température critique $T_C(x = 0.2) \approx 300$ K.

Soulignons que la différence entre les températures critique SC-LRPA et Monté Carlo obtenue ici est due au fait que la référence [Bergqvist04] utilise moins de couplages et moins de configurations de désordre. La barre d'erreur de ces calculs Monté Carlo est d'au moins 10%, et on peut donc considérer que les deux approches conduisent aux mêmes températures critiques.

IV.4- Conclusion

Dans cette partie nous avons illustré par quelques exemples les succès de l'approche en deux étapes combinant calculs *ab initio* et traitement du Heisenberg effectif dans le cadre de la RPA pour les systèmes ordonnés ou SC-LRPA pour les systèmes désordonnés. Les propriétés magnétiques (températures critiques avec ou sans défauts de compensation, excitations magnétiques, aimantation, ...) des matériaux réalistes sont bien décrites par ce type d'approche. Nous avons eu en effet l'occasion d'évoquer au cours du chapitre I, les bons accords entre les températures de Curie calculées dans cette approche et les valeurs expérimentales pour les échantillons de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ parfaitement recuits [G.Bouzerar05] (voir figure 1.22 du chapitre I). Le cas des échantillons contenant des défauts de compensations (As en anti-sites et Mn interstitiels) sont également pris en compte et bien décrits par ces méthodes théoriques [G.Bouzerar05(b)]. Rappelons que la théorie SC-LRPA fournit une expression semi-analytique pour les températures de Curie et sa souplesse d'implémentation ainsi que la rapidité de la convergence (par rapport aux calculs Monté Carlo) permet d'explorer un grand nombre de configurations de désordre pour des grandes tailles de systèmes réalistes. Ces avantages confèrent à cette combinaison de techniques théoriques un caractère prédictif intéressant. En effet, l'éventualité de l'existence d'une phase « cantée » dans les systèmes magnétiques dilués, en particulier GaMnAs, est prédite et les calculs SC-LRPA menés dans le cadre de cette hypothèse, sont en accord avec les calculs Monté Carlo. Cette prédiction permet d'expliquer le désaccord observé entre les mesures d'aimantation réalisées par SQUID et celles déduites des expériences XRD et relance l'intérêt d'analyser les données expérimentales en tenant compte de l'existence éventuelle d'une phase « cantée ». On peut également noter que ce type d'approche en deux étapes a également été mise en œuvre dans l'étude des matériaux magnétiques dits « d0 » (comme HfO_2 ou ZrO_2 par exemple) dans lesquels le magnétisme est induit par des défauts non magnétiques [G.Bouzerar06]. Dans ce chapitre nous avons vu que l'application de cette approche en deux étapes au cas du matériau II-VI $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ confirme la relativement haute température de Curie ($T_C \approx 300\text{K}$) mesurée

expérimentalement par le groupe de Saito [Saito03] pour une concentration $x \approx 20\%$ de chrome. Les approches en deux étapes combinant les calculs *ab initio* et la SC-LRPA fournissent donc des outils puissants pour l'étude du magnétisme dans divers systèmes réalistes. Par essence les calculs *ab initio* intègre une grande partie de la complexité des matériaux étudiés (structure de bande réaliste, hybridation des orbitales, désordre ...). Par conséquent, comme nous l'avons déjà dit, les calculs basés sur les techniques *ab initio* ne permettent pas toujours de dégager de façon simple des conclusions générales sur l'origine du magnétisme pour un ensemble de matériaux, et la recherche d'un modèle minimal fiable reste donc indispensable. Dans ce sens, nous avons exposé dans le chapitre III une approche en deux étapes basée sur le modèle « V- J_{pd} » et sur la théorie SC-LRPA. Les approches dites « en deux étapes » se distinguent des approches que nous dénommerons « complètes ». La dénomination « complète » fait référence au fait qu'elles s'affranchissent d'un « mapping » du problème sur un Hamiltonien de Heisenberg effectif. Les simulations Monté Carlo « complètes » font parties de ces méthodes. Dans le chapitre suivant nous allons mener une étude comparative du traitement du modèle « V- J_{pd} » dans les cadres respectifs de notre approche modèle en deux étapes (décrite chapitre III) et des simulations Monté Carlo « complètes ».

Chapitre 5

Comparaison entre l'approche en deux étapes et le traitement Monté Carlo du modèle $V-J_{pd}$

V.1- Introduction

L'objectif de ce chapitre est de comparer, dans le cadre de l'étude du modèle « $V-J_{pd}$ », notre approche en deux étapes et les calculs Monté Carlo complets qui traitent simultanément les degrés de liberté des porteurs itinérants et les spins classiques apportés par les impuretés magnétiques. Notons que le traitement Monté Carlo est dit « complet » dans la mesure où il s'affranchit totalement de la nécessité de traiter un Hamiltonien de Heisenberg effectif (absence de « mapping »). Je tiens à attirer ici l'attention du lecteur concernant cette différence cruciale entre les deux types d'approche. Les calculs Monté Carlo « complets » traitent simultanément et à toute température les différents degrés de libertés du système (structure de bande, porteurs en interaction avec les spins localisés ...). Ces calculs sont souvent très lourds (charge en mémoire et temps CPU) et sont par conséquent limités à des tailles de systèmes relativement faibles. Par contre dès lors que les limitations numériques sont contrôlées (effets de tailles finies, fiabilité des moyennes statistiques ...), ils peuvent conduire à des résultats numériques en principe « exacts ». Cette approche peut être vue de façon imagée comme une boîte noire qui permet de calculer les propriétés physiques du système. Par exemple, comme nous l'avons précédemment évoqué, ce type de calculs Monté Carlo ont été utilisés avec succès dans le cadre de l'étude de systèmes non dilués comme par exemple les manganites [Mahanti99, Dagotto03, Chatterji04]. Par contre, dans le cas des systèmes dilués,

nous allons montrer qu'ils conduisent à des résultats en contradiction, autant qualitative que quantitative, avec l'approche modèle en deux étapes. La question à laquelle nous répondrons au cours de ce chapitre concerne donc les origines de ce désaccord profond. Rappelons qu'il a été montré dans plusieurs champs d'application, et en particulier dans celui des semi-conducteurs magnétiques dilués réalistes, que la fiabilité de l'approche SC-LRPA n'est pas à remettre en cause. Partant de ce constat nous analyserons les origines des désaccords et nous montrerons que les traitements apportés lors des calculs Monté Carlo « complets » souffrent de carences sévères conduisant à des résultats incorrects.

V.2- Le modèle de double échange : le cas non dilué et non désordonné

Dans le cadre de cette section, nous allons revenir quelques instants sur le cas des systèmes comportant une impureté par site ($x = 1$) décrits par le modèle de double échange. Le Hamiltonien modèle correspondant est le modèle « V-J » dans la limite des grandes valeurs du couplage local J. Notons encore une fois que dans le cas des manganites, le couplage local J désigne le couplage de Hund J_H .

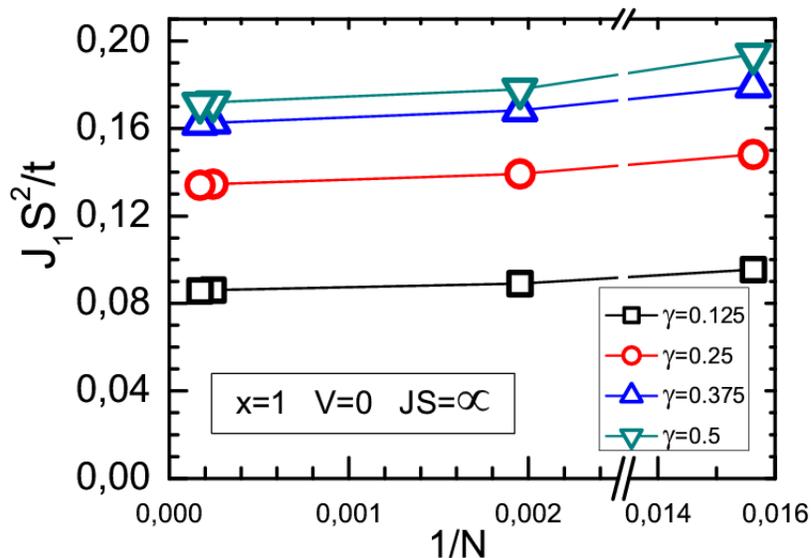


Figure V.1 – Echanges entre premiers voisins dans la limite double échange ($JS=\infty$) en fonction de l'inverse du nombre de sites du réseau cubique simple pour différents remplissage [R.Bouzerar08(c)]

Comme nous l'avons déjà mentionné, les couplages magnétiques sont alors limités aux seuls couplages entre sites premiers voisins. La lourdeur numérique des modélisations Monté Carlo impose des limitations en terme de tailles de systèmes. Actuellement, les tailles typiques les plus grandes accessibles à ce type d'approche sur des systèmes cubiques simples, sont de l'ordre de $N = 6^3$ sites. Ces tailles sont relativement petites mais cependant, les accords obtenus à la fois avec les résultats expérimentaux et les approches en deux étapes sont très bons.

Sur la *Figure V.1*, je montre les résultats concernant les échanges magnétiques entre premiers voisins dans la limite double échange du modèle « V-J » en fonction de l'inverse de la taille du système pour la concentration $x = 1$ et pour diverses densités de porteurs $n_h = \gamma x$. Les réseaux considérés ici sont de type cubique simple. On observe clairement que les échanges dépendent très faiblement de la taille des différents systèmes et on peut même considérer que les effets de taille finie sont négligeables.

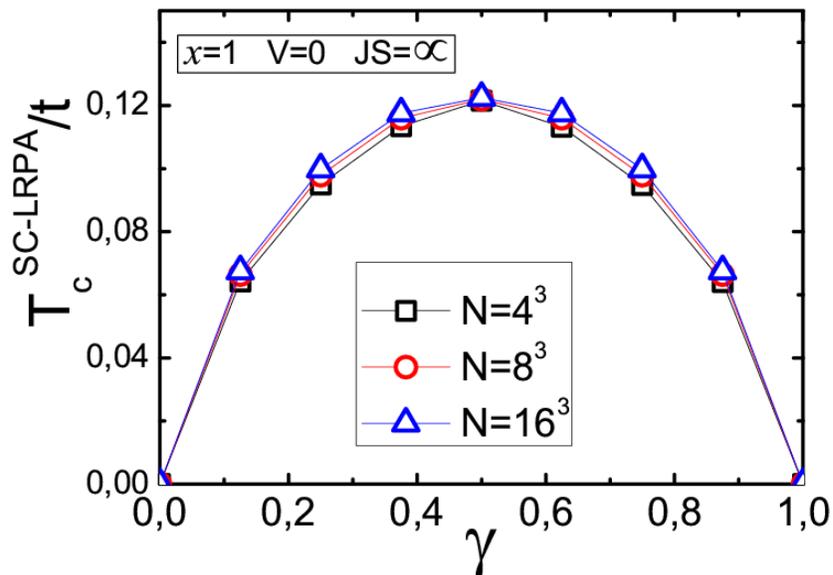


Figure V.2 – Température de Curie dans le modèle de double échange pour différentes tailles de systèmes. Les réseaux cubiques simples comptent une impureté par site. On observe clairement que les effets de tailles finies sont négligeables. [R.Bouzerar08(c)]

En se reportant à la figure *V.2*, on observe que les températures de Curie sont encore moins sensibles aux effets de taille finie. On peut même considérer que la limite thermodynamique est déjà atteinte pour un échantillon comportant seulement $N = 4^3$ sites. Notons, en ce qui concerne les effets de taille finie, qu'une conclusion similaire a été obtenue pour les systèmes de

concentration $x = 1$ et en présence d' un potentiel aléatoire sur sites ε_i , avec $-V/2 \leq \varepsilon_i \leq V/2$ (désordre de type Anderson) [G.Bouzerar(c)]. On peut donc comprendre que l'absence d'effets de tailles finies notables justifie le succès des simulations Monté Carlo pour l'étude des systèmes non dilués.

V.3- Les systèmes magnétiques dilués : modèle à une bande

V.3.1- Comparaison entre les calculs Monté Carlo et l'approche en deux étapes

Dans cette section nous allons à présent discuter le cas des systèmes dilués décrits par un Hamiltonien du type « V-J » à une bande. Dans toute la suite nous nous placerons dans le cas d'un potentiel local nul ($V = 0$) et nous considèrerons une concentration $x = 6.5\%$ d'impuretés distribuées de façon aléatoire dans un réseau hôte cubique simple. Ainsi, nous pourrons procéder à une comparaison de nos résultats avec les calculs Monté Carlo disponibles dans le cadre de ce modèle dilué. Notons que cette restriction n'enlève rien au caractère général des conclusions que nous pourrons tirer. Le Hamiltonien modèle considéré dans ce chapitre se réduit donc à :

$$H = - \sum_{i,j,\sigma} (t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (\text{V.1})$$

La figure V.3 montre les densités d'états obtenues par diagonalisation numérique exacte du Hamiltonien modèle pour des échantillons contenant $x = 6.5\%$ d'impuretés magnétiques. La bande des spins majoritaires (*resp.* minoritaires) est indiquée par la ligne continue (*resp.* pointillée). Les systèmes considérés ici comportent $N = 20^3 = 8000$ sites (dimension de l'espace de Hilbert associé au Hamiltonien (V.1)) et les moyennes statistiques sont réalisées sur un grand nombre (plusieurs centaines) de configurations de désordre. Nous reviendrons plus bas sur ces aspects techniques qui s'avèreront essentiels.

Dans le régime de couplage faible, qui est par exemple le cas du couplage magnétique local $JS = 0.17 W$ (où $W = 12 t$ est la largeur de bande du réseau cubique simple hôte), on constate que la densité d'états est peu perturbée. En augmentant ce couplage à la valeur $JS = 0.5 W$, on observe déjà, dans la bande de valence, l'apparition d'un précurseur de la bande

d'impuretés. Pour le régime de couplage intermédiaire $JS = W$, la bande d'impuretés est bien préformée et presque séparée de la bande de valence. Enfin, dans le régime de couplage fort, avec par exemple $JS = 2W$, la bande d'impuretés est totalement séparée de la bande de valence et on s'attend à ce que les mécanismes magnétiques soient dominés par le double échange.

