

N° d'ordre
2013 AIX

Année 2013

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l' Université d'Aix-Marseille

Spécialité : **Matériaux, Microélectronique, et Nanosciences**

préparée au laboratoire **Institut des Matériaux en Micro et Nanoélectronique de
Provence**

dans le cadre de l'École Doctorale **Mécanique, Physique, Micro et
Nanoélectronique**

présentée et soutenue publiquement

par

Sophie D'Ambrosio

le 26/06/2013

Titre:

Les interactions d'échange dans le semi-conducteur magnétique dilué ZnO:Co

Directeur de thèse: **Didier Goguenheim**

Co-directeur de thèse: **Anatoli Stepanov**

Jury

Serge GAMBARELLI,	Rapporteur
Didier GOGUENHEIM,	Examineur
Bruno GUIGLIARELLI,	Examineur
Borge VINTER,	Rapporteur

Résumé

Le travail sur le ZnO:Co, rapporté dans ce manuscrit, permet d'établir une meilleure compréhension des interactions d'échange dans ce composé, et plus généralement dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (ou *Diluted Magnetic Semiconductors*, notés DMS) II-VI de structure wurtzite. Cette question des interactions spin-spin dans les DMS est abordée à la fois sur le plan théorique et expérimental. Du point de vue théorique, le modèle du superéchange d'Anderson a été utilisé et étendu, afin d'obtenir les valeurs des constantes d'échange sur l'ensemble de la série des DMS II-VI dopés Mn ou Co. Du point de vue expérimental, la combinaison inédite de trois méthodes expérimentales, la diffusion inélastique de neutrons (ou *Inelastic Neutron Scattering*, noté INS), la résonance paramagnétique électronique (ou *Electron Paramagnetic Resonance*, noté EPR), et la méthode de mesure des marches d'aimantation sous champ magnétique intense (ou *Magnetization Steps*, noté MST), a permis d'établir, pour la première fois, la valeur des dix plus grandes constantes d'échange du ZnO:Co.

Les observations faites par INS permettent de mettre en évidence de façon directe une très forte anisotropie spatiale concernant l'intégrale d'échange des premiers voisins. On établit ainsi $J^{(1)} = -25,6 \pm 0,3 K$ et $J^{(2)} = -8,5 \pm 0,4 K$, correspondant respectivement à J_1^{in} , la paire des plus proches voisins dans le plan (ab), et J_1^{out} , la paire des plus proches voisins hors de ce plan. Ce résultat s'explique, en partie, par la présence dans la structure wurtzite d'une contribution ferromagnétique dans le calcul du superéchange, issue d'un chemin formant une boucle et faisant intervenir deux anions distincts. Pour pouvoir donner une telle explication, le modèle analytique, basé sur le superéchange d'Anderson, a dû être appliqué à l'ensemble des DMS II-VI dopés Mn ou Co. Le bon accord sur l'ensemble de la série, entre les données expérimentales existantes et les valeurs théoriques des constantes d'échange, permet alors de justifier et d'accréditer notre analyse.

Les mesures effectuées par EPR et par MST, en donnant des informations complémentaires, permettent, quant à elles, d'établir les constantes d'échange entre voisins à plus grande distance. Ainsi, on peut déterminer les constantes d'échange du ZnO:Co allant de la troisième à la dixième plus grande valeur : $J^{(3)} = -1,070 \pm 0,003 K$, $J^{(4)} = -0,382 \pm 0,002 K$, $J^{(5)} = 0,347 \pm 0,002 K$, $J^{(6)} = 0,168 \pm 0,002 K$, $J^{(7)} = -0,134 \pm 0,002 K$, $J^{(8)} = -0,040 \pm 0,001 K$, $J^{(9)} = -0,027 \pm 0,001 K$, et $|J^{(10)}| = 0,013 \pm 0,001 K$. Pour la première fois, une oscillation du signe des constantes d'échange est ainsi observée au sein d'un isolant magnétique. De plus, nous affirmons que le superéchange, seul, ne permet pas d'expliquer une telle observation, et qu'un mécanisme additionnel ferromagnétique doit être à l'œuvre.

Abstract

The work performed, in this study, on ZnO:Co enables a better understanding of exchange constants, both in this compound and more generally in the II-VI Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) series with a wurtzite structure. The question of the spin-spin interactions in the DMS is studied from both theoretical and experimental approaches. On the theoretical side, a model based on Anderson's superexchange scheme has been developed, and in this way we obtain exchange constants for all the II-VI series doped Mn or Co. On the experimental side, the use of three techniques, Inelastic Neutron Scattering (INS), Electron Paramagnetic Resonance (EPR), and the Magnetization Steps (MST) method, has made it possible to establish, for the first time, the ten largest exchange constants in ZnO:Co.

The INS experiments show, in a direct way, a strong spatial anisotropy of the nearest neighbour exchange integral $J^{(1)} = -25.6 \pm 0.3 K$ and $J^{(2)} = -8.5 \pm 0.4 K$. This result can be explained, in part, by the presence, in the wurtzite structure, of a looped exchange path which involves two distinct anions and is ferromagnetic. To justify this explanation, our model was expanded to cover the entire II-VI series doped Mn and Co. The concurrent results, for the complete series, between the known experimental data and the theoretical exchange values permit the justification and validation of our hypotheses.

The measures performed by EPR and MST enable, for their part, the establishment of the distant neighbour exchange constants. The two techniques give complementary information, and make it possible to directly observe the exchange constants of ZnO:Co going from the third to the tenth largest value, in absolute value, $J^{(3)} = -1.070 \pm 0.003 K$, $J^{(4)} = -0.382 \pm 0.002 K$, $J^{(5)} = 0.347 \pm 0.002 K$, $J^{(6)} = 0.168 \pm 0.002 K$, $J^{(7)} = -0.134 \pm 0.002 K$, $J^{(8)} = -0.040 \pm 0.001 K$, $J^{(9)} = -0.027 \pm 0.001 K$, and $|J^{(10)}| = 0.013 \pm 0.001 K$. For the first time, we observe the oscillation of the exchange constants sign in magnetic dielectric. We argue that the superexchange mechanism alone cannot account for this observation, and an additional mechanism leading to a ferromagnetic coupling is responsible for these findings.

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui ont assuré le bon déroulement de cette thèse, et des travaux de recherche, durant ces trois années. A ce titre, je remercie mon laboratoire d'accueil, l'IM2NP (Institut des Matériaux en Micro et Nanotechnologies de Provence), et l'équipe Magnétisme où s'est déroulé l'essentiel de ma thèse. Je remercie également, tout particulièrement, mes encadrants, Didier Goguenheim (directeur de thèse), Anatoli Stepanov (co-directeur de thèse), et Adrien Savoyant (tuteur).

Dans le cadre des travaux théoriques présentés ici, je tiens à souligner l'importance des collaborations menées avec l'équipe TMS (Théorie, Modélisation et Simulation) de l'IM2NP, et avec l'institut des sciences des matériaux de Kiev en Ukraine, où respectivement A.-M. Daré et R. O. Kuzian ont activement participé à l'avancée de nos résultats. Le fruit de ce travail, et de cette collaboration a ainsi donné lieu à une publication dans le journal scientifique *Physical Review B* [1].

Pour la partie expérimentale, d'autres collaborations ont joué un rôle majeur. Tout d'abord, la fabrication du composé ZnO sous forme de monocristaux dopés jusqu'à 3% en Co a été menée à bien par Z. Golacki et K. Graszka à l'institut de physique de l'académie des sciences de Pologne. La réalisation, extrêmement délicate, d'un tel composé demande un grand savoir faire, aussi je les remercie de nous avoir permis d'exploiter leurs échantillons. Par ailleurs, l'utilisation de trois techniques expérimentales, lourdes en terme d'équipement, a également nécessité des collaborations avec d'autres laboratoires. Il s'agit, entre autres, du Laboratoire Léon Brillouin au CEA Saclay, où en particulier J.-M. Mignot a contribué aux expériences réalisées par INS. Pour les deux autres techniques utilisées, que sont la spectroscopie EPR haute fréquence et la méthode MST, mes remerciements s'adressent à V. Paschenko appartenant à l'institut B. I. Verkin de physique et d'ingénierie à basse température de l'académie nationale des sciences d'Ukraine, et à O. Ignatchik chercheur au laboratoire de champ magnétique intense de Dresden en Allemagne. L'ensemble de ces collaborations a également donné lieu à une publication dans le journal scientifique *Physical Review B* [2]. Enfin, je remercie S. Zherlitsyn et Y. Skourski qui m'ont accueillie au laboratoire de champ magnétique intense de Dresden pour effectuer des expériences complémentaires en champ magnétique pulsé. Outre la mesure de données supplémentaires, cette visite m'a permis de mieux appréhender certains dispositifs expérimentaux.

Mes derniers mots s'adressent à Pascal Sati et Adrien Savoyant. Anciens thésards de l'équipe Magnétisme, leur rapport de thèse traitant de certains aspects du magnétisme des DMS, par leur qualité pédagogique, m'a grandement aidée à entrer dans ce domaine de recherche.

*"Je suis mort parce que je n'ai pas de désir,
Je n'ai pas de désir parce que je crois posséder,
Je crois posséder parce que je n'essaie pas de donner,
Essayant de donner, on voit qu'on a rien,
Voyant qu'on a rien, on essaie de se donner,
Essayant de se donner, on voit qu'on est rien,
Voyant qu'on est rien, on désire devenir,
Désirant devenir, on vit."*

*René Daumal, 1908-1944
Extrait d'une lettre envoyée à sa femme
quelques jours avant sa mort.*

*Au mirage du sens
que la science
insufflé à mon existence*

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Remerciements	v
.	vii
.	ix
Table des matières	xi
1 Introduction	1
1 Les défis technologiques	1
2 Les semi-conducteurs magnétiques dilués	4
3 Le composé ZnO:Co	7
4 Les problématiques et objectifs de l'étude	9
I Calcul de l'intégrale d'échange de la paire des premiers voisins dans le ZnO:Co	11
2 Notions préliminaires	13
1 L'origine de l'ordre magnétique d'un composé	13
2 Les modèles phénoménologiques et les interactions d'échange	14
3 Les méthodes numériques	17
4 Les méthodes de calculs analytiques	19
3 Travaux existants	21
1 Calculs numériques	21
2 Calculs analytiques	27
3 Conclusion	30