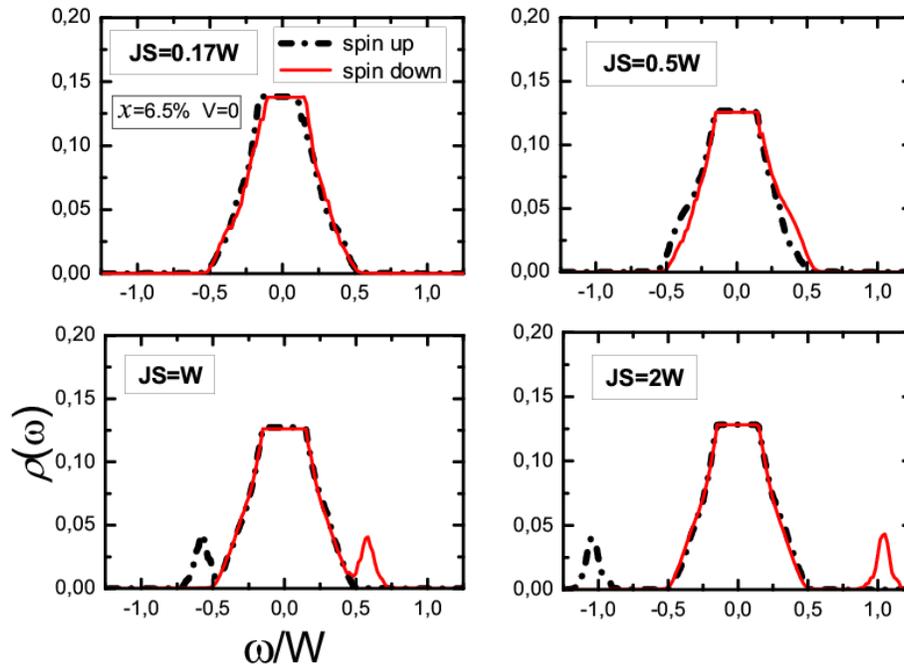


Figure V.3 – Densités d'états calculées pour quatre valeurs du couplage local J avec un potentiel local $V = 0$ et pour $x = 6.5\%$ d'impuretés magnétiques. La bande pour les spins down (resp. up) est représentée par le trait continu (resp. la ligne pointillée). Les énergies sont en unité de la largeur de bande $W=12 t$ du réseau cubique simple. [R.Bouzerar08(c)]

Les figures V.4.a et V.5 montrent les températures de Curie moyennes obtenues dans l'approche SC-LRPA en fonction du couplage local JS pour deux densités de porteurs par impureté différentes ($\gamma = 0.125$ et 0.25). Les moyennes sont calculées pour des centaines de configurations de désordre. Les systèmes comportent 266 impuretés distribuées aléatoirement sur un nombre $N = 16^3 = 4096$ sites. Les insets de ces figures montrent les températures critiques du traitement Monté Carlo complet du même modèle [Popescu06] pour des systèmes comportant $N = 5^3$ à 6^3 sites. Les moyennes de ces calculs Monté Carlo sont obtenues avec seulement sept configurations de désordre. Remarquons qu'un système de taille $N = 5^3$ (resp. 6^3) compte 8 (resp. 14) impuretés magnétiques seulement ; soit pour une densité de porteurs par impureté $\gamma = 0.25$, ces systèmes comptent respectivement 2 et 3 trous dans tout le cluster. Notons que, dans leurs simulations Monté Carlo,

Popescu et ses collaborateurs considèrent le cas d'un modèle à deux bandes indépendantes (Dans les *insets*, N_b désigne le nombre de bandes et p_h la densité de trous). Leurs résultats pour T_C ainsi que les densités de trous qu'ils considèrent sont donc simplement divisés par deux afin de permettre une comparaison directe avec les calculs de l'approche en deux étapes du modèle à une bande. En effet, leur modèle ne comporte pas de terme de saut inter-bande, et les termes de sauts ainsi que les couplages magnétiques locaux, sont identiques dans les deux bandes. Par conséquent leur approche est équivalente à un modèle à une seule bande à condition de ne tenir compte que du remplissage d'une bande unique et de diviser les températures de Curie par deux. En observant ces figures, plusieurs différences cruciales apparaissent immédiatement. En premier lieu on remarquera que pour les deux densités de porteurs considérées ($\gamma = 0.125$ et 0.25) les simulations Monté Carlo prédisent des températures critiques beaucoup plus élevées que celles de l'approche en deux étapes. En effet, si on se réfère par exemple à la figure V.4.b ($\gamma = 0.125$), on observe que les températures critiques des simulations Monté Carlo sont 15 à 60 fois plus élevées.

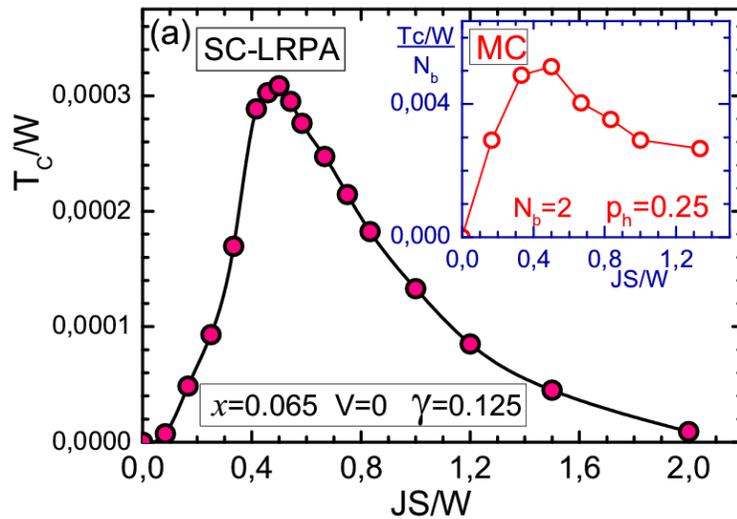


Figure V.4.a – Température de Curie en fonction du couplage local JS (en unité de la largeur de bande W) pour une concentration en impuretés magnétiques $x = 6.5\%$, une densité de porteurs par impureté $\gamma = 0.125$ et un potentiel local $V=0$. En inset : calculs Monté Carlo du modèle à $N_b=2$ bandes pour la densité de trous $p_h = 2\gamma$ (data Monté Carlo d'après Popescu et al. [Popescu06]). [R.Bouzerar08(c)]

Par ailleurs, pour les faibles valeurs du couplage local J (limite perturbative) on remarque que les calculs SC-LRPA et l'approche Monté Carlo ne prédisent pas le même comportement pour les températures de

Curie. Contrairement aux calculs Monté Carlo, la SC-LRPA indiquent une dépendance quadratique en J dans la limite des couplages faibles.

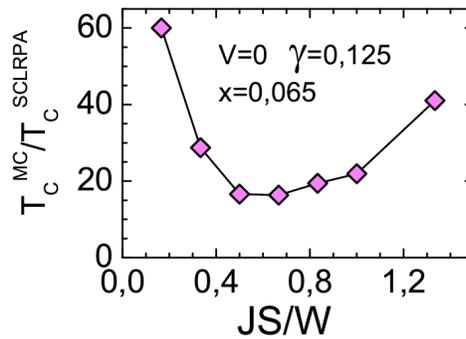


Figure V.4.b – Rapport des températures de Curie Monté Carlo et SC-LRPA pour les paramètres de la figure V.4.a [R.Bouzerar08(c)]

En effet, si on se réfère à la figure V.6, on peut comparer les températures de Curie calculées dans les approches SC-LRPA et MF-VCA en fonction du couplage local JS pour le remplissage $\gamma = 0.125$. On notera, dans la limite des très faibles valeurs de J (inset de la figure V.6), un bon accord avec les températures MF-VCA.

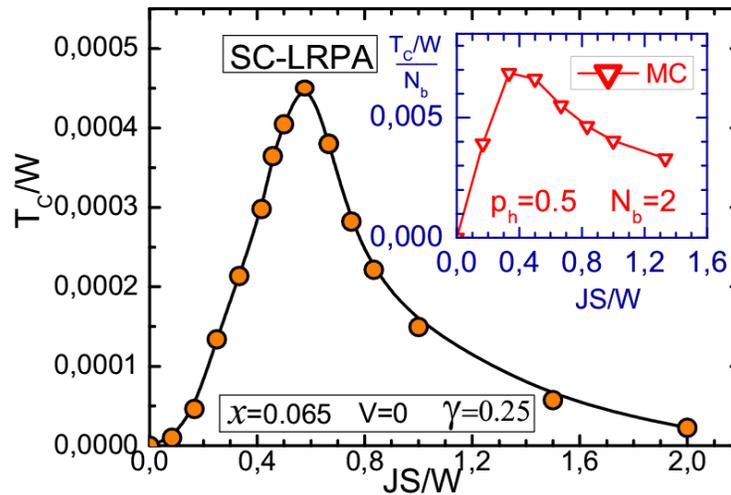


Figure V.5 – Température de Curie en fonction du couplage local JS (en unité de la largeur de bande W) pour une concentration en impuretés magnétiques $x = 6.5\%$, une densité de porteurs par impureté $\gamma = 0.25$ et un potentiel local $V = 0$. En inset : calculs Monté Carlo du modèle à deux bandes (datas Monté Carlo d'après Popescu06 et al.). [R.Bouzerar08(c)]

Dans cette limite perturbative, et pour les relativement faibles densités de porteurs considérées ici, on pouvait en effet s'attendre à une telle dépendance (On observe le même comportement pour la densité $\gamma = 0.25$ de la figure

V.5). Cependant, les résultats des calculs Monté Carlo sont visiblement en contradiction avec cette attente (voir *inset* des figures V.4.a et V.5). Si on revient à la figure V.5, les deux approches ne prédisent pas un maximum de la température critique pour le même couplage local. En effet, dans le cas des calculs Monté Carlo le maximum de la température critique est annoncé pour $JS \approx 0.4$ W, tandis que l'approche en deux étapes prédit un maximum pour $JS \approx 0.6$ W.

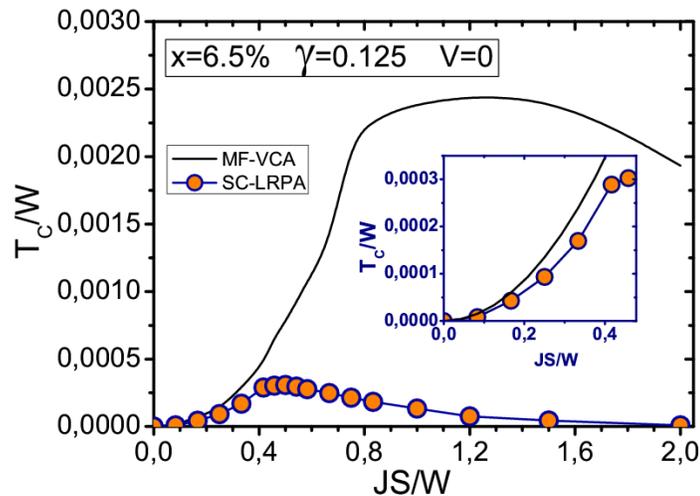


Figure V.6 – Températures de Curie calculées dans les approches SC-LRPA et MF-VCA en fonction du couplage local JS. En inset : vue agrandie dans la limite des couplages faibles. [R.Bouzerar08(c)]

Enfin, on observe également un désaccord dans la limite de couplage fort. Les calculs SC-LRPA indiquent que les températures de Curie décroissent relativement vite en augmentant J et s'annulent quasiment pour une valeur de JS/W proche de 2 (figure V.4.a et V.5). Au contraire, l'approche Monté Carlo prédit une décroissance beaucoup plus lente (*insets* des figures V.4.a et V.5) et semble même indiquer une saturation de la température critique dans l'*inset* de la figure V.4.a.

Contrairement à l'approche Monté Carlo, les calculs de l'approche en deux étapes permettent de fournir les échanges magnétiques entre les impuretés localisées. Je propose de discuter la nature des échanges qui ont permis de calculer les températures de Curie des figures V.4.a et V.5. Sur les figures V.7 et V.8, on a représenté les échanges magnétiques en fonction de la distance entre impuretés pour diverses valeurs du couplage local JS et pour les densités de porteur respectives $\gamma = 0.125$ et 0.25. Remarquons que pour la dilution que nous considérons ici, la distance typique entre impuretés

localisées est de l'ordre de $d_{typ} \approx 2.4$ (en unité du paramètre de réseau). Rappelons que cette distance typique entre impuretés dans un système cubique simple est liée à la concentration par la relation:

$$d_{typ}(x) \approx x^{-1/3} \quad (V.2)$$

On observe que les échanges obtenus sont ferromagnétiques et à relativement courte portée. Pour la plus faible valeur $JS = 2$ t (0.16 W), on remarquera que l'amplitude des échanges est faible pour toute distance, ce qui explique la faible température de Curie obtenue pour cette valeur de J. En particulier, aux distances proches de la distance typique d_{typ} , les couplages sont sept à huit fois plus faibles que les échanges correspondant à la température de Curie la plus élevée. Comparativement, les calculs Monté Carlo prédisent une température de Curie maximum à peine deux fois plus grande que dans le régime $JS = 2$ t. En augmentant J l'échange premier voisin augmente tandis que tous les autres diminuent. Pour le régime de couplage fort, $JS = 24$ t (2W), on est assez proche d'un régime de type double échange.

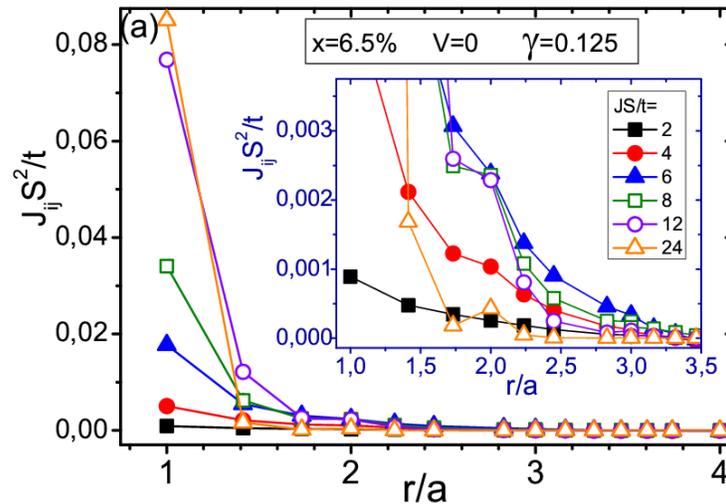


Figure V.7 – Intégrales d'échanges en fonction de la distance entre spins localisés pour différentes valeurs du couplage local. La concentration en impuretés magnétiques est $x=6.5\%$, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma=0.125$ et le potentiel local est $V=0$. En inset : vue agrandie de certains couplages [R.Bouzerar08(c)]

En particulier, pour cette valeur de couplage local, on peut observer que les échanges magnétiques entre impuretés localisées séparées par des distances proches de la distance typique sont devenus très faibles. On comprend alors

(i) la présence d'un maximum de $T_C(JS)$ et que (ii) les températures de Curie soient très basses dans le régime de couplage fort (figures V.4.a et V.5).

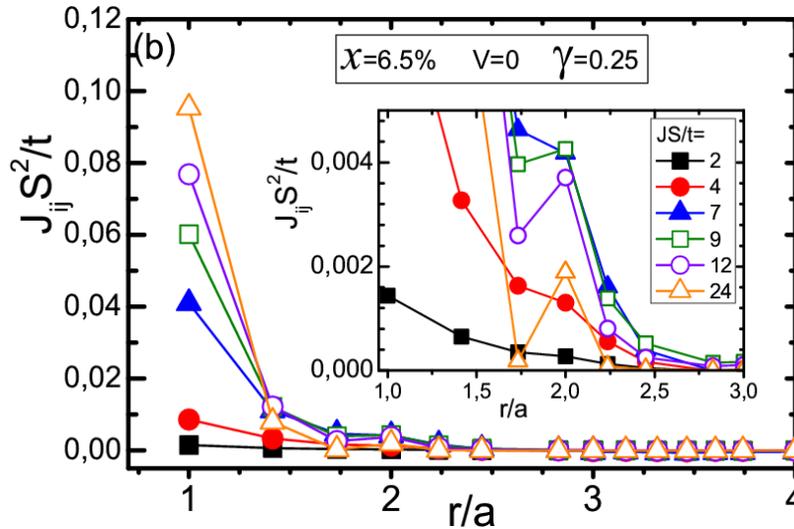


Figure V.8 – Intégrales d'échanges en fonction de la distance entre spins localisés pour différentes valeurs du couplage local. La concentration en impuretés magnétiques est $x = 6.5\%$, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma=0.25$ et le potentiel local est $V=0$. En inset : vue agrandie de certains couplages [R.Bouzerar08(c)]

La comparaison des températures de Curie prédites par ces deux approches nous a permis de constater un certain nombre de contradictions à la fois quantitatives mais aussi qualitatives. Au cours des chapitres précédents nous avons pu voir que l'approche SC-LRPA traite de façon satisfaisante et simultanément les effets du désordre et des fluctuations thermiques. De plus, dans la limite des grandes concentrations ($x = 1$) les calculs Monté Carlo et l'approche SC-LRPA donne des résultats en très bon accord. On est donc amené à se poser la question cruciale suivante : Quelles sont donc les origines des désaccords que nous avons pu constater pour les systèmes dilués ? La réponse à cette question fait l'objet de la suite de ce chapitre.