4	Travaux originaux	33
1	L'hamiltonien choisi	33
2	L'expression de J_{dd}	37
3	Résultats et discussion	40
4	Conclusion	45
II	Mesures de l'intégrale d'échange de la paire des premiers voisins dans le ZnO:Co	47
5	Notions préliminaires	49
1	Généralités	49
2	Le spectromètre triple-axe	52
3	Théorie de la diffusion neutronique	55
6	Travaux existants	57
1	Les DMS à très forte concentration en ions magnétiques	58
2	Les DMS à très faible concentration en ions magnétiques	60
7	Travaux originaux	69
1	Dispositif expérimental et échantillon	69
2	Courbes expérimentales obtenues	70
3	Analyse des courbes expérimentales	76
3.1	Analyse du spectre général	76
3.2	Analyse de la dépendance en température T	81
3.3	Analyse de la dépendance en vecteur transfert Q	83
4	Conclusion	85
III	Mesures de l'intégrale d'échange des paires éloignées dans le ZnO:Co	87
8	La méthode MST	89
1	Notions techniques	89
2	Notions théoriques	93
3	Travaux existants	99
3.1	Travaux réalisés sur les ions isolés	99
3.2	Travaux réalisés sur les paires premiers voisins	100

3.3	Travaux réalisés sur les paires éloignées	104
9	La spectroscopie EPR	111
1	Notions techniques	111
1.1	EPR bande X	111
1.2	Passage de l'EPR bande X à l'EPR-HF	114
2	Notions théoriques	115
3	Travaux existants	118
3.1	Travaux réalisés sur les ions isolés	118
3.2	Travaux réalisés sur les paires	122
10	Travaux originaux	125
1	Dispositifs expérimentaux et cristaux utilisés	125
2	Courbes expérimentales et résultats obtenus	128
2.1	Spectroscopie EPR-HF	128
2.2	Spectroscopie EPR bande X	134
2.3	Méthode MST	136
2.4	Classification des constantes d'échange obtenues	137
2.5	Conclusion	139
11	Conclusion générale	141
1	Bilan des travaux présentés	141
2	Perspectives théoriques	143
3	Perspectives expérimentales	144
A	Calcul détaillé du superéchange	147
1	Le premier saut	149
2	Le second saut	150
2.1	Le processus d'Anderson	150
2.2	Le processus de Geertsma	158
3	Expression complète du superéchange	158
4	Calcul des sauts d'amplitudes	160
B	La double dérivée de la section efficace	167
1	Expression générale	167
2	Expression lors d'une diffusion magnétique	170
3	Cas particulier des ions $3d$	177

C	L'hamiltonien de spin d'une paire Co^{2+}	181
1	Hamiltonien avec anisotropie axiale et échange isotrope	181
2	Hamiltonien avec anisotropie axiale, échange anisotrope et contribution de Dzyaloshinski-Moryia	186
3	Comparaison des deux modèles	188
D	Les agrégats magnétiques et leur probabilité	191
1	Définition des différents agrégats magnétiques	191
2	Probabilité des différents agrégats magnétiques	192
2.1	Agrégats premiers voisins	193
2.2	Agrégats à plus grande distance	194
E	Unités énergétiques et leurs équivalences	197
F	Index des acronymes	199
	Bibliographie	203

Chapitre 1

Introduction

1 Les défis technologiques

L'industrie de l'électronique connaît une formidable évolution technologique depuis les années soixante avec l'invention du transistor et du circuit intégré. La réduction permanente de la taille des transistors a permis une amélioration sans précédent des performances des dispositifs électroniques. En conséquence, il s'est produit un fulgurant *boum* économique dans ce secteur d'activité. La loi de Moore, exprimée par Gordon Moore (un des trois fondateurs d'Intel) en 1975, selon laquelle le nombre de transistors intégrés dans une puce électronique devait doubler tout les deux ans, illustre bien cette réalité.

Cependant, cette course à la miniaturisation atteint aujourd'hui ses limites, et il devient de plus en plus difficile de continuer à améliorer de manière significative les performances des composants électroniques. Les dimensions extrêmement faibles des dispositifs actuels (transistor de l'ordre de 50 *nm*) rencontrent des verrous technologiques et fondamentaux. En particulier, certains phénomènes quantiques, à ces dimensions ultimes, inhibent les performances des dispositifs. Par exemple, les transistors d'architecture classique, à base de semi-conducteurs comme le silicium Si, le germanium Ge, ou l'arséniure de gallium GaAs, sont parasités de façon assez importante par des courants de fuite dus à de l'effet tunnel. De nos jours, un des enjeux scientifiques et économiques les plus importants réside dans la poursuite, par des technologies innovantes, de la prédiction donnée par la loi de Moore. L'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*), qui constitue la feuille de route des industriels en micro et nanotechnologie, considère la spintronique comme une des technologies prometteuses permettant, entre autres, de poursuivre la miniaturisation des transistors et d'augmenter leur performance. Il s'agit d'utiliser le spin de l'électron, alors que l'électronique s'intéresse uniquement à sa charge.

Jusqu'à présent, dans les dispositifs commercialisés au sein de nos ordinateurs, téléphones portables, etc, se trouvent deux structures distinctes. D'un côté des dispositifs à base de semi-conducteurs diamagnétiques, qui assurent le traitement et le passage de l'information, et de l'autre des dispositifs à base de métaux ferromagnétiques, qui assurent le stockage de l'information, par exemple dans nos disques durs. L'électronique de spin des dispositifs de stockage reste cependant difficile à intégrer dans l'électronique traditionnelle, pour cela il faut en effet fabriquer des structures et des composants hybrides, associant métaux magnétiques et semi-conducteurs, ce qui pose des difficultés à la fois techniques et fondamentales. Un des défis importants, qui se pose actuellement, est d'arriver à élaborer des semi-conducteurs aussi proches que possible des semi-conducteurs usuels de la microélectronique, mais présentant en outre des propriétés magnétiques fortement couplées aux propriétés électroniques, ce qui permettrait de conjuguer les avantages de l'électronique de spin et les possibilités de la microélectronique. Atteindre un tel objectif reviendrait à concevoir un semi-conducteur possédant un ferromagnétisme induit par des porteurs à température ambiante. Un tel matériau permettrait non seulement d'améliorer de manière significative les performances des dispositifs comme le transistor, mais aussi de traiter à la fois le transport et le stockage de l'information grâce à une seule et même brique élémentaire. Aussi, cette question fondamentale a-t-elle été reconnue par le journal *Science* en 2005 comme l'une des 125 questions à résoudre dans les 25 prochaines années. Si on rajoute comme propriété à ce matériau d'être transparent, il suffit pour cela de prendre un semi-conducteur à large gap, on disposerait alors d'un matériau permettant de traiter entièrement des données électroniques, magnétiques, et photoniques.

A titre d'exemple, nous allons présenter ici le principe de fonctionnement d'un transistor Spin-FET (*Spin Field Effect Transistor*) suggéré pour la première fois par Datta et Das [3], et représenté figure 1.1. Le Spin-FET est constitué d'une source et d'un drain ferromagnétique, séparés par un canal semi-conducteur. Comme dans un transistor CMOS d'architecture classique, l'état ON-OFF du transistor est contrôlé par la tension d'une grille métallique, séparée du canal par un isolant. La tension appliquée crée dans le canal un champ électrique qui va provoquer, selon la valeur de la tension, la rotation ou non des spins *via* le phénomène de précession de Rashba. Si les spins des porteurs injectés dans le canal semi-conducteur restent orientés dans le sens d'aimantation de la source et du drain alors le courant passe et le transistor est dans l'état ON, dans le cas contraire, le courant est bloqué, on est dans l'état OFF.

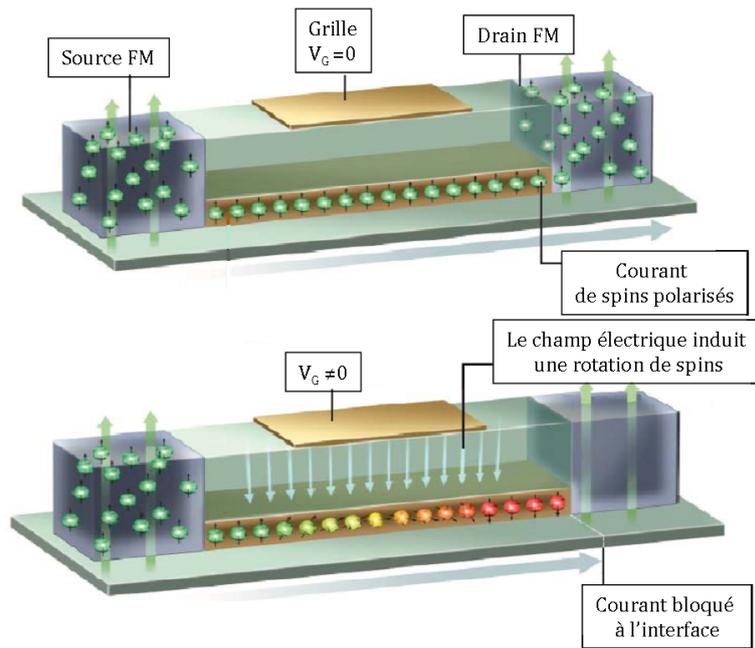


FIG. 1.1: Schéma de fonctionnement d'un transistor Spin-FET.

Le problème de la réalisation d'un tel dispositif est, entre autres, qu'à l'heure actuelle à température ambiante seuls des métaux peuvent être FM et jouer le rôle de source et de drain dans une telle architecture. Or, entre un métal et un semi-conducteur, la différence d'affinité électronique étant très importante, les électrons ne peuvent que très difficilement circuler du métal au semi-conducteur, l'injection de spins polarisés ne se fait pas correctement, et le courant restera quasi-nul quelque soit la tension de grille appliquée [4, 5, 6]. Pour résoudre un tel problème, une solution serait, comme nous l'avons signalée plus haut, d'avoir un semi-conducteur possédant un ferromagnétisme induit par des porteurs à température ambiante. Il n'y aurait alors plus de différence d'affinité électronique entre la source (ou le drain) et le canal, l'injection de spins polarisés se ferait donc correctement, et ainsi la tension de grille pourrait jouer son rôle de contrôle du courant ON/OFF.

Nous allons voir à présent qu'un des meilleurs candidats, pour servir de semi-conducteur possédant un ferromagnétisme induit par des porteurs à température ambiante, serait les semi-conducteurs magnétiques dilués, ou DMS (*Diluted Magnetic Semiconductors*).