V.3.2- Les origines du désaccord

V.3.2.1- Couplages et effets de tailles finies

Afin de lever le voile sur les désaccords soulevés dans la section précédente, nous allons dans la suite de ce chapitre préciser de façon

systematique l'importance des critères numériques. En effet, nous allons montrer que la fiabilité des résultats numériques nécessite un contrôle à la fois des effets de taille finie et de l'échantillonnage (configurations de désordre).

Les figures V.9 et V.10 montrent, pour différentes tailles ($N = L^3$) de systèmes, l'évolution des échanges calculés par diagonalisation exacte du Hamiltonien modèle en considérant respectivement un remplissage fixé à $\gamma = 0.125$ et $\gamma = 0.25$. Pour obtenir des valeurs fiables, les échanges obtenus ont été moyennés sur plusieurs centaines de configurations de désordre selon la taille du système. L'inset de ces figures montre une vue agrandie des échanges autour de la distance typique pour la concentration $x = 6.5\%$ de ce système dilué. Nous reviendrons plus bas sur l'importance des couplages autour de cette distance typique.

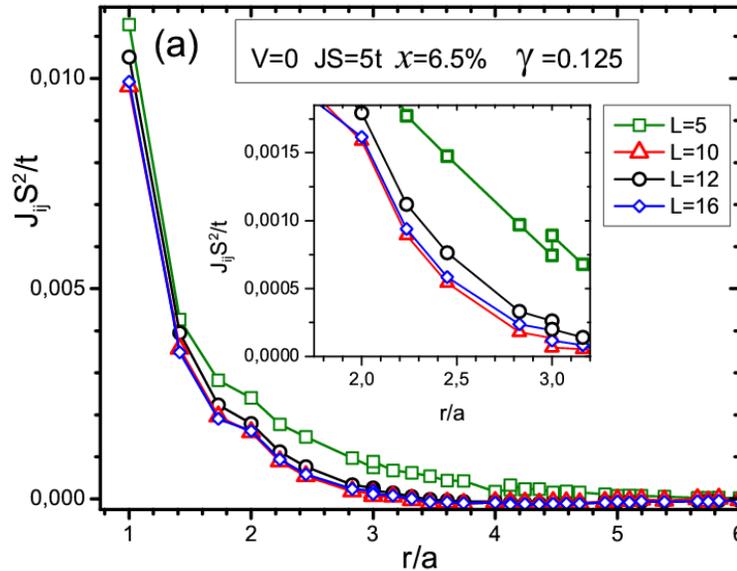


Figure V.9 – Intégrales d'échanges en fonction de la distance entre spins localisés (moyennés sur plusieurs centaines de configurations de désordre) pour différentes tailles $N = L^3$ de systèmes ($L = 5; 10; 12$ et 16). La concentration en impuretés magnétiques est $x = 6.5\%$, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma = 0.125$, le couplage local $JS = 5t$ et le potentiel local est $V = 0$. En inset : vue agrandie de certains échanges pertinents [R.Bouzerar08(c)]

Pour la densité de porteurs $n_h = 0.125 x$ de la figure V.9, on peut voir que les échanges magnétiques sont très sensibles aux effets de tailles finies autour de la distance typique. En effet, pour le système le plus petit ($N = 5^3$ sites), les couplages moyens autour de la distance typique sont environ deux à quatre

fois plus importants que dans le système contenant $N = 16^3$ sites. La différence est encore plus importante dans le cas de la figure V.10 correspondant à un remplissage (densité de trous) deux fois plus grand. En effet, pour le système le plus petit ($N = 4^3$ sites) l'échange moyen $J(d_{typ})$ est environ vingt fois plus élevé que dans les plus grands systèmes. Notons que les échanges calculés ici pour les diverses tailles de systèmes sont moyennés sur quelques centaines de configurations de désordre (nous reviendrons sur ce point un peu plus loin). On peut considérer que les fluctuations des échanges calculés sur des systèmes contenant au moins $N = 14^3$ sites sont négligeables et sont par conséquent proches des échanges à la limite thermodynamique.

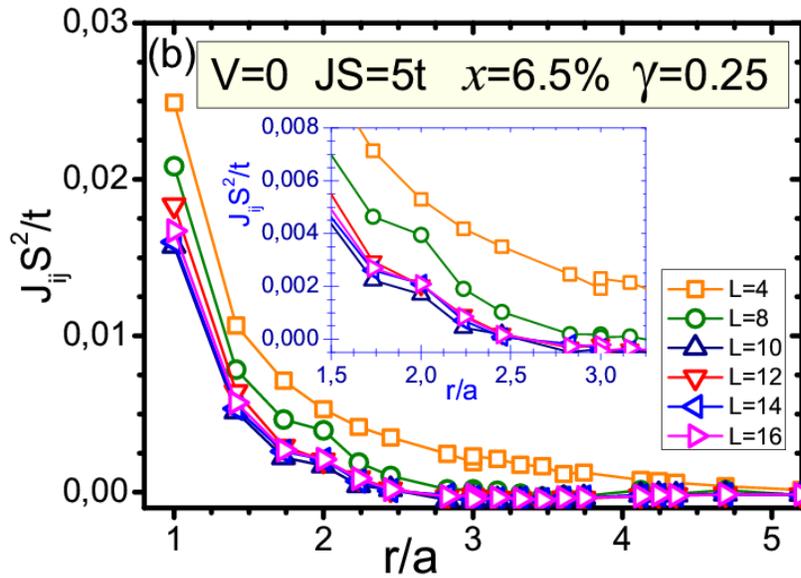


Figure V.10 – Intégrales d'échanges en fonction de la distance entre spins localisés (moyennés sur plusieurs centaines de configurations de désordre) pour différentes tailles L^3 de systèmes ($4 \leq L \leq 16$). La concentration en impuretés magnétiques est $x = 6.5\%$, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma = 0.25$, le couplage local $JS = 5t$ et le potentiel local est $V=0$. En inset : vue agrandie de certains couplages [R.Bouzerar08(c)]

V.3.2.2- Influence de la taille du système sur les températures de Curie

Dans cette section nous allons discuter l'importance de la taille du système pour le calcul des températures de Curie. En particulier, nous allons discuter les résultats correspondant à la densité de porteurs par impureté $\gamma =$

0.125. Sur la figure V.11 sont représentées les températures de Curie SC-LRPA en fonction du couplage local JS (en unité de largeur de bande W du réseau hôte) pour des systèmes comportant de $N = 5^3 = 125$ sites (soit 8 impuretés et 1 seul trou) à $20^3 = 8000$ sites (soit 520 impuretés et 65 trous).

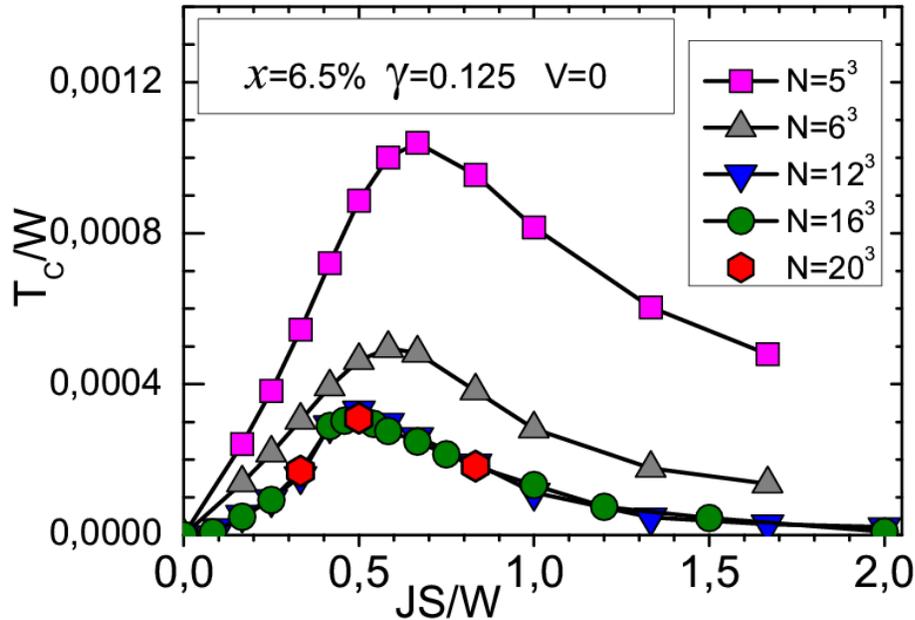


Figure V.11 – Evolution de la température de Curie en fonction du couplage local JS (en unité de la largeur de bande W) pour différentes tailles $N = L^3$ de systèmes. La concentration en impuretés magnétiques est $x = 6.5\%$, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma = 0.125$ et le potentiel local est $V = 0$. [R.Bouzerar08(c)]

Pour un système de taille donnée $N = L^3$, les températures critiques SC-LRPA sont obtenues après moyenne sur un grand nombre de configurations de désordre et en utilisant les échanges moyens des systèmes de taille correspondante. On remarquera que les effets de tailles finies sont négligeables pour les tailles de systèmes tels que $L \geq 12$. Pour chaque valeur de $N = L^3$, les températures critiques croissent jusqu'à un maximum dépendant de la taille du système puis décroissent. Pour les plus grandes tailles de système, les températures de transition finissent par quasiment s'annuler à partir des valeurs de JS de l'ordre de $2W$. Remarquons que pour le plus petit système ($L = 5$), le maximum pour T_C est prédit pour un couplage local $JS \approx 0.7 W$. Tandis que pour les tailles de systèmes les plus grandes ($L \geq 12$), le maximum pour T_C correspond au couplage local $JS = 0.5 W$. Si on se réfère à la figure V.9, on remarquera que pour cette valeur de

J, les échanges sont justement les plus grands en particulier autour de la distance typique.

V.3.2.3- Importance de l'échantillonnage statistique

Dans cette partie nous allons maintenant discuter l'importance du nombre de configurations de désordre selon la taille des systèmes considérés. La figure V.12 représente la distribution des températures critiques pour une valeur du couplage local $JS = 0.5W$ et pour une densité de porteurs par impureté $\gamma = 0.25$. Les distributions sont obtenues après calcul de plusieurs centaines de configurations de désordre. En particulier les distributions correspondant aux systèmes les plus petits sont obtenues à partir d'environ 2000 à 4000 configurations de désordre.

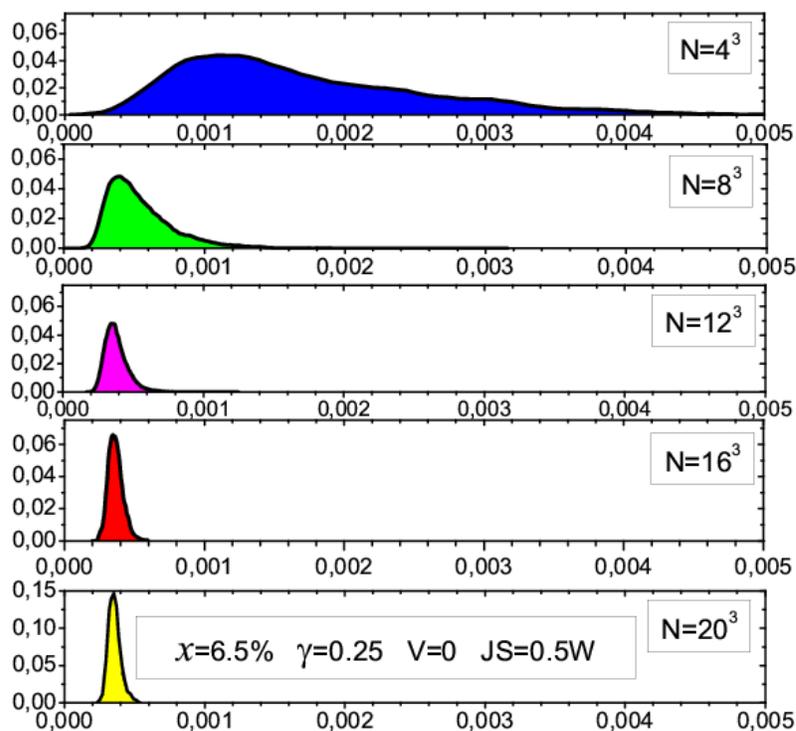


Figure V.12 – Distribution des températures de Curie pour différentes tailles de systèmes. La concentration en impuretés magnétiques est $x = 6.5\%$, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma=0.25$, le couplage local est $JS = 0.5W$ et le potentiel local est $V = 0$. [R.Bouzerar08(c)]

Pour faciliter la discussion, nous avons représenté sur la figure V.13 les températures moyennes ainsi que les largeurs à mi-hauteur des distributions en fonction de l'inverse de la taille du système. Dans le cas du plus petit système ($N = 4^3$ sites) on observe un étalement très important de la distribution des températures critiques : elles peuvent varier d'un ordre de grandeur. La figure V.13 montre d'ailleurs que la largeur à mi-hauteur de cette distribution est assez proche de la valeur moyenne correspondante. Pour ces tailles de systèmes, on comprendra facilement qu'une dizaine de configurations de désordre est largement insuffisante pour conduire à une valeur moyenne fiable.

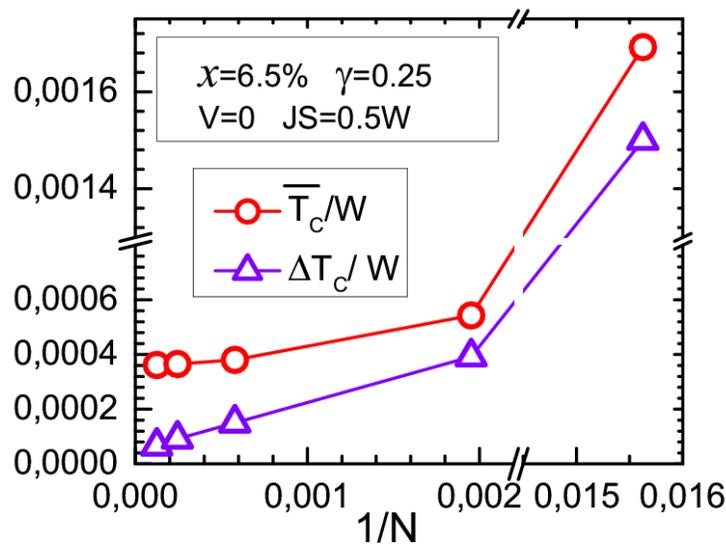


Figure V.13 –Température de Curie (symboles ronds) et largeur à mi hauteur de la distribution des T_C (symboles triangles) en fonction du nombre de sites du réseau cubique simple (les T_C sont exprimés en unité de largeur de bande W). La concentration en impuretés magnétiques est $x = 6.5\%$, la densité de porteurs par impureté vaut $\gamma = 0.25$, le couplage local est $JS = 0.5W$ et le potentiel local est $V=0$. [R.Bouzerar08(c)]

En augmentant la taille du système, on observe progressivement que la largeur à mi-hauteur décroît rapidement et tend vers une valeur nulle (correspondant à la limite thermodynamique) tandis que la moyenne tend bien vers une valeur constante (figure V.13). On peut considérer que les moyennes ont convergé pour des tailles L^3 de systèmes tels que $L \geq 16$. Notons que les systèmes de taille $N = 12^3$ permettent déjà d'obtenir une très bonne approximation de T_C (comme nous avons pu le constater plus haut). Tandis que les températures critiques moyennes obtenues pour les systèmes de taille $N = 4^3$ sont presque 5 fois plus grande que dans la limite thermodynamique. On a vu précédemment que dans le cas des systèmes non dilués ($x = 1$) les effets de tailles sont négligeable même pour des systèmes

de tailles $N = 4^3$. Quel est le critère raisonnable concernant les tailles de système ? Il paraît naturel et intuitif de considérer que la taille du système doit être suffisamment grande par rapport à la distance typique entre les impuretés. En effet, les échanges magnétiques les plus importants (ceux qui vont contrôler la température critique) correspondent aux échanges entre impuretés proches de la distance typique. La figure V.14(a) montre les variations de l'échange à la distance typique $J(d_{\text{typ}})$ et du couplage premiers voisins J_1 (en *inset*) en fonction de JS (Notons que la distance typique est notée \bar{d} dans ces figures). Le couplage premier voisin augmente puis sature pour les plus grandes valeurs de JS. Dans la limite double échange c'est ce couplage qui contrôle les températures calculées dans l'approximation MF-VCA (voir figure V.6). Par conséquent, l'approximation MF-VCA conduit à une description fautive pour le comportement de la température critique. Par contre, la figure V.14(b) semble indiquer que le couplage à la distance typique d_{typ} contrôle bien la température de Curie :

$$T_C \approx 4J(d_{\text{typ}})S^2 \quad (\text{V.3})$$

Ce point fait actuellement l'objet d'une étude plus détaillée en fonction des différents paramètres du modèle est sera développé dans le cadre d'un article à venir [R.Bouzerar08(d)].