2 Les semi-conducteurs magnétiques dilués

On peut distinguer trois types de semi-conducteur : les semi-conducteurs non magnétiques, constitués de cations et d'anions diamagnétiques (spin nul $S=0$), les semi-conducteurs magnétiques, dans lesquels les cations diamagnétiques ont été remplacés par des cations magnétiques (spin non nul $S \neq 0$), et enfin les DMS, encore appelés semi-conducteurs semi-magnétiques, dans lesquels une fraction seulement des cations diamagnétiques est remplacée par des cations magnétiques de façon aléatoire (voir illustration figure 1.2). Les semi-conducteurs magnétiques dilués se notent $A_{1-x}M_xB$, avec AB est le semi-conducteur hôte, M l'élément magnétique, et $0 < x < 1$ donne la proportion d'éléments magnétiques dilués. Cette notation se voit parfois simplifiée par AB:M, où la proportion d'éléments magnétiques dilués ne figure plus.

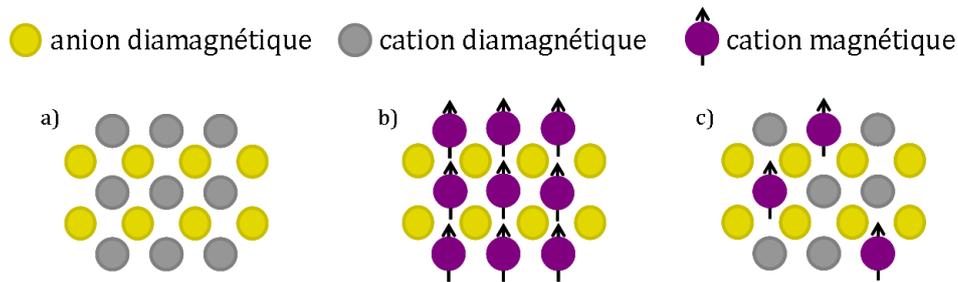


FIG. 1.2: Trois types de semi-conducteurs : a) les semi-conducteurs non-magnétiques, b) les semi-conducteurs magnétiques, c) les DMS (ou semi-conducteurs semi-magnétiques). [7]

Des semi-conducteurs magnétiques, tels que les chalcogénures d'euporium EuX ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$), ou encore les semi-conducteurs de type spinelle comme le CdCr_2Se_4 , sont connus comme présentant un comportement ferromagnétique (FM) à basse température. Dans ces conditions, l'attrait tout particulier pour les DMS vient du fait qu'ils possèdent, d'une certaine façon, deux degrés de liberté : un sur leur caractère semi-conducteur, ils peuvent passer en fonction du dopage -n ou -p d'un isolant à un conducteur, et un sur leur caractère semi-magnétique, en jouant sur la concentration de dopants magnétiques et de co-dopants le composé pourrait passer de FM à paramagnétique ou anti-ferromagnétique (AFM). Les DMS pourraient nous permettre de contrôler en fonction du dopage à la fois leurs propriétés conductrices et FM. Un même composé de base sous différents dopages, pourrait ainsi permettre un grand nombre d'applications dans un circuit intégré. Si on rajoute à ceci, l'utilisation de semi-conducteur à large gap ($E_g \sim 3 \text{ eV}$), comme c'est le cas dans

les semi-conducteurs II-VI, on peut, selon le dopage, également jouer sur la transparence du composant vis-à-vis de telle ou telle onde photonique. Les propriétés électroniques, magnétiques et optiques pourraient alors être contrôlées et changées selon les besoins de l'application.

Les premiers DMS ont été réalisés par le groupe de Robert Galazka en 1978 sur des semi-conducteurs II-VI dopés Mn [8]. Mais c'est la découverte, à la fin des années quatre-vingt, début des années quatre-vingt dix, de la technique de croissance par épitaxie par jet moléculaire, ou MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), qui va s'avérer d'une grande importance dans ce domaine de recherche. En effet par cette technique, on peut faire croître des films de semi-conducteur sous des conditions très éloignées de celles de l'équilibre thermodynamique. Il devient alors possible, par exemple, d'introduire des impuretés Mn en plus grand nombre dans des semi-conducteurs, qui sous les conditions d'équilibre, présentent une très faible solubilité [9, 10]. À la même époque notamment dans le groupe de recherche d'Ohno, cette technique permet la découverte du FM dans des DMS de type p dopés Mn, donnant un engouement sans précédent à la thématique de recherche portant sur les DMS. Il s'agit notamment, du composé PbSnTe:Mn [11], des composés InAs:Mn [12] et GaAs:Mn (avec une température de Curie T_C pouvant aller aujourd'hui jusqu'à 170 K) [13, 14], et des composés CdTe:Mn [15] et ZnTe:Mn [16].

La recherche sur la compréhension de ces systèmes est stimulée alors non seulement par l'élaboration de tels matériaux et l'observation de leur propriété FM, mais également par la mise au point d'un certain nombre de dispositifs innovants fabriqués à partir de ces matériaux à faible température [17, 18, 19, 20]. C'est le cas en particulier de la diode Spin-LED (*Light Emitting Diode*) représentée figure 1.3 [19, 20].