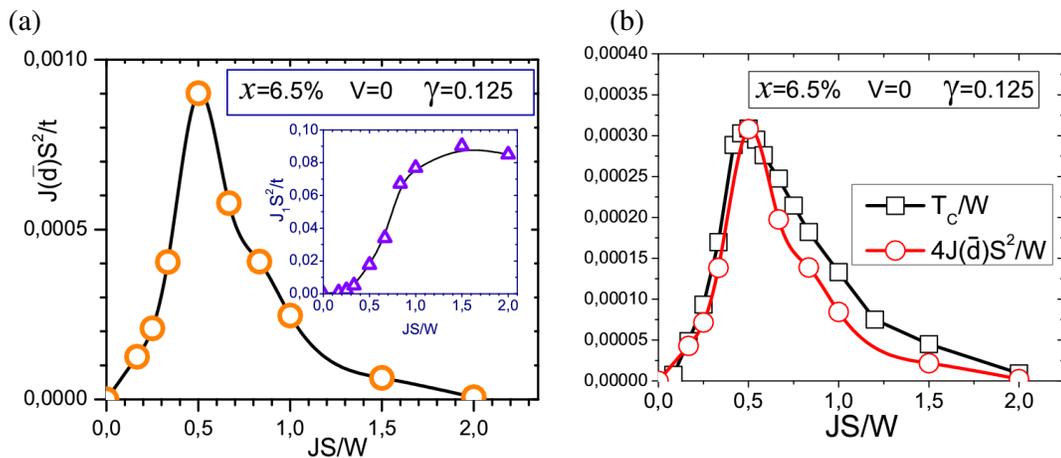


Figure V.14 – (a)Variation du couplage $J(d_{\text{typ}})$ à la distance typique d_{typ} en fonction du couplage local JS (en unité de la largeur de bande W). En inset : couplage premier voisin J_1 en fonction du couplage local JS. (b) Relation entre les températures de Curie et le couplage $J(d_{\text{typ}})$ en fonction du couplage local J. [R.Bouzerar08(c)]

V.3.3- Conclusion

Afin d'obtenir des températures de Curie fiables pour les systèmes magnétiques dilués, nous avons montré la nécessité de contrôler à la fois les effets de taille finie ainsi que l'échantillonnage statistique de façon systématique. Les trop faibles tailles de système sont largement insuffisantes pour négliger les effets de taille finie. A la lumière des résultats présentés précédemment, un critère raisonnable consiste à considérer des tailles de systèmes L^3 au moins cinq à six fois plus grandes que la distance typique entre impuretés. Ce critère n'est qu'approximatif car dans le cas de couplages magnétiques à longue distance de type RKKY, par exemple, les effets de taille finie peuvent s'avérer encore plus cruciaux. De plus, une dizaine de configurations de désordre pour des systèmes de tailles trop petites ne permet pas de calculer une moyenne de façon fiable. Il est évident que ces exigences numériques sont très lourdes dans le cadre des calculs Monté Carlo mais elles s'avèrent indispensables. Malgré les faibles tailles de systèmes et le petit nombre de configurations de désordre considérées, les auteurs de la lettre [Popescu06] déclarent que leur étude aurait pris plusieurs années sans les milliers de processeurs des supercalculateurs qu'ils ont utilisés. En outre, la façon d'extraire la température de Curie s'avère également très importante. Dans le cas des calculs SC-LRPA le problème ne se pose pas puisque les températures critiques sont directement données par une équation semi-analytique résolue de façon auto-cohérente. Concernant les simulations Monté Carlo de la référence [Popescu06], les températures de Curie sont extraites « à la main » à partir des courbes d'aimantation moyenne $\langle M(T) \rangle$ (voir figure 4.a et 4.b de [Popescu06] où la valeur asymptotique de l'aimantation moyenne est extrapolée). Les erreurs dues à cette méthode peu précise s'ajoute à l'incertitude provenant, à la fois, des effets de tailles finies et de l'insuffisance de l'échantillonnage statistique. Les calculs de Franceschetti et ses collaborateurs [Franceschetti06], dans lesquels les échanges sont calculés *ab initio* et le Hamiltonien de Heisenberg traité dans le cadre de simulations Monté Carlo, indiquent des fluctuations importantes selon les configurations de désordre des échantillons. Une façon plus précise d'extraire les températures de Curie dans les simulations Monté Carlo, est basée sur la méthode des cumulants de Binder [Binder02]. Dans cette méthode, on calcul pour diverses tailles de systèmes le cumulant d'ordre quatre défini par :

$$U_4(T) = 1 - \frac{\langle M(T)^4 \rangle}{3 \langle M(T)^2 \rangle^2} \quad (\text{V.4})$$

Pour diverses tailles de systèmes « suffisamment » grandes, les courbes de $U_4(T)$ obtenues se croisent à la température de Curie. L'utilisation de cette méthode fiable procure un grand gain en précision mais, malheureusement, représente un coût considérable en termes de temps de calcul. Ces remarques sur les aspects numériques expliquent les désaccords que nous avons pu mettre en évidence entre les simulations Monté Carlo et les calculs de notre approche en deux étapes. Dans une récente étude basée sur des simulations Monté Carlo [Yildirim07], Yildirim et ses collaborateurs étudient le modèle Kondo dilué appliqué au cas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ en incluant la structure de bande réaliste du matériau hôte. Ils calculent les températures de Curie pour des échantillons contenant $x = 8.5\%$ d'impuretés magnétiques et $n_h = 0.75$ porteur par impureté en fonction du couplage local J . Notons que leur modèle ne tient pas compte d'un potentiel local V . Contrairement à ce que déclarent les auteurs de cette lettre, leur modèle est inapproprié pour décrire $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [G.Bouzerar08]. En effet, leur approche numérique souffre des mêmes insuffisances numériques citées précédemment. Les tailles de systèmes qu'ils considèrent contiennent typiquement 20 spins localisés et les moyennes sont calculées avec environ cinq configurations de désordre seulement. Par ailleurs, et contrairement à ce que les auteurs prétendent, la valeur du couplage local J_S qu'ils ont utilisé pour $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ est environ trois fois plus petite que la valeur couramment admise $J = 1.2$ eV. Par conséquent, selon leurs calculs (voir figure 1.a de [Yildirim07]) ils obtiendraient une température de Curie d'environ 700 K, soit cinq fois plus élevée que la valeur expérimentale. Pour plus de détail on pourra se référer au commentaire [G.Bouzerar08]. On peut également remarquer que la valeur de J effectivement choisie dans leur lettre, correspond en fait à la limite perturbative. Dans cette limite, on a vu précédemment que les couplages présentant des oscillations RKKY peuvent éventuellement supprimer la phase ferromagnétique. On peut comprendre aisément qu'un système de taille trop petite peut cacher les effets de la queue asymptotique RKKY. On peut également noter que le modèle Kondo dilué a également été étudié sur la base de calculs DMFT (Dynamical Mean Field Theory) du modèle complet, que l'on peut aussi appeler CPA dynamique, mais les ordres de grandeur des températures de Curie sont trop élevés et les cas limites (couplages faibles et forts) ne sont pas reproduits. Remarquons que, de par sa nature de type champ moyen, la DMFT surestime déjà fortement les températures critiques dans le cas du modèle de double échange non dilué ($x = 1$). Dans le cas des systèmes dilués les calculs DMFT [Alvarez 02, Das Sarma03, Popescu06] conduisent à des résultats proches de ceux donnés par MF-VCA [R.Bouzerar08(e)].

Un bon modèle théorique pour les systèmes dilués doit pouvoir rendre compte dans le cadre d'un traitement numérique fiable de tous les scénarios en passant de la limite perturbative à la limite où la bande d'impuretés est

complètement séparée de la bande de valence. L'approche en deux étapes basée sur le modèle non perturbatif « V-J » pour les interactions et sur l'approche SC-RPA pour le traitement du Heisenberg effectif, nous a permis de montrer la nécessité d'un contrôle systématique des effets de taille finie et de la qualité de l'échantillonnage statistique. Par ailleurs, comme nous avons pu le montrer dans le cadre du chapitre *III*, le potentiel local V s'avère en réalité un « ingrédient » essentiel pour distinguer dans le même modèle les différents types de semiconducteurs magnétiques dilués. Le couplage local J a sensiblement la même amplitude dans ces matériaux et c'est le potentiel créé par la charge apportée par les impuretés magnétiques qui contrôle la position de la bande d'impuretés.

Chapitre 6

Conclusion générale et perspectives

Parmi les matériaux susceptibles de conduire à de futures applications pour la spintronique, les semiconducteurs magnétiques dilués figurent en bonne place. Cependant, la compréhension de la physique sous-jacente de ces matériaux complexes est nécessaire. En particulier la description de l'ensemble de ces matériaux à l'aide d'un modèle microscopique minimal est essentielle si l'on veut déterminer et comprendre les paramètres pertinents à la base des propriétés magnétiques et de transport de ces systèmes. En effet, les calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité couplés à d'autres approches (simulations Monte Carlo, RPA locale auto-cohérente) ont souvent permis des descriptions de ces matériaux en bon accord avec les mesures expérimentales. Les calculs *ab initio* permettent en effet de prendre en compte la structure de bande de façon réaliste ainsi que les effets du désordre dans des approximations de type CPA ou dans le cadre de calculs « supercell ». Les propriétés sont alors calculées sans paramètres ajustables mais les conclusions restent spécifiques au matériau considéré (type de réseau hôte, nature et concentration des impuretés magnétiques, densité de porteurs, type de défauts ...) et ne permettent pas d'isoler l'influence de paramètres particuliers afin de parvenir à des conclusions générales. L'objectif principal de ce travail de thèse était de rechercher un modèle microscopique minimal afin de réconcilier les approches basées sur les calculs *ab initio* et les approches modèles. Dans un premier temps, il a été montré que l'approche de type champ moyen – RKKY souvent utilisée n'est pas appropriée pour décrire de façon générale les propriétés magnétiques des systèmes dilués. L'approche la plus communément utilisée est en effet basée

sur la théorie souvent nommée « champ moyen–Zener ». Dans celle-ci, le couplage local entre les spins des porteurs itinérants et les spins localisés des impuretés magnétiques est traité de façon perturbative et conduit à des intégrales d'échanges effectives de type RKKY. Cette théorie a d'abord été utilisée dans le cas des semiconducteurs magnétiques II-VI dopés p, puis son utilisation s'est vue étendue à l'ensemble des semi-conducteurs magnétiques de type p et en particulier au cas des III-V. Le succès apparent de ces théories « champ moyen – RKKY » était le fruit du concours de plusieurs approximations. En particulier, les fluctuations thermiques sont traitées en champ moyen standard et les effets du désordre sont négligés dans l'approximation du cristal virtuel. Une étude basée sur un traitement plus fiable du Hamiltonien effectif de Heisenberg RKKY, dans le cadre de la théorie RPA locale auto-cohérente (SC-LRPA), a permis de démontrer :

- L'importance du désordre et d'un traitement précis des fluctuations thermiques et transverses.
- L'approche « champ moyen–VCA » surestime largement les températures de Curie ainsi que l'étendue de la zone de stabilité du ferromagnétisme.
- La queue asymptotique des échanges RKKY (même en présence d'atténuation exponentielle forte) déstabilise le ferromagnétisme sur une large étendue de l'espace des paramètres du modèle. En particulier, la phase ferromagnétique existe sur une gamme trop étroite de densité de porteurs. Ce qui s'avère incompatible avec les observations expérimentales.

Cette étude a clairement démontré qu'un modèle basé sur des échanges RKKY standard entre impuretés magnétiques localisées est inapproprié pour décrire les propriétés magnétiques des systèmes dilués en général. Cette conclusion est d'ailleurs en accord avec la nature des échanges issus des calculs *ab initio* pour le « prototype » (Ga,Mn)As. En effet, les calculs *ab initio* ont montré que les couplages effectifs dans des échantillons $Ga_{1-x}Mn_xAs$ dilués et sans défauts de compensation sont plutôt à courte portée et essentiellement ferromagnétiques.

Dans le cadre de l'étude du modèle « V- J_{pd} » à une bande, nous avons montré l'importance du potentiel local V lié à la charge pouvant apparaître lors de la substitution d'un ion du réseau hôte par un ion magnétique. Le formalisme utilisé dans cette étude est basé sur les fonctions de Green à température finie et le désordre (positions aléatoires des impuretés) est traité exactement. Notre approche se décompose en deux étapes. Dans un premier

temps, pour chaque configuration de désordre, les propriétés électroniques et les échanges magnétiques entre impuretés sont calculés par diagonalisation exacte. Soulignons que le Hamiltonien « $V-J_{pd}$ » est traité de façon non perturbative. Les effets de taille finie ainsi que l'importance de l'échantillonnage statistique sont contrôlés de façon systématique. Dans la deuxième étape, le Hamiltonien de Heisenberg effectif construit à partir des échanges magnétiques entre impuretés est traité dans le cadre de la SC-LRPA. Rappelons, que dans cette théorie le désordre est traité de façon exacte et les fluctuations thermiques et transverses de façon précises. A part dans la limite perturbative, les échanges magnétiques que nous avons obtenus n'ont en général pas le caractère RKKY. Ils sont plutôt à relativement courte distance et nous avons établi qu'il existe une région de l'espace des paramètres du modèle dans laquelle les échanges sont essentiellement ferromagnétiques. L'étendue de la zone de stabilité du ferromagnétisme est alors plus large que dans le cas du modèle RKKY. Cette particularité est due à l'apparition d'une bande résonante dans la densité d'état des porteurs (bande d'impuretés préformée). Ainsi, nous avons pu montrer que le potentiel V apparait comme l'ingrédient principal pour établir une distinction entre différents types de systèmes dilués. Par exemple, en fonction de ce potentiel local, on peut passer continûment des matériaux dilués II-VI aux III-V. Ces matériaux ne peuvent être distingués par leurs valeurs similaires du couplage local J_{pd} . Par ailleurs, contrairement aux idées répandues issues des approches MF-VCA, les températures critiques n'augmentent pas de façon monotone ni avec la densité de porteurs, ni avec le couplage J_{pd} . Ce dernier contrôle essentiellement l'étendue de la zone de stabilité du ferromagnétisme (voir figures III.14 et III.15). La situation optimale pour la température critique est obtenue dans le cas d'une bande d'impuretés presque bien définie mais pas encore séparée du haut de la bande de valence. Cette situation est proche de la figure III.3.b et rappelle la densité d'états calculée *ab initio* pour (Ga,Mn)As (visible sur la figure III.18). Le composé (Ga,Mn)As apparait donc dans notre étude comme proche de la situation optimale pour la recherche de matériaux dilués à haute température critique.

Par ailleurs, nous avons établi le diagramme de phase (V, γ) pour une concentration $x = 5\%$ et un couplage $J_{pd}/t = 4.3$. En effet, en calculant les taux de participation inverse (IPR) en fonction de la taille des systèmes nous avons pu évaluer les longueurs de localisation pour différents remplissages et valeurs du potentiel local V . Ce diagramme de phase permet de comprendre comment une variation de la densité de porteurs d'un échantillon à l'autre (dû à la présence de certains défauts de compensation par exemple) peut le conduire dans la région soit « métallique » soit « isolante » du diagramme de phase.

Notre étude a également permis de montrer que l'approche MF-VCA ne permet pas de calculer le splitting Zeeman de façon convenable à part dans la

limite perturbative ($|V| \rightarrow 0$). Par conséquent l'extraction du couplage local J_{pd} à partir de l'approximation MF-VCA de ce splitting conduit à des résultats essentiellement faux. Une façon fiable d'obtenir J_{pd} utilise des calculs de type « cluster interaction » sur le modèle complet d'Anderson (Equ. III.20).

Enfin, nous avons comparé notre approche modèle en deux étapes aux calculs Monté Carlo « complet » du modèle « V- J_{pd} » dilué. Nous avons mis en évidence plusieurs désaccords entre les deux approches. En particulier, les températures critiques issues des calculs Monté Carlo « complets » sont beaucoup plus élevées que dans l'approche en deux étapes. Par ailleurs, les limites de couplage faible (limite perturbative) et fort (limite de double échange) ne sont pas reproduites par les simulations Monté Carlo. Ces désaccords ont pour origine des insuffisances numériques sévères de l'approche basée sur les calculs Monté Carlo :

- les effets de taille finie sont très importants,
- l'échantillonnage statistique est insuffisant
- la façon d'extraire les températures critiques est trop approximative.

L'étude des systèmes dilués nécessite en effet un contrôle systématique des effets de taille finie ainsi que de l'importance de l'échantillonnage statistique. De plus la façon de calculer les températures critiques doit être suffisamment précise. Dans le cas de la théorie SC-LRPA, le problème de l'extraction des températures de Curie ne se pose pas puisque elles sont données par une équation semi-analytique à résoudre de façon auto cohérente.

Le formalisme et l'approche que nous avons utilisés ont un caractère général et le modèle minimal « V- J_{pd} » s'est avéré très riche. En effet, ce dernier permet de bénéficier d'une vision unifiée de l'ensemble des semiconducteurs magnétiques dilués dans la phase métallique ou isolante. Par ailleurs, les limites perturbative ou à l'opposé de couplage fort sont naturellement incluses dans le modèle « V- J_{pd} ». Les effets de diffusion multiple des fonctions d'onde des porteurs itinérants sur le potentiel des impuretés magnétiques sont pris en compte par le modèle. La physique liée à la percolation est également naturellement incluse. Ce modèle minimal permet de combler le fossé séparant les approches modèles trop simplistes des approches basées sur les calculs *ab initio* qui rendent parfois obscure la physique sous jacente. Le travail effectué dans le cadre de cette thèse doit être poursuivi de façon à compléter l'apport du modèle « V- J_{pd} ». Que reste-t-il à faire ? Un travail en cours a pour objectif le calcul des excitations magnétiques pour le modèle « V- J_{pd} » afin de le comparer au spectre qui avait été calculé dans (Ga,Mn)As avec les intégrales d'échanges calculées *ab initio* [G.Bouzerar07(c)] (voir chapitre IV). La suite du diagramme de phase (V , γ) est également à l'étude pour différentes concentrations d'impuretés

magnétiques et pour diverses valeurs des couplages J_{pd} . Des calculs préliminaires de la conductivité optique dans le cadre du formalisme de Kubo semblent confirmer le diagramme de phase déjà obtenu. Une étude complète des propriétés de transport est en cours et permettra des comparaisons plus exhaustives avec les données expérimentales. Comme nous l'avons déjà évoqué, il serait intéressant de pouvoir comparer plus quantitativement les températures critiques calculées et les données expérimentales pour divers semiconducteurs magnétiques dilués. Pour ce faire, il est également prévu une étude du modèle « $V-J_{pd}$ » étendu à plusieurs bandes en utilisant le réseau cristallographique des semiconducteurs considérés. Dans cette optique, les termes de sauts inter et intra bandes pourront être estimés à partir des données de structures de bandes réalistes. Il est également envisagé d'inclure les effets du couplage spin-orbite pour calculer en particulier les aimantations en fonction de la température et comprendre dans le cadre d'un modèle simple l'anisotropie des profils d'aimantation dans des systèmes comme (Ga,Mn)As. Enfin, parmi les champs restant à explorer, l'étude des systèmes dilués présentant des inhomogénéités peut être envisagée dans le cadre de l'approche en deux étapes que nous avons développée dans cette thèse. En effet, le désordre est traité de façon exacte et permet une étude précise des différents types de corrélations dans le désordre. Des calculs préliminaires permettent d'entrevoir des perspectives encourageantes pour explorer cette physique des inhomogénéités.

Annexes

Annexe A

Température de Curie dans l'approximation du champ moléculaire et dans l'approximation du cristal virtuel

On décrit l'interaction entre les spins localisés \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j , situés respectivement aux sites \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j d'un réseau hôte, par le Hamiltonien de Heisenberg effectif

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{A.1})$$

Supposant que l'état fondamental du système est ferromagnétique saturé et choisissant l'axe Oz comme axe de quantification, le Hamiltonien effectif devient dans l'approximation du champ moléculaire (ou « mean field » MF)

$$H_{eff}^{MF} = - \sum_i h_i^{MF} S_i^z \quad (\text{A.2})$$

où on définit le champ effectif local dans l'approximation du champ moléculaire :

$$h_i^{MF} = \sum_{\substack{j \in \{\text{impuretés}\} \\ j \neq i}} J_{ij} \langle S_j^z \rangle \quad (\text{A.3})$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des sites comportant une impureté et où la moyenne thermique de l'opérateur S_j^z est définie par

$$\langle S_j^z \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H_{eff}^{MF}} S_j^z)}{Z} \quad (\text{A.4})$$

où Z désigne la fonction de partition définie par :

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H_{eff}^{MF}}) \quad (\text{A.5})$$

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA) les sites sont rendus équivalents : la somme sur les impuretés est remplacée par une somme sur tout le réseau pondérée par le taux d'impuretés. On obtient alors un milieu

effectif permettant de retrouver l'invariance par translation du réseau hôte. Sur chaque site du cristal virtuel le champ effectif local s'écrit :

$$h_i^{MF-VCA} = x \left(\sum_{j \neq i}^{j \in \text{Réseau}} J_{ij} \right) \langle\langle S^z \rangle\rangle \quad (\text{A.6})$$

où $\langle\langle S^z \rangle\rangle$ désigne les moyennes thermique et sur le désordre

$$\langle\langle S^z \rangle\rangle = \frac{1}{N_{imp}} \sum_{i}^{\{\text{impuretés}\}} \langle S_i^z \rangle \quad (\text{A.7})$$

Notons cette fois que dans la formule (A.6) la somme porte sur tous les sites du réseau hôte. Un calcul simple de la fonction de partition permet d'écrire l'aimantation moyenne sous la forme

$$\langle\langle S^z \rangle\rangle = S B_S(\beta S h_i^{MF-VCA}) \quad (\text{A.8})$$

où B_S désigne la fonction de Brillouin d'indice S :

$$B_S(\alpha) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}\alpha\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{\alpha}{2S}\right) \quad (\text{A.9})$$

Lorsque la température du système s'approche de la température de Curie T_C , l'aimantation tend vers 0 et en remarquant que le comportement proche de 0 de la fonction de Brillouin est

$$B_S(\alpha \rightarrow 0) \approx \frac{S+1}{3S} \alpha \quad (\text{A.10})$$

On obtient l'expression de la température de Curie dans l'approximation MF-VCA:

$$k_B T_C^{MF-VCA} = x \frac{S(S+1)}{3} \left(\sum_{j \neq i}^{j \in \text{Réseau}} J_{ij} \right) \quad (\text{A.11})$$

Annexe B

La théorie RPA locale auto-cohérente pour les systèmes désordonnés

B.1. Description de l'approche SC-LRPA : calcul des températures de Curie dans les systèmes désordonnés

On considère un ensemble de spins localisés \mathbf{S}_i , distribués aléatoirement aux sites \mathbf{r}_i d'un réseau hôte. On décrit l'interaction effective entre ces spins par le Hamiltonien de Heisenberg:

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{B.1})$$

et on définit la fonction de Green retardée

$$G_{ij}^{+-}(t) = \langle\langle S_i^+, S_j^- \rangle\rangle = -i\theta(t) \langle\langle [S_i^+(t); S_j^-(0)] \rangle\rangle \quad (\text{B.2})$$

où $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = \hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{O}_2\hat{O}_1$ désigne le commutateur de deux opérateurs \hat{O}_1 et \hat{O}_2 et la valeur moyenne d'un opérateur \hat{O} est définie par :

$$\langle\langle \hat{O} \rangle\rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} \hat{O})}{\text{Tr}(e^{-\beta H})} \quad (\text{B.3})$$

La transformée de Fourier de la fonction de Green (B.2) est définie par :

$$G_{ij}^{+-}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ij}^{+-}(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{B.4})$$

L'équation du mouvement exacte associée à la fonction de Green (B.4) s'écrit

$$\omega G_{ij}^{+-}(\omega) = 2 \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} + \langle\langle [S_i^+, H], S_j^- \rangle\rangle \quad (\text{B.5})$$

Le commutateur qui apparaît dans le terme de droite se développe selon :

$$[S_i^+, H] = -\sum_l J_{il} S_i^z S_l^+ + \sum_l J_{il} S_i^+ S_l^z \quad (\text{B.6})$$

Le terme (B.6) introduit des fonctions de Green d'ordre supérieur du type

$$\langle\langle S_i^+ S_l^z, S_j^- \rangle\rangle \quad (\text{B.7})$$

Une façon de simplifier l'équation du mouvement revient à se placer dans l'approximation RPA (*random phase approximation*) qui consiste à négliger les corrélations entre S_i^z et S_j^+ sur des sites différents ($i \neq j$) et suivant Bogoliubov et Tyablicov [Bogoliubov59], on remplace l'opérateur S_i^z par sa moyenne thermique dans les fonctions de Green d'ordre supérieur (B.7) :

$$\langle\langle S_i^+ S_l^z, S_j^- \rangle\rangle \sim \langle S_l^z \rangle \langle\langle S_i^+, S_j^- \rangle\rangle \quad (\text{B.8})$$

notons que dans les matériaux désordonnés les aimantations moyennes locales $m_i(T) = \langle S_i^z \rangle$ sont à déterminer de façon auto-cohérente à chaque température et pour chaque configuration de désordre. L'approximation RPA locale auto-cohérente (SC-LRPA) [G.Bouzerar05] généralise aux systèmes désordonnés l'approximation RPA utilisé dans le cas des systèmes ordonnés. Dans cette approche, l'équation du mouvement (B.5) devient :

$$(\omega - h_i^{eff}) G_{ij}^{+-}(\omega) = 2 \langle S_i^z \rangle \delta_{ij} - \langle S_i^z \rangle \sum_l J_{il} G_{lj}^{+-}(\omega) \quad (\text{B.9})$$

où h_i^{eff} représente le champ effectif local au site i défini par :

$$h_i^{eff} = \sum_l J_{il} \langle S_l^z \rangle \quad (\text{B.10})$$

On peut réécrire l'équation précédente sous une forme matricielle plus concise :

$$(\omega \hat{I} - \hat{H}^{eff}) \hat{G} = \hat{D} \quad (\text{B.11})$$

où les matrices \widehat{H}^{eff} et \widehat{D} d'ordre $N_{\text{imp}} \times N_{\text{imp}}$ (où N_{imp} désigne le nombre d'impuretés distribuées sur le réseau hôte) sont respectivement définies par

$$\left(\widehat{H}^{\text{eff}}\right)_{ij} = -\langle S_i^z \rangle J_{ij} + \delta_{ij} \sum_l \langle S_l^z \rangle J_{il} \quad (\text{B.12})$$

$$\left(\widehat{D}\right)_{ij} = 2\langle S_i^z \rangle \delta_{ij} \quad (\text{B.13})$$

On remarquera que la matrice \widehat{H}^{eff} est réelle mais non symétrique. Cependant cette matrice dite bi-orthogonale possède bien un spectre réel. On note $\{\omega_\alpha\}$ l'ensemble des N_{imp} valeurs propres de cette matrice. La bi-orthogonalité entraîne l'existence de deux familles de vecteurs propres dits droits (notés $|\Psi_\alpha^R\rangle$) et gauches (notés $|\Psi_\alpha^L\rangle$) vérifiant les relations :

$$\begin{aligned} \widehat{H}^{\text{eff}} |\Psi_\alpha^R\rangle &= \omega_\alpha |\Psi_\alpha^R\rangle \\ {}^t \widehat{H}^{\text{eff}} |\Psi_\alpha^L\rangle &= \omega_\alpha |\Psi_\alpha^L\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

et

$$\langle \Psi_\beta^L | \Psi_\alpha^R \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{B.15})$$

La relation (B.15) indique que deux vecteurs associés à une valeur propre identique ne sont pas orthogonaux.

A ce stade on peut vérifier un point essentiel concernant la prise en compte par la méthode décrite ici du théorème de Goldstone [goldstone61]. Ce théorème indique qu'une brisure spontanée de symétrie continue s'accompagne de l'apparition d'excitations de basse énergie, les modes de Goldstone. Le caractère continu de la symétrie brisée est essentiel. Soulignons que ce théorème est très général et s'applique dans de nombreux domaines de la physique (vibrations atomiques dans les solides ou les fluides, physique des particules ...). Dans le cas du Hamiltonien de Heisenberg la brisure de symétrie concerne l'invariance par rotation des spins. Les excitations accompagnant cette brisure spontanée de symétrie sont connues sous le nom de magnons. Dans le cas d'un état fondamental ferromagnétique les énergies des excitations dans la limite des grandes longueurs d'ondes ($q \rightarrow 0$) sont quadratiques:

$$\omega(q) \sim D_F q^2 \quad (\text{B.16})$$

tandis que dans le cas antiferromagnétique elles sont linéaires en q :

$$\omega(q) \sim D_{AF} q \quad (\text{B.17})$$

Soulignons que ces résultats très généraux sont valides à la fois pour des spins quantiques ou classiques dans les systèmes ordonnés, désordonnés ou dilués. Les coefficients D_{AF} et D_F (appelé raideur ou *stiffness*) est mesuré dans des expériences de diffusion inélastiques de neutrons ou par des mesures de résonance ferromagnétique.