L'intérêt pour les DMS s'accroît encore, lorsqu'à la fin des années quatre-vingt dix, T. Dietl *et al.* présentent un travail théorique [21, 22], expliquant l'origine du FM observé dans certains DMS, à l'aide d'un modèle développé par Clarence Zener en 1950 pour expliquer le FM dans les métaux de transition, ou TMI (*Transition Metal Ions*) [23]. D'après ce modèle, rebaptisé modèle de Zener $p-d$, l'ordre FM proviendrait des trous délocalisés présents dans l'échantillon, grâce aux interactions de ceux-ci avec les moments magnétiques localisés. Une telle analyse du magnétisme dans les DMS présente deux avantages majeurs. Tout d'abord, si l'ordre magnétique est bien dû aux porteurs libres, cela implique la possibilité de contrôler le magnétisme de l'échantillon grâce à l'application d'un champ électrique [24]. Un tel mécanisme aurait des conséquences très importantes, et permettrait d'imaginer des dispositifs très efficaces, comme celui du transistor Spin-FET présenté plus haut. Ensuite, ce modèle permet de calculer assez simplement la température de Curie

des DMS. Dietl *et al.* prédisent ainsi la présence d'un état FM au dessus de la température ambiante pour le DMS III-V GaN:Mn, et II-VI ZnO:Mn, en présence d'un dopage additionnel en trou $p \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (voir figure 1.4).

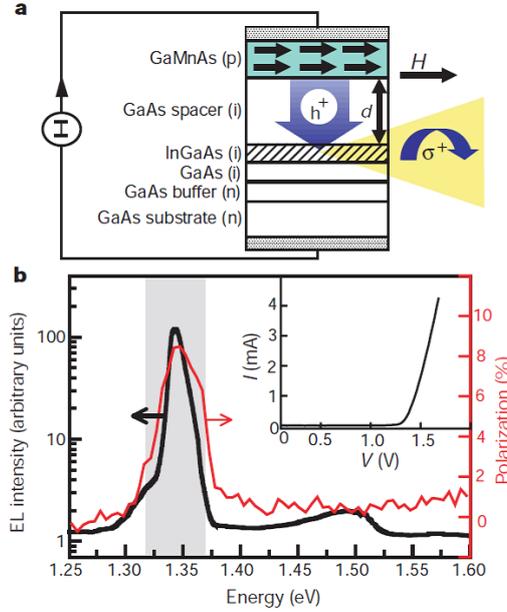


FIG. 1.3: Fonctionnement d'une diode Spin-LED basée sur le GaAs. a) Schéma d'une Spin-LED basée sur du GaAs multicouche. La première couche GaAs de substrat est dopée n, sur celle-ci est épitaxiée une autre couche de GaAs dopée n, les trois couches suivantes GaAs-InGaAs-GaAs ne sont pas dopées, la dernière couche est constituée du DMS GaAs:Mn dopé p. Dans cette dernière couche le composant est FM car maintenu largement en dessous de sa température de Curie, et les spins sont polarisés suivant la direction du champ magnétique appliqué. Sous l'action d'une tension électrique, les trous polarisés vont alors se recombiner avec les électrons de la couche dopée n en émettant une lumière polarisée. b) Courbe de l'intensité électroluminescente émise par la Spin-LED avec $T = 6 \text{ K}$ et $H = 1000 \text{ Oe}$, la distance d sur le schéma vaut 20 nm . [19]

En 2001, trois articles majeurs vont faire prendre un tournant à la communauté scientifique travaillant sur ce sujet. D'une part, un article expérimental, publié dans la prestigieuse revue *Science*, assure la présence de FM à température ambiante dans le DMS $\text{TiO}_2:\text{Co}$ [25]. D'autre part, cette même année, deux travaux réalisés sur le $\text{ZnO}:\text{Co}$, l'un théorique [26, 27] et l'autre expérimental [28], vont également affirmer la présence de FM dans le $\text{ZnO}:\text{Co}$ au dessus de la température ambiante, sans présence de dopage addition-

nel en trou. Le ZnO:Co, qui de plus est un semi-conducteur à large gap ($E_g \simeq 3,4 \text{ eV}$), connaît alors, dans les années 2000, un engouement sans précédent.

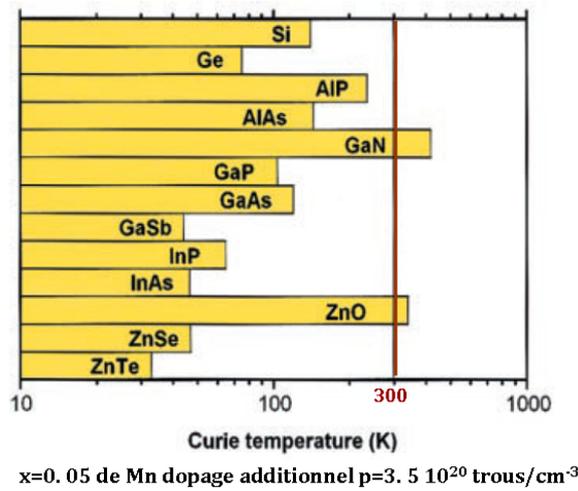


FIG. 1.4: Prédiction théorique de la température de Curie T_C , obtenue par simulation, pour différents semi-conducteurs de type p contenant 5% de Mn et $3,5 \times 10^{20}$ trous par cm^3 . [21]

3 Le composé ZnO:Co

En raison du grand potentiel suggéré par un certain nombre d'articles cités plus haut, les propriétés magnétiques du ZnO:Co vont constituer une des plus importantes polémiques des années 2000, en science des matériaux. Un grand nombre d'articles, publiés y compris dans les meilleurs journaux, vont tour à tour se contredire sur l'observation ou non de FM à température ambiante, et lorsque le FM est observé, sur l'origine de celui-ci. Le ZnO:Co va ainsi être étudié sous différentes formes (films minces, échantillons de polycristaux, ou nanocristaux), élaborées par différentes techniques (PLD déposition par laser pulsé, *Magnetron sputtering*, synthèse chimique directe, MOCVD déposition chimique organo-métallique en phase vapeur, MBE, etc), et analysé par différentes techniques (XRD diffraction des rayons X, spectroscopie optique VIS-UV, TEM microscopie électronique par transmission, XPS spectroscopie photoémission en rayons X, mesure d'aimantation réalisée le plus souvent par SQUID, etc), afin de pouvoir recouper les informations sur les propriétés magnétiques observées.

Lorsque le ZnO:Co a été observé dans un état FM à température ambiante, un certain nombre de chercheurs l'ont attribué à la présence d'agrégats magnétiques de cobalt [29, 30, 31, 32], et d'autres à une propriété intrinsèque du matériau [33, 34, 35, 36, 37, 38].

Plusieurs autres articles ont fait état, quant à eux, d'un comportement paramagnétique à 300 K [39, 40, 41, 42]. Pour expliquer le FM intrinsèque observé à température ambiante, là aussi plusieurs théories co-existent. Certains pensent que les porteurs, même de type n, pourraient par mécanisme RKKY donner du FM, c'est le cas, entre autres, de T. Dietl [43]. Ces porteurs de type n, s'ils ne sont pas dus à du co-dopage, pourraient venir de lacunes d'oxygène [31, 44, 34, 45] ou de zincs interstitiels [46]. L'influence de l'hydrogénation lors de l'élaboration de l'échantillon a notamment été largement étudiée [41, 42, 47, 48, 49, 50, 51]. Cette étude a été motivée par le fait que lors de la fabrication d'un échantillon, celui-ci peut être fortement contaminé par l'hydrogène, cet atome étant présent en grande quantité dans l'air.

Un des exemples les plus frappants de cette controverse est illustré par les articles co-signés par S. A. Chambers. Ce dernier a, en effet, tout d'abord publié un Phys. Rev. B en 2004 [45] et un Phys. Rev. Lett. en 2006 [46] sur le sujet du ZnO:Co FM à température ambiante, puis s'est retracté, pour finalement publier en 2008 un Phys. Rev. Lett. [52] et en 2010 un Phys. Rev. B [53] expliquant l'absence de FM intrinsèque dans ce même composé. C'est d'ailleurs à cette période, entre 2006 et 2008, que la communauté scientifique sort de l'impasse, et aujourd'hui on peut affirmer de façon assez certaine que les échantillons de ZnO:Co, sous forme de poudre, de film mince ou de bulk, sont intrinsèquement paramagnétiques.

Il est à noter que l'équipe Magnétisme de l'IM2NP, dans laquelle cette thèse s'est déroulée, a travaillé sur ce sujet, et a contribué à faire avancer cette question [54, 55]. Les travaux réalisés lors de la thèse de Pascal Sati ont ainsi permis de mettre en évidence le comportement paramagnétique intrinsèque du ZnO:Co jusqu'à une concentration en Co de 15%. Aucun signal FM intrinsèque n'a été observé de 2 à 300 K. En outre ces résultats sont restés valables dans le cas des films minces de $Zn_{1-x}Co_xO:Ga$, ce qui a permis de conclure à l'absence de FM induit par des porteurs électroniques entre 2 et 300 K, même dans le cas d'une forte densité de porteur $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Des travaux ultérieurs, entre autres [52, 53], ont apporté depuis le caractère reproductible indispensable à la validité d'un résultat scientifique. Il apparaît donc à présent que la seule voie envisageable pour l'obtention d'une éventuelle phase FM à température ambiante dans le composé ZnO:Co serait la fabrication d'échantillons dopés de type p. Si de tels échantillons n'ont pas été encore étudiés, c'est que leur fabrication reste un défi technologique.

Les recherches foisonnantes sur ce composé, bien qu'elles n'aient pas abouti au résultat espéré d'un état FM à température ambiante, ont néanmoins ouvert de nouvelles questions fondamentales sur les mécanismes intrinsèques à de tels matériaux.

4 Les problématiques et objectifs de l'étude

Comme nous l'avons déjà signalé, l'équipe Magnétisme de l'IM2NP, dans laquelle s'est effectué le travail présenté ici, a développé une thématique de recherche sur les DMS depuis plusieurs années. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de cette thématique, à la suite des travaux de thèse réalisés par Pascal Sati [56] et Adrien Savoyant [57].

Les travaux de Pascal Sati *et al.* se sont focalisés essentiellement sur l'étude expérimentale du composé ZnO:Co *via* les techniques du SQUID et de l'EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*). Les principaux résultats mis en évidence dans cette étude ont été les suivants : 1) le caractère paramagnétique intrinsèque du composé, même en présence de dopage n, 2) la présence d'une forte anisotropie magnétique de type plan facile, 3) la détermination de la nature AFM des interactions d'échange entre les ions Co^{2+} plus proches voisins dans le ZnO. Les travaux d'Adrien Savoyant *et al.* ont, quant à eux, été de nature théorique, et bien que s'étant intéressés aux composés II-VI dopés Mn et non Co, ils ont constitué, entre autres, une première approche importante dans la compréhension et l'interprétation théorique des mécanismes d'échange premiers voisins.