On peut vérifier facilement que le théorème de Goldstone est bien pris en compte dans l'approche SC-LRPA puisqu'on peut vérifier que

$$\sum_j \left(\widehat{H}^{eff} \right)_{ij} = 0 \quad (\text{B.18})$$

et par conséquent le mode nul est bien valeur propre de la matrice \widehat{H}^{eff} . En réécrivant l'équation (B.11) à l'aide des vecteurs propres droits et gauches la fonction de Green retardée prend la forme :

$$G_{ij}^{+-}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{2 \langle S_i^z \rangle \delta_{ij}}{\omega - \omega_{\alpha} + i\epsilon} \langle i | \Psi_{\alpha}^R \rangle \langle \Psi_{\alpha}^L | j \rangle \quad (\text{B.19})$$

Dans les systèmes ordonnés, l'extension aux spins $S > 1/2$ de l'approximation RPA a d'abord été obtenue par Tahir-Kheli et Ter-Haar [Tahir-Kheli62] puis simplifiée et étendue par Callen [Callen63]. Dans le cas des systèmes désordonnés, l'expression des aimantations locales $\langle S_i^z \rangle$ entrant dans la fonction de Green retardée prend la forme

$$\langle S_i^z \rangle = \frac{(S - \Phi_i)(1 + \Phi_i)^{2S+1} + (S + 1 + \Phi_i)\Phi_i^{2S+1}}{(1 + \Phi_i)^{2S+1} - \Phi_i^{2S+1}} \quad (\text{B.20})$$

Dans cette expression, la fonction locale Φ_i est liée à la densité d'état locale de magnons $\rho_i(\omega)$ par :

$$\Phi_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho_i(\omega)}{\exp(\beta\omega) - 1} d\omega \quad (\text{B.21})$$

où $\rho_i(\omega)$ est donnée par :

$$\rho_i(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\langle S_i^z \rangle} \text{Im}(G_{ii}(\omega)) \quad (\text{B.22})$$

L'ensemble des équations (B.11), (B.19), (B.20) et (B.21) permet de fermer le système d'équations définissant la RPA locale auto-cohérente. Lorsque la température du système s'approche de la température de Curie T_C , les aimantations locales $\langle S_i^z \rangle$ tendent vers 0 et simultanément, les densités locales de magnons divergent. L'équation (B.20) permet alors d'obtenir

$$\langle S_i^z \rangle \approx \frac{1}{3} S(S+1) \Phi_i^{-1} \quad (\text{B.23})$$

Puis en introduisant l'aimantation moyenne du système

$$m = \langle \langle S^z \rangle \rangle = \frac{1}{N_{imp}} \sum_i \langle S_i^z \rangle \quad (\text{B.24})$$

et en définissant les variables réduites

$$E = \frac{\omega}{m} \quad (\text{B.25})$$

$$\lambda_i = \lim_{T \rightarrow T_C} \frac{\langle S_i^z \rangle}{m} \quad (\text{B.26})$$

le nombre effectif de bosons Φ_i au site i prend la forme :

$$\Phi_i = \frac{T_C}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A_{ii}(E)}{E} dE \quad (\text{B.27})$$

où la densité locale de magnons $A_{ii}(E)$ s'écrit :

$$A_{ii}(E) = -\frac{1}{2\pi} \text{Im} \left(\frac{G_{ii}(E)}{\lambda_i} \right) \quad (\text{B.28})$$

Les équations (B.23) et (B.27) conduisent à l'expression analytique suivante pour T_C :

$$k_B T_C^{\text{SC-LRPA}} = \frac{1}{3N_{\text{imp}}} S(S+1) \sum_i \frac{1}{F_i} \quad (\text{B.29})$$

Dans laquelle le paramètre local F_i vaut :

$$F_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A_{ii}(E)}{E} dE \quad (\text{B.30})$$

Notons que l'on peut mettre le paramètre F_i sous une forme plus explicite en introduisant les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice \hat{H}^{eff} :

$$F_i = \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle i | \Psi_\alpha^R \rangle \langle \Psi_\alpha^L | i \rangle}{\xi_\alpha} \quad (\text{B.31})$$

où les grandeurs $\xi_\alpha = \frac{\omega_\alpha}{\langle\langle S^Z \rangle\rangle}$ sont les valeurs propres réduites.

Remarquons que le mode de Goldstone n'intervient pas dans l'expression (B.31). Cette précaution est essentielle pour les systèmes de tailles finies afin d'éviter la divergence des F_i qui conduirait dans tous les cas à une température critique nulle. Il faut insister sur le fait que cette divergence est bien due à des effets de taille finie puisque le comportement asymptotique de la contribution du mode de Goldstone varie en $\frac{1}{N_{\text{imp}}}$. Dans la limite thermodynamique, le poids de ce pôle dans le calcul de T_C est donc nul, ce qui légitime le fait de le négliger dans les systèmes de taille finie.

On a donc détaillé les étapes importantes permettant d'obtenir les températures de Curie dans les systèmes désordonnés. Le formalisme développé ici généralise aux systèmes désordonnés l'approche RPA utilisé avec succès dans les systèmes ordonnés. Il apparait important de préciser ici que le formalisme de la SC-LRPA est général et qu'il permet de calculer la fonction de Green complète du système et donc aussi d'accéder à l'aimantation, aux excitations magnétiques, ... Comme nous l'avons déjà dit, les températures de Curie obtenues par cette approche ont été comparées avec succès aux températures critiques calculées par des méthodes Monté Carlo

(supposées exactes) pour des matériaux aussi divers que les manganites ou les semiconducteurs magnétiques dilués par exemple. Concernant les méthodes Monté Carlo, il est important de souligner qu'elles sont très gourmandes en temps de calcul CPU, et que la demande en mémoire devient vite très grande même pour des tailles de systèmes relativement modestes. L'approche SC-LRPA s'avère être donc un outil très puissant puisqu'elle est environ trois ordres de grandeurs plus rapides que les calculs Monté Carlo et qu'elle permet d'explorer, à quantité de mémoire identique, des tailles de système bien plus élevées.

B.2. Retour sur les systèmes ordonnés : températures critiques et théorème de Mermin-Wagner

B.2.1. Comparaison des T_C en dans les approches MF et RPA

Revenons quelques instants au cas d'un système ferromagnétique ordonné de spins $S = 1/2$. Dans le cas ordonné, l'approche SC-LRPA se ramène évidemment à la RPA habituelle. Puisque le système est invariant par translation, l'approche RPA pour les systèmes ordonnés conduit en dimension $d = 3$ à l'expression suivante pour T_C :

$$\beta_C^{RPA} = \frac{1}{k_B T_C^{RPA}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \frac{d^3 \mathbf{q}}{[\tilde{J}(0) - \tilde{J}(\mathbf{q})]} = \frac{2}{\tilde{J}(0)} F^{-1} \quad (\text{B.32})$$

avec

$$\tilde{J}(\mathbf{q}) = \sum_r J(\vec{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.33})$$

et où F^{-1} est défini par la moyenne sur la première zone de Brillouin :

$$F^{-1} = \left\langle \frac{1}{1 - \gamma_q} \right\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} I_d \quad (\text{B.34})$$

avec la définition suivante de la fonction γ_q :

$$\gamma_q = \frac{\tilde{J}(\mathbf{q})}{\tilde{J}(0)} \quad (\text{B.35.a})$$

et où on a posé :

$$I_d = \int \frac{d^d \mathbf{q}}{1 - \gamma_q} \quad (\text{B.35.b})$$

Dans le cas simple où on suppose que les échanges sont limités aux premiers voisins, on peut montrer que l'approximation du champ moléculaire ou champ moyen (MF) qui consiste à négliger les termes non diagonaux intervenant dans l'équation du mouvement associée à la fonction de Green (B.4) conduit à l'expression simplifiée suivante pour T_C :

$$\beta_C^{\text{MF}} = \frac{1}{k_B T_C^{\text{MF}}} = \frac{2}{\tilde{J}(0)} = \frac{1}{F^{-1}} \beta_C^{\text{RPA}} \quad (\text{B.36})$$

Or γ_q vérifie :

$$0 \leq \gamma_q = \frac{\tilde{J}(\mathbf{q})}{\tilde{J}(0)} \leq 1 \quad (\text{B.37})$$

Ce qui entraîne :

$$\left\langle \frac{1}{1 - \gamma_q} \right\rangle \geq 1 \quad (\text{B.38})$$

Et par suite :

$$T_C^{\text{RPA}} \leq T_C^{\text{MF}} \quad (\text{B.39})$$

Pour un système ordonné, les températures de Curie calculées dans l'approximation MF sont plus grandes que celles obtenues dans l'approximation RPA.

B.2.2. théorème de Mermin-Wagner et les approches MF et RPA

Un point plus fondamental apparaît dans la formulation des températures de Curie des approches MF et RPA. En effet, ces approximations prédisent deux comportements différents des températures critiques. Dans le cas simplifié où on se limite à des couplages uniquement entre paire plus proche

voisin, on met en évidence que contrairement à l'approximation RPA, l'approximation champ moyen viole le Théorème de Mermin-Wagner³ [Mermin66, Hohenberg67]. En effet, dans la limite des grandes longueurs d'onde, l'intégrale (B.35b) diverge en $1/q_C$ en dimension $d = 1$ et en $\ln(q_C)$ en dimension $d = 2$. Autrement dit en dimension $d = 1$ et $d = 2$ et en absence d'anisotropie $T_C^{\text{RPA}} = 0$, tandis que l'approche champ moyen donne une température critique finie non nulle.

³ *Théorème de Mermin-Wagner*

En dimension $d < 3$ et à température finie, un réseau infini de spins localisés ne peut pas présenter d'ordre à longue distance si les interactions d'échanges effectifs entre les spins sont isotropes et à courte portée.

Annexe C

Phase cantée pour le modèle de double échange unidimensionnel

On considère le Hamiltonien décrivant le double échange

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i + \sum_{\langle i,j \rangle} J_{AF} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{C.1})$$

Dans le premier terme, les intégrales de sauts pour les porteurs sont limités aux sites plus proche voisins ($t_{ij}=t$ si i et j sont des sites premiers voisins et 0 sinon). J_H est le couplage de Hund entre les porteurs itinérants \mathbf{s}_i et les spins \mathbf{S}_i localisés. Les spins localisés sont supposés assez grands pour être traités classiquement. Le troisième terme décrit le super-échange direct entre les spins localisés respectivement sur les sites i et j . On se place dans le cadre de cette annexe dans la limite des grands couplages de Hund $J_H \rightarrow \infty$. Dans cette limite on introduit les opérateurs de fermions sans spins. Ce qui revient à choisir un axe local de quantification des spins pour chaque électron de telle sorte que son spin soit parallèle à celui du spin localisé au même site [Anderson55]. Dans cette transformation, le Hamiltonien (C.1) devient :

$$H^{DE} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle}{2S^2}} c_i^\dagger c_j + hc + J_{AF} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (\text{C.2})$$

On recherche une solution pour laquelle les spins localisés sont inclinés d'un angle $\pm\theta$ par rapport à la phase complètement alignée et dont la texture de spin est représentée sur la figure C.1. On minimise maintenant la valeur moyenne de l'énergie totale par site associée à ce système :

$$\frac{E(\theta)}{N} = -2t \sum_{\langle i,j \rangle} \sqrt{\frac{1 + \cos(2\theta)}{2}} \alpha_{ij} + J_{AF} \cos(2\theta) \quad (\text{C.3})$$

où on a posé :

$$\alpha_{ij} = \langle c_i^\dagger c_j \rangle \quad (\text{C.4})$$

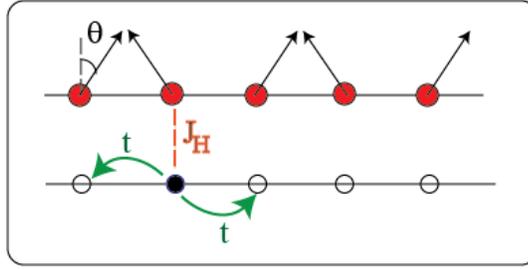


Figure C.1 – Sur la ligne supérieure : spins localisés sur le réseau unidimensionnel et inclinés d'un angle $\pm\theta$. Sur la ligne inférieure on a représenté de manière schématique un électron pouvant passer sur un site premier voisin.

On trouve les deux solutions triviales $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ correspondant aux spins complètement alignés et une phase « cantée » :

$$|\cos(\theta)| = \frac{t\alpha_{ij}}{2J_{AF}} \quad (\text{C.5})$$

à partir d'une valeur de J_{AF} supérieure à une valeur critique :

$$J_{AF}^C = \frac{t\alpha_{ij}}{2} \quad (\text{C.6})$$

Cette valeur critique dépend du remplissage n :

$$n = \frac{k_F}{\pi} \quad (\text{C.7})$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi. En calculant l'énergie cinétique totale par site pour ce système unidimensionnel, il vient :

$$\frac{E_K}{N} = -2t \langle c_i^\dagger c_j \rangle = \frac{-2t}{\pi} \sin(k_F) \quad (\text{C.8})$$

En utilisant (C.8) et (C.4), on obtient :

$$\alpha_{ij} = \frac{\sin(k_F)}{\pi} = \frac{\sin(n\pi)}{\pi} \quad (\text{C.9})$$

Et en utilisant (C.6), il vient :

$$J_{AF}^C = \frac{t}{2\pi} \sin(n\pi) \quad (\text{C.10})$$

Le diagramme de phase de ce modèle double échange unidimensionnel est schématisé sur la figure C.2 :

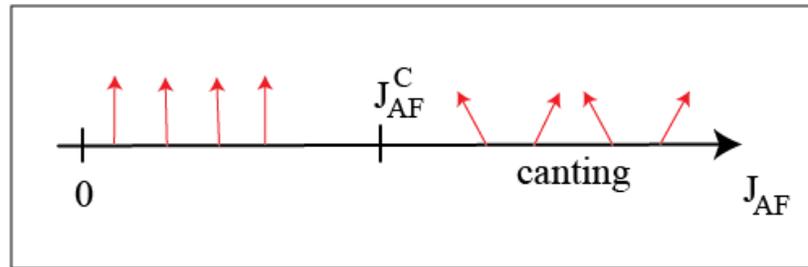


Figure C.2 – Diagramme de phase schématisé : au dessus d'une valeur critique (dépendant du remplissage) du couplage de super-échange direct, le système est dans une phase ferromagnétique « cantée ».

Bibliographie

- [Abolfath01] M. Abolfath, T. Jungwirth, J. Brum, and A. H. MacDonald *Phys. Rev. B* **63**, 054418 (2001)
- [Akai98] H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **81** 3002 (1998).
- [Alexander64] S. Alexander and P. W. Anderson *Phys. Rev.*, **133**, A1594 (1964)
- [Alvarez02] G. Alvarez, M. Mayr, E. Dagotto *Phys. Rev. Lett.* **89**, 277202 (2002)
- [Anderson55] P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev. B*, **100**, 675 (1955)
- [Anderson61] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41(1961)
- [Ando96] K. Ando and A. Twardowski, in *Proceedings of the 23rd International Conference Physics of Semiconductors, Berlin* (World Scientific, Singapore), p. 285. (1996)
- [Anisimov00] V. Anisimov, in *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations* CRC edition (2000)
- [Argyriou96] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, S. D. Bader *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3826 (1996)
- [Baeriswyl95] D. Baeriswyl, D. K. Campbell, J. M.P. Carmelo, F. Guinea, E. Louis, *The Hubbard Model: Its Physics and its Mathematical Physics* (NATO Science Series: B), Springer (1995)
- [Baibich88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P.Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [Baxter02] Baxter et al. *Phys. Rev. B* **65**, 212407 (2002)
- [Berger70] L. Berger, *Phys. Rev. B* **2**, 4559 (1970)
- [Bergqvist03] L. Bergqvist, P. A. Korzhavyi, B. Sanyal, S. Mirbt, I. A. Abrikosov, L. Nordström, E. A. Smirnova, P. Mohn, P. Svedlindh, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **67**, 205201 (2003)
- [Bergqvist04] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 137202 (2004)
- [Bergqvist05] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovský, V. Drchal, A. Bergman, L. Nordström, and I. Turek, *Phys. Rev. B* **72**, 195210 (2005)

- [Bhattacharjee83] Bhattacharjee, A. K., G. Fishman, and B. Coqblin, *Physica B & C* **117-118**, 449 (1983)
- [Bhattacharjee00] A.K. Bhattacharjee and C. Benoit à la Guillaume, *Solid State Commun.* **113**, 17 (2000)
- [Binasch89] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989)
- [Binder02] K. Binder, D.W. Heermann, in *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer (2002)
- [Blackman71] J. A. Blackman, D. M. Esterling, and N. F. Berk *Phys. Rev. B* **4**, 2412 (1971)
- [Blinowski02] J. Blinowski, P. Kacman, T. Dietl, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **690**, 109 (2002)
- [Blinowski03] J. Blinowski and P. Kacman, *Phys. Rev. B* **67**, 121204 (2003)
- [Bliss92] D.E. Bliss, W.Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, K.T Chan, and S. Tanigawa, *J. Appl. Phys.* **71**, 1699 (1992)
- [Bloembergen55] N. Bloembergen and T. J. Rowland, *Phys. Rev.* **97**, 1679 (1955)
- [Bogoliubov59] N.N. Bogoliubov and S.V. Tyablicov, *Sov. Phys. Dok.* **4604** (1959)
- [Brey03] L. Brey and G. Gomez-Santos, *Phys. Rev. B* **68**, 115206 (2003)
- [Brown55] H.A. Brown and J.M. Luttinger, *Phys. Rev.* **100**, 685 (1955)
- [Burch06] K. S. Burch, D. B. Shrekenhamer, E. J. Singley, J. Stephens, B. L. Sheu, R. K. Kawakami, P. Schiffer, N. Samarth, D. D. Awschalom, D. N. Basov, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 087208 (2006)
- [Callen63] Callen H. B., *Phys. Rev.*, **130**, 890 (1963)
- [Caroli67] B. Caroli, *J.Phys.Chem. Solids*, **28**, 1427 (1967)
- [Chatterji04] T. Chatterji, in *Colossal Magnetoresistive Manganites* (Kluwer Ac. Pub. 2004)
- [Chen93] K. Chen, A.M. Ferrenberg and D.P. Landau, *Phys. Rev. B* **48**, 3249 (1993)
- [Crépieux01] A. Crépieux and P.Bruno *Phys. Rev. B* **64**, 14416 (2001)
- [Dagotto03] E. Dagotto, in *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer (1999)
- [DasSarma03] S. Das Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski *Phys. Rev. B* **67**, 155201 (2003)
- [Dean70] P. Dean and R.J. Bell, *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 55 (1970)
- [DeGennes60] P.G. de Gennes *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960)
- [DeGennes62] P.G. de Gennes *J. Phys. Radium* **23**, 630 (1962)
- [Dietl94] Dietl, T., in *Handbook of Semiconductors*, edited by S. Mahajan, North-Holland, Amsterdam, Vol. 3B, p. 1251 (1994)
- [Dietl97] T. Dietl, A.Haury and Y.M. d'Aubigne, *Phys. Rev. B* **55**, 3347 (1997)
- [Dietl00] T. Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, J.Cibert and D.Ferrand *Science* **287**, 1019 (2000)
- [Dietl01] T. Dietl, H.Ohno, F.Matsukura *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001)
- [Dietl01b] T. Dietl, Jürgen König, and A. H. MacDonald *Phys. Rev. B* **64**, 241201 (2001)
- [Dietl02] T. Dietl, F. Matsukura, H. Ohno *Phys. Rev. B* **66**, 033203 (2002)
- [Dirac35] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford, Clarendon Press (1935)
- [Dresselhaus55] G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel *Phys. Rev.* **98**, 368 - 384 (1955)
- [Edwards72] J.T. Edwards and D.J. Thouless *J. Phys. C*, **5**, 807 (1972)

- [Endoh97] Y. Endoh and K. Hirota, *J. of Phys Soc. Japan*, **66**, 2264 (1997).
- [Essler05] F. Essler, H. Frahm, F. Göhmann, A. Klümper, V. Korepin, *The One-Dimensional Hubbard Model*, Cambridge University Press (2005)
- [Fazekas99] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism (Series in Modern Condensed Matter Physics, Vol. 5, World Scientific (1999)*
- [Fernandez98] J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, H. Y. Hwang, C. Kloc, and S. W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4012 (1998).
- [Ferrand01] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, S. Koleśnik, T. Dietl, B. Barbara, and D. Dufeu, *Phys. Rev. B*, **63**, p. 085201 (2001)
- [Fiete05] G. Fiete, G. Zarand, B. Janko, P. Redlinski, and C. P. Moca, *Phys. Rev. B* **71**, 115202 (2005)
- [Franceschetti06] A. Franceschetti, S. V. Dudiy, S. V. Barabash, A. Zunger, J. Xu and M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. Lett* **97**, 047202 (2006)
- [Fröhlich40] Fröhlich and Nabarro *Proc. Roy. Soc. A* **375**, 382 (1940)
- [Furdyna88] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, 29 (1988)
- [Filippetti05] A. Filippetti, N. Spaldin, S. Sanvito, *Chemical Physics* **309**, 59 (2005)
- [Larson88] B. E. Larson, K. C. Hass, and H. Ehrenreich *Phys. Rev. B* **37**, 4137 (1988)
- [Gaj79] J.A. Gaj, R. Planel and G. Fishman *solid state comm.* **29**, 435 (1979)
- [Gaj94] J. A. Gaj, W. Grieshaber, C. Bodin-Deshayes, J. Cibert, G. Feuillet, Y. Merle d'Aubigné, A. Wasiela, *Phys. Rev. B* **50**, 5512 (1994)
- [G.Bouzerar03(a)] G. Bouzerar, J. Kudrnovský, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **68**, 205311 (2003)
- [G.Bouzerar03(b)] G. Bouzerar, J. Kudrnovský, L. Bergqvist, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **68**, 081203 (2003)
- [G.Bouzerar05] G. Bouzerar, T. Ziman and J. Kudrnovský *Europhys. Lett.* **69**, 812 (2005)
- [G.Bouzerar05(b)] G. Bouzerar, T. Ziman and J. Kudrnovský *Phys. Rev. B* **72**, 125207 (2005)
- [G.Bouzerar06] G. Bouzerar, T. Ziman *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207602 (2006)
- [G.Bouzerar06(b)] G. Bouzerar, R. Bouzerar, J. Kudrnovský, T. Ziman *Physica Status solidi (a)* **203**, 2989 (2006)
- [G.Bouzerar07] G. Bouzerar, O. Cépas *Phys. Rev. B* **76**, 020401(2007)
- [G.Bouzerar07(b)] G. Bouzerar, R. Bouzerar, O. Cépas *Phys. Rev. B* **76**, 144419 (2007)
- [G.Bouzerar07(c)] G. Bouzerar *EPL* **79** 57007 (2007)
- [G.Bouzerar08] G. Bouzerar, R. Bouzerar, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 229701 (2008)
- [G.Bouzerar(a)] G. Bouzerar *unpublished*
- [G.Bouzerar(b)] G. Bouzerar and J. Kudrnovsky *unpublished.*
- [G.Bouzerar(c)] *G.Bouzerar to be published*
- [Glas04] F. Glas, G. Patriarche, L. Largeau, and A. Lemaître *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086107 (2004)
- [Goldstone61] J. Goldstone *Nuovo Cimento* **19**, 154 (1961)
- [Goennenwein04] S. T. B. Goennenwein, T. A. Wassner, H. Huebl, M. S. Brandt, J. B. Philipp, M. Opel, R. Gross, A. Koeder, W. Schoch, and A. Waag, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227202 (2004).
- [Grandidier00] B. Grandidier, J. P. Nys, C. Delerue, D. Stiévenard, Y. Higo, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4001 (2000)

- [Grün96] M. Grün, A. Haury, J. Cibert and A. Wasiela *J. Appl. Phys.*, **79**, 7386 (1996)
- [Gutzwiller63] M. C. Gutzwiller *Phys. Rev. Lett* **10**, 159 (1963)
- [Haury97] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Rev. Lett.* **79**, p. 511 (1997).
- [Harrison89] W. A. Harrison, in *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Publications (1989)
- [Hayashi01] Hayashi et al, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1691 (2001)
- [Heisenberg28] W. Heisenberg, *Zeits. f. Physik* **49**, 619 (1928)
- [Hennion98] M. Hennion, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998)
- [Hohenberg64] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [Hohenberg67] P. Hohenberg, *Phys Rev.* **158**, 383 (1967)
- [Holm93] C. Holm and W. Janke, *Phys. Lett. A*, **173**, 8 (1993)
- [Hubbard63] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A* **276**, 238 (1963)
- [Jones89] R.O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989)
- [Jungwirth99] Jungwirth, T., W. A. Atkinson, B. H. Lee, and A. H. Mac Donald, *Phys. Rev. B* **59**, 9818 (1999)
- [Jungwirth02] T. Jungwirth, Jürgen König, Jairo Sinova, J. Kučera, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **66**, 012402 (2002)
- [Kanamori63] J. Kanamori *Prog. of Theor. Phys. (Kyoto)* **30**, 275 (1963)
- [Kane56] E.O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 82 (1956)
- [Kane57] E.O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 249 (1957)
- [Kane82] E. O. Kane, in *Band Theory and Transport Properties, Handbook on Semiconductors Vol. 1*, edited by W. Paul North-Holland, Amsterdam (1982)
- [Kaplan99] T. Kaplan, S. Mahanti (Eds.), *Physics of Manganites*, Plenum Press, New York, (1999)
- [Kasuya56] T. Kasuya, *Prog. Theoret. Phys.* **16**, 45 (1956)
- [Katsnelson00] M.I. Katsnelson and A.I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **61**, 8906 (2000).
- [Khmelevskiy04] S.Khmelevskiy et al. *Phys. Rev. B* **70**, 224432 (2004)
- [Kirby04] B. J. Kirby, J. A. Borchers, J. J. Rhyne, S. G. E. te Velthuis, A.Hoffmann, K. V. O'Donovan, T. Wojtowicz, X. Liu, W. L. Lim, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **69**, 081307 (2004).
- [Kohn65] Kohn, W., and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [König00] König, J., H. H. Lin, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev.Lett.* **84**, 5628 (2000)
- [Korzhavyi02] P.A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, E. A. Smirnova, L.Bergqvist, P. Mohn, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Sadowski, E. I. Isaev, Yu. Kh. Vekilov, and O. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 187202 (2002).
- [Kronik02] L. Kronik, M. Jain, and J. R. Chelikowsky *Phys. Rev. B* **66**, 041203 (2002)
- [Kudrnovsky04] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, F. Maca, P. Weinberger, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **69**, 115208 (2004)
- [Kudrnovsky07] J. Kudrnovsky, V. Drchal, G. Bouzerar and R. Bouzerar *Phase Transitions* **80**, 333 (2007).
- [Kudrnovsky(a)] J. Kudrnovsky, private communication
- [Kudrnovsky(b)] J. Kudrnovsky, private communication
- [Kumar06] S. Kumar and P. Majumdar *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016602 (2006)

- [Landau80] L. D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical physics* (Pergamon Press, 1980)
- [Lax55] M.Lax, *Phys. Rev.* **97**, 629 (1955)
- [Lee02] B. Lee *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 393 (2002)
- [Lichtenstein84] A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson and V.A. Gubanov, *J. Phys. F.* **14**, L125 (1984).
- [Lichtenstein87] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
- [Lindgren71] I. Lindgren, *Int. J. Quantum Chem.* **5**, 411 (1971).
- [Linnarsson97] M. Linnarsson, E. Janzén, B. Monemar, M. Kleverman and A. Thilderkvist, *Phys. Rev. B* **55**, 6938 (1997)
- [Luttinger55] J. M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955)
- [Mac96] W. Mac, A. Twardowski, and M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **54**, 5528 (1996).
- [Maca02] F. Maca and J. Masek, *Phys. Rev. B* **65**, 235209 (2002)
- [Mäder95] K.A. Mäder and A. Zunger *Phys. Rev. B* **51**, 10462 (1995)
- [Martin96] M.C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R14 285 (1996).
- [Mahadevan03] P. Mahadevan, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **68**, 075202 (2003)
- [Mahadevan04] P. Mahadevan, A. Zunger, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177201 (2004)
- [Mahanti99] S.D. Mahanti, T. Kaplan, in *Physics of Manganites* (Kluwer Ac. 1999)
- [Matsukura98] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara *Phys. Rev. B*, **57**, 2037 (1998)
- [Mermin66] N. D. Mermin and H. Wagner *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966)
- [Mizokawa97] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **56**, 6669 (1997)
- [Motome05] Y. Motome and N. Furukawa *Phys. Rev. B* **71**, 014446 (2005)
- [Mott49] N.F Mott *Proc. Phys. Soc. London* **62**,416, (1949)
- [Munekata89] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989)
- [Nightingale88] M.P. Nightingale and H.W. J. Blöte, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1562 (1988)
- [Ohno92] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. L. Chang *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2664 (1992)
- [Ohno98] H. Ohno, *Science* **281**, 951(1998)
- [Ohno98b] H. Ohno et al. *Phys. Rev. B* **57**, 2037 (1998)
- [Okabayashi98] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **58**, R4211 (1998)
- [Okabayashi01] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka *Phys. Rev. B* **64**, 125304 (2001)
- [Omiya00] T. Omiya, F. Matsukura, T. Dietl, Y. Ohno, T. Sakon, M. Motokawa, and H. Ohno. *Physica E*, **7**, 976, (2000)
- [Pajda01] M. Pajda, J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, P. Bruno *Phys. Rev. B* **64**, 174402 (2001)
- [Papavassiliou06] G. Papavassiliou, M. Pissas, G. Diamantopoulos, M. Belesi, M. Fardis, D. Stamopoulos, A. G. Kontos, M. Hennion, J. Dolinsek, J.-Ph. Ansermet, and C. Dimitropoulos *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097201 (2006)
- [Pauthenet82(a)] Pauthenet et al., *J. Appl. Phys.* **53**, 2029 (1982)
- [Pauthenet82(b)] Pauthenet et al., *J. Appl. Phys.* **53**, 8187 (1982)
- [Peczak91] P. Peczak, A.M. Ferrenberg and D.P. Landau, *Phys. Rev. B* **43**, 6087 (1991)

- [Popescu06] F. Popescu, Y. Yildirim, G. Alvarez, A. Moreo, E. Dagotto, *Phys. Rev. B* **73**, 075206 (2006)
- [Potashnik01] S. Potashnik, K. Ku, S. Chun, J. Berry, N. Samarth, and P. Schiffer, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1495 (2001)
- [Potashnik02] S. J. Potashnik, K. C. Ku, R. Mahendiran, S. H. Chun, R. F. Wang, N. Samarth, and P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **66**, 012408 (2002).
- [Priour04] D. J. Priour, E. H. Hwang, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117201 (2004)
- [Priour06] D. J. Priour, Jr. and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 127201 (2006)
- [R.Bouzerar06] R. Bouzerar, G. Bouzerar, T. Ziman *Phys. Rev. B* **73**, 024411 (2006)
- [R.Bouzerar06(b)] R. Bouzerar, G. Bouzerar, T. Ziman *cond-mat/0609631*
- [R.Bouzerar07] R. Bouzerar, G. Bouzerar, T. Ziman *EPL* **78**, 67003 (2007)
- [R.Bouzerar08(a)] R. Bouzerar *et al.* to be submitted
- [R.Bouzerar08(b)] R. Bouzerar *et al.* to be submitted
- [R.Bouzerar08(c)] R. Bouzerar *et al.* *arXiv:0902.4722*, submitted to *Phys. Rev.*
- [R.Bouzerar08(d)] R. Bouzerar *et al.* *en préparation*
- [R.Bouzerar08(e)] R. Bouzerar *et al.* *en préparation*
- [Ruderman54] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 - 102 (1954)
- [Rusz06] J. Rusz, L. Bergqvist, J. Kudrnovský and I. Turek *Phys Rev B* **73**, 214412 (2006)
- [Sadowski01] Sadowski *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3271 (2001)
- [Saito03] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata and K. Ando, *Phys. Rev. Letters* **90**, 207202 (2003)
- [Sandratskii02] L. M. Sandratskii and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **66**, 134435 (2002)
- [Sandratskii03] L. M. Sandratskii *Phys. Rev. B* **68**, 224432 (2003)
- [Sandratskii04] L. M. Sandratskii, P. Bruno, and J. Kudrnovský *Phys. Rev. B* **69**, 195203 (2004)
- [Sanvito01] S. Sanvito *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 165206 (2001)
- [Sanvito01b] S. Sanvito *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3493 (2001)
- [Sanvito02] S. Sanvito, G.J. Theurich and N. Hill *J. Supercond.: Incorporating Novel Magnetism* **15** 85-104 (2002)
- [Sarigiannidou06] E. Sarigiannidou, F. Wilhelm, E. Monroy, R. M. Galera, E. Bellet-Amalric, A. Rogalev, J. Goulon, J. Cibert, and H. Mariette, *Phys. Rev. B* **74**, 041306 (2006)
- [Sasaki02] T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto *J. Appl. Phys.* **91**, 7911 (2002)
- [Sato03] K. Sato, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida, *Europhys. Lett.* **61**, 403 (2003)
- [Sato04] K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida *Phys. Rev. B*, **70**, 201202 (2004)
- [Shapira86] Y. Shapira, N. F. Oliveira, D. H. Ridgley, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Phys. Rev. B*, **34**, 4187 (1986)
- [Schilfgaarde01] M. van Schilfgaarde and O. N. Mryasov, *Phys. Rev. B* **63**, 233205 (2001)
- [Shimizu99] Shimizu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 398 (1999)
- [Shirai98] M. Shirai, T. Ogawa, I. Kitagawa and N. Suzuki. *J. Magn. Magn. Mater.* 177-181, p. 1383 (1998)
- [Shirane68] Shirane *et al.*, *J. Appl. Phys.* **39**, 383 (1968)
- [Singley02] E. J. Singley, R. Kawakami, D. D. Awschalom, and D. N. Basov *Phys. Rev. Lett.* **89**, 097203 (2002)
- [Sinova02] J. Sinova *et al.* *Phys. Rev. B* **66**, 041202 (2002)

- [Sinova02b] *J. Sinova (talk), conference LEES 2002*
<http://solidstate.physics.sunysb.edu/lees2002/speakers/sinova/>
- [Slater54] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954)
- [Smit58] J. Smit, *Physica* **24**, 39 (1958)
- [Sonoda02] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori, *J. Cryst. Growth*. **237-239**, 1358 (2002)
- [Soven67] P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967)
- [Story86] T. Story et al., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 777 (1986)
- [Svane90] A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1148 (1990)
- [Szczytko96] J. Szczytko, W. Mac, A. Stachow, A. Twardowski, P. Becla, and J. Tworzydło, *Solid State Comm.*, **99**, (1996)
- [Szczytko99] J. Szczytko, W. Mac, A. Twardowski, F. Matsukura, and H. Ohno. *Phys. Rev. B*, **59**, 12935 (1999)
- [Tahir-Kheli62] R. A. Tahir-Kheli and D. Ter Haar, *Phys. Rev.* **127**, 95 (1962)
- [Timm05] C. Timm and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **71**, 155206 (2005)
- [Timm02] C. Timm, F. Schäfer, and F. von Oppen *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137201 (2002)
- [Tuomisto04] F. Tuomisto, K. Pennanen, K. Saarinen, and J. Sadowski, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055505 (2004)
- [Tyablikov59] S. V. Tyablikov, *Ukr. Mat. Zh.* **11**, 287 (1959)
- [Urushibara95] Urushibara, A. and Moritomo, Y. and Arima, T. and Asamitsu, A. and Kido, G. and Tokura, Y. *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995)
- [Van Esch97] A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A. S. van Steenbergen, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, and G. Borghs, *Phys. Rev. B* **56**, 13103 (1997).
- [Velický68] Velický, B., S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **175**, 747 (1968)
- [vonBarth72] von Barth, U., and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972)
- [Vurgaftman01] I. Vurgaftman and J. R. Meyer *Phys. Rev. B* **64**, 245207 (2001)
- [Wang94] L. W. Wang and A. Zunger, *J. Chem. Phys.* **100**, 2394 (1994)
- [Wang04] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, B. L. Gallagher, N. R. S. Farley, C. T. Foxon, M. Sawicki, P. Boguslawski, and T. Dietl, *J. Appl. Phys.* **95**, 6512 (2004).
- [Wang05] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena and Y. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* **97**, 043904 (2005).
- [Wang07] D. M. Wang, Y. H. Ren, X. Liu, J. K. Furdyna, M. Grimsditch, and R. Merlin *Phys. Rev. B* **75**, 233308 (2007)
- [Wei91] S. H. Wei and A. Zunger *Phys. Rev. B* **43**, 1662 (1991)
- [Weiss07] P. Weiss, *J. de Phys.* **6**, 661 (1907)
- [Wierzbowska04] M. Wierzbowska, D. Sánchez-Portal, S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **70**, 235209 (2004)
- [Wojtowicz 97] T. Wojtowicz, G. Karczewski, J. Kossut, *Thin Solid Films* **306**, 271 (1997).
- [Xu05] J. L. Xu, M. van Schilfhaarde, and G. D. Samolyuk, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 097201 (2005).
- [Yildirim07] Y. Yildirim, G. Alvarez, A. Moreo, Elbio Dagotto *PRL* **99**, 057207 (2007)
- [Yosida57] K. Yosida *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
- [Yu02] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **65**, 201303 (2002)

- [Yu03] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. L. Lim, X. Liu, U. Bindley, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna *Phys. Rev. B* **68**, 041308 (2003)
- [Zener51] C. Zener *Phys. Rev.* **87**, 440 (1951)
- [Zhou04] C. Zhou, M. P. Kennett, X. Wan, M. Berciu, and R. N. Bhatt, *Phys. Rev. B* **69**, 144419 (2004)
- [Zunger80] A. Zunger, J. P. Perdew, and G. L. Oliver, *Solid State Commun.* **34**, 933 (1980);

Résumé

Ce travail de thèse est surtout consacré à l'étude du ferromagnétisme dans les systèmes désordonnés, en particulier les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Le formalisme utilisé, basé sur les fonctions de Green à température finie, est très général pour l'étude du magnétisme et du transport dans ces systèmes. Dans un premier temps, il est montré que l'approche champ moyen – RKKY (MF-RKKY) souvent utilisée n'est pas appropriée pour décrire les propriétés magnétiques des systèmes dilués. Un meilleur traitement du Hamiltonien de Heisenberg RKKY dans le cadre de la théorie RPA locale auto cohérente (SC-LRPA) a permis de montrer en particulier que l'approche MF-RKKY surestime largement les températures critiques ainsi que l'étendue de la zone de stabilité du ferromagnétisme. Dans un second temps on étudie le modèle non perturbatif « $V-J_{pd}$ » par diagonalisation exacte pour chaque configuration de désordre et on calcule explicitement les échanges magnétiques. En dehors de la limite perturbative, ces échanges n'ont pas le caractère RKKY. Ensuite, le Hamiltonien de Heisenberg effectif est traité dans le cadre de la théorie SC-LRPA. Cette approche en 2 étapes montre en particulier (i) l'importance du désordre et des fluctuations thermiques et transverses et (ii) que le potentiel coulombien V joue un rôle crucial pour comprendre l'origine du ferromagnétisme dans les DMS. Ce modèle minimal tient compte de la percolation et des diffusions multiples des porteurs itinérants sur les impuretés et permet d'unifier la description des DMS. Enfin, une étude numérique des effets de taille finie et de l'importance de l'échantillonnage statistique a permis de montrer les insuffisances sévères du traitement Monté Carlo « complet » du modèle dilué « $V-J_{pd}$ ». Ce modèle microscopique permet de combler le fossé entre les approches modèles trop simplistes et celles basées sur les calculs *ab initio*.

Abstract

This thesis is particularly devoted to the study of ferromagnetism in diluted systems, particularly in diluted magnetic semiconductors (DMS). The formalism, based on finite temperature Green functions, is very general to study magnetism and transport in disordered systems. First, it is shown that the often used mean field - RKKY approach (MF-RKKY) is not suitable to describe in a general way the magnetic properties of diluted systems. A better treatment of the Heisenberg RKKY Hamiltonian within self consistent local RPA theory (SC-LRPA) allowed us to show particularly that MF-RKKY approaches largely overestimate both critical temperatures and extent of the ferromagnetism stability region. Thereafter we study the non-perturbative “ $V-J_{pd}$ ” model by exact diagonalization for each disordered configuration and one calculates explicitly the corresponding magnetic exchanges. Apart from the perturbative limit, these exchanges are not of RKKY type. Then the effective Heisenberg Hamiltonian is treated within SC-LRPA. This two step approach shows more precisely (i) the importance of disorder and thermal and transverse fluctuations and (ii) that the Coulomb potential V plays a crucial role to understand the origin of the ferromagnetism in DMS. This minimal model which takes account of the percolation and multiple scattering of the itinerant carriers over the impurities, gives a unified description of DMS's. Lastly, a numerical study of finite size effects and importance of statistical sampling have pointed out severe insufficiencies of the « full » Monte Carlo treatment of the diluted “ $V-J_{pd}$ ” model. This microscopic model fills the gap between oversimplified treatments and approaches based on *ab initio* calculations.

Publications et articles en cours

- **Comment on “Large-Scale Monte Carlo Study of a Realistic Lattice Model for $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ”**
*Georges Bouzerar and Richard Bouzerar, Phys. Rev. Lett. **100**, 229701 (2008)*
- **“Superexchange induced canted ferromagnetism in dilute magnets”**
*Georges Bouzerar, Richard Bouzerar and Olivier C epas, Phys. Rev. B **76**, 144419 (2007)*
- **“Non-perturbative V- J_{pd} model and ferromagnetism in dilute magnets”**
*Richard Bouzerar, Georges Bouzerar, Timothy Ziman, EPL **78** 67003 (2007)*
- **“Ordering effects in diluted magnetic semiconductors”**
*J. Kudrnovsky, V. Drchal, R. Bouzerar and G. Bouzerar Phase Transitions **80**, 333 (2007).*
- **“Comparison between ab-initio and phenomenological modelling of the exchange couplings in diluted magnetic semiconductors: the case of $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ”**
*G. Bouzerar, R. Bouzerar, J. Kudrnovsky, and T. Ziman, Physica Status Solidi (A), Applied Research, vol. **203**, Issue 11, pp.2989-2994 (2006)*
- **“Why RKKY exchange integrals are inappropriate to describe ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors”**
*Richard Bouzerar, Georges Bouzerar and Timothy Ziman, Phys. Rev. B **73**, 024411 (2006)*
- **Comment on "Magnetic Percolation and the Phase Diagram of the disordered RKKY model"**
Richard Bouzerar, Georges Bouzerar, Timothy Ziman, cond-mat/0609631 (2006)
- **“On the reliability of recent Monte Carlo simulations for the study of the diluted Kondo lattice model"**
Richard Bouzerar et al, arXiv:0902.4722 submitted to Phys.Rev. (2008)
- **"Magnetic properties of Mn doped ZrO_2 ”**
G. Bouzerar, R. Bouzerar and J. Kudrnovsky submitted to Phys.Rev.(2008)
- **“Comparison between DMFT, Full Monte Carlo, and exact treatments of the V- J_{pd} model”**
Richard Bouzerar et al, to be submitted
- **“Ab-initio calculations versus model approach for diluted magnetic systems”**
Richard Bouzerar et al, to be submitted
- **“Is the carriers codoping really increases the Curie temperature in III-V DMS”**
G. Bouzerar, R. Bouzerar and J. Kudrnovsky, to be submitted
- **“Transport properties in dilute ferromagnets”** *Richard Bouzerar et al, in preparation*

- **“Magnetic excitations in diluted ferromagnetic systems”** Richard Bouzerar et al, *in preparation*

- **“Ferromagnetism without magnetic impurities: an exact treatment of the electronics correlations”** Richard Bouzerar et al, *in preparation*

Communications orales et posters

- **“Are RKKY exchange integrals suitable to describe ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors”** Richard Bouzerar

Présentation orale courte et Poster présenté au workshop international “Nano05” (Nanoscale Fluctuations in Magnetic and Superconducting Systems) à l’Institut Max Planck de Dresde (Allemagne, 10 – 14 mai 2005)

- **“Non perturbative theory for ferromagnetism in diluted magnetic semi conductors: effects of resonances”** Richard Bouzerar

Présentation orale courte et Poster présenté au workshop international “Self organized Strongly Correlated Electron Systems” à Seillac (France, 29 – 31 mai 2006)

- **Ecole d’été des Houches « PITP/Les Houches summer school on ‘Quantum Magnetism’»** Richard Bouzerar (Les Houches, 12 – 20 juin 2006)

- **“Transport and magnetism in diluted magnetic semiconductors within the non perturbative V - J_{pd} model.”** Richard Bouzerar

Poster présenté à la conference internationale “ International Conference on Nanoscale Magnetism” (ICNM-2007) , Istanbul Technical University (Turquie, 25 – 29 juin 2007)

Résumé : Ce travail de thèse est surtout consacré à l'étude du ferromagnétisme dans les systèmes désordonnés, en particulier les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Le formalisme utilisé, basé sur les fonctions de Green à température finie, est très général pour l'étude du magnétisme et du transport dans ces systèmes. Dans un premier temps, il est montré que l'approche champ moyen – RKKY (MF-RKKY) souvent utilisée n'est pas appropriée pour décrire les propriétés magnétiques des systèmes dilués. Un meilleur traitement du Hamiltonien de Heisenberg RKKY dans le cadre de la théorie RPA locale auto cohérente (SC-LRPA) a permis de montrer en particulier que l'approche MF-RKKY surestime largement les températures critiques ainsi que l'étendue de la zone de stabilité du ferromagnétisme. Dans un second temps on étudie le modèle non perturbatif « $V-J_{pd}$ » par diagonalisation exacte pour chaque configuration de désordre et on calcule explicitement les échanges magnétiques. En dehors de la limite perturbative, ces échanges n'ont pas le caractère RKKY. Ensuite, le Hamiltonien de Heisenberg effectif est traité dans le cadre de la théorie SC-LRPA. Cette approche en 2 étapes montre en particulier (i) l'importance du désordre et des fluctuations thermiques et transverses et (ii) que le potentiel coulombien V joue un rôle crucial pour comprendre l'origine du ferromagnétisme dans les DMS. Ce modèle minimal tient compte de la percolation et des diffusions multiples des porteurs itinérants sur les impuretés et permet d'unifier la description des DMS. Enfin, une étude numérique des effets de taille finie et de l'importance de l'échantillonnage statistique a permis de montrer les insuffisances sévères du traitement Monté Carlo « complet » du modèle dilué « $V-J_{pd}$ ». Ce modèle microscopique permet de combler le fossé entre les approches modèles trop simplistes et celles basées sur les calculs *ab initio*.

Title : Theory for disordered localized spins system in interaction with itinerant carriers : diluted magnetic semiconductors

Abstract : This thesis is particularly devoted to the study of ferromagnetism in diluted systems, particularly in diluted magnetic semiconductors (DMS). The formalism, based on finite temperature Green functions, is very general to study magnetism and transport in disordered systems. First, it is shown that the often used mean field - RKKY approach (MF-RKKY) is not suitable to describe in a general way the magnetic properties of diluted systems. A better treatment of the Heisenberg RKKY Hamiltonian within self consistent local RPA theory (SC-LRPA) allowed us to show particularly that MF-RKKY approaches largely overestimate both critical temperatures and extent of the ferromagnetism stability region. Thereafter we study the non-perturbative “ $V-J_{pd}$ ” model by exact diagonalization for each disordered configuration and one calculates explicitly the corresponding magnetic exchanges. Apart from the perturbative limit, these exchanges are not of RKKY type. Then the effective Heisenberg Hamiltonian is treated within SC-LRPA. This two step approach shows more precisely (i) the importance of disorder and thermal and transverse fluctuations and (ii) that the Coulomb potential V plays a crucial role to understand the origin of the ferromagnetism in DMS. This minimal model which takes account of the percolation and multiple scattering of the itinerant carriers over the impurities, gives a unified description of DMS's. Lastly, a numerical study of finite size effects and importance of statistical sampling have pointed out severe insufficiencies of the « full » Monte Carlo treatment of the diluted “ $V-J_{pd}$ ” model. This microscopic model fills the gap between oversimplified treatments and approaches based on *ab initio* calculations.

Mots clés: Systèmes désordonnés, semiconducteurs magnétiques dilués, magnétisme, percolation, fonctions de Green à température finie, RPA locale auto-cohérente, diagonalisation exacte, transport, localisation, modèles microscopiques, simulations numériques, fluctuations thermiques et transverses

Laboratoire de Physique des Systèmes Complexes – Université de Picardie Jules Verne - Faculté des Sciences, Pôle scientifique, 33, rue *Saint Leu* 80039 Amiens Cedex 1