Dans ce contexte l'objectif d'une nouvelle thèse, sur la thématique du ZnO:Co, est d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes microscopiques qui régissent le comportement magnétique du composé. Une étude détaillée sur les mécanismes d'échange entre ions magnétiques Co^{2+} a été le principal intérêt de l'étude.

Pour aborder ce problème, la stratégie ambitieuse adoptée ici se voulait d'attaquer la question de l'échange, tant du point de vue formel et théorique, que du point de vue expérimental. L'enjeu étant, en confrontant résultats théoriques et expérimentaux, de démontrer le caractère robuste et cohérent de l'ensemble de l'analyse scientifique développée.

La première partie de l'étude concerne l'aspect théorique des interactions d'échange dans le ZnO:Co. L'objectif ici était d'établir quantitativement, en développant le modèle du superéchange d'Anderson, la valeur des constantes d'échange premiers voisins J_1^{in} et J_1^{out} dans le ZnO:Co. Afin de démontrer le caractère robuste du calcul analytique proposé, le modèle a été étendu à l'ensemble de la série des semi-conducteurs II-VI dopés Mn et Co. Le but étant de montrer le bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales sur l'ensemble de la série, et pas seulement sur un composé.

Les deux parties suivantes concernent, cette fois, l'aspect expérimental de l'étude. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer directement les valeurs des constantes d'échange premiers voisins J_1^{in} et J_1^{out} , celles-ci n'ayant été établies qu'indirectement *via* des techniques comme la photoémission (ou PE) ou le SQUID. Pour réaliser une telle mesure, l'utilisation d'un spectromètre à diffusion inélastique de neutrons, ou INS (*Inelastic Neutron Scattering*), a été nécessaire.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à établir les constantes d'échange à plus longue distance. Pour pouvoir détecter l'ensemble des constantes d'échange à partir des seconds voisins, la combinaison de plusieurs techniques expérimentales a été indispensable, à savoir l'utilisation de la méthode des marches d'aimantation (ou MST, *Magnetization Steps*) et de l'EPR en bande X et à plus haute fréquence. Là encore les mesures expérimentales directes des constantes d'échange au delà des premiers voisins n'avaient jusqu'alors jamais été établies.

Du point de vue expérimental, une des originalités notable de ce travail a donc été l'utilisation de trois techniques expérimentales très différentes. De fait, seule la combinaison de l'INS, la méthode par MST, et l'EPR a permis d'établir la présence d'un grand nombre de constantes d'échange et de mettre en évidence leur caractère FM ou AFM.

Chacune des trois parties, énumérées ci-dessus, sera, elle-même, composée de trois sous parties. La première introduira les notions indispensables à la bonne compréhension du sujet évoqué, la seconde rendra compte du contexte dans lequel se situe l'étude, en établissant l'état de l'art du sujet traité, la troisième, enfin, présentera les travaux originaux.

La thèse s'achèvera sur un chapitre de conclusion, donnant lieu à un bilan complet de l'étude présentée, ainsi qu'à la présentation des enjeux et des perspectives à venir.

Première partie

Calcul de l'intégrale d'échange de la paire des premiers voisins dans le ZnO:Co

Cette partie a pour objectif de présenter le calcul analytique de l'intégrale d'échange des premiers voisins dans le ZnO:Co. Ce calcul s'inscrit dans une démarche plus générale concernant les mécanismes d'échange dans les DMS II-VI dopés par des TMI. Le modèle établi ici, basé sur le superéchange d'Anderson, permet de quantifier les constantes d'échange premiers voisins, notées J_{NN} (Nearest Neighbours en anglais), pour l'ensemble de la série II-VI dopée par des ions de métaux de transition.

Après un premier chapitre présentant les notions indispensables à la compréhension de l'étude, il sera fait état des travaux théoriques préexistants sur le sujet. Le dernier chapitre donnera les résultats originaux, ainsi que ses applications à la série II-VI dopée Mn et Co. Les deux structures cristallines, zinc-blende (ZB) et wurtzite (W), présentes dans la série II-VI et les conséquences de leurs particularités sur l'intégrale d'échange premiers voisins J_{NN} seront largement discutées. Cette partie s'achèvera sur un premier bilan rendant compte des avancées établies et des perspectives à venir.

Chapitre 2

Notions préliminaires

1 L'origine de l'ordre magnétique d'un composé

L'interaction dipôle-dipôle magnétique, entre deux moments magnétiques distincts séparés par une distance typique de celle d'un solide cristallin, est de l'ordre de 1 K . Cette interaction magnétique directe ne joue donc qu'un rôle mineur dans la physique de la matière condensée et ne peut d'aucune façon expliquer l'ordre magnétique d'un matériau. Les effets relativistes qui conduisent aux termes de couplage spin-orbite de l'hamiltonien, quant à eux, s'ils jouent un rôle crucial dans l'explication de propriétés spécifiques, comme l'anisotropie magnétique, sont rarement, voire jamais, importants dans l'établissement de l'ordre magnétique d'un composé. A l'inverse cet ordre magnétique est presque toujours une conséquence de l'interaction de répulsion coulombienne entre électrons, du degré de liberté de spin des électrons, et de la statistique fermionique des électrons.

Souvent, l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons et à densité locale de spin non nulle présente un ordre magnétique correspondant soit à l'alignement des spins dans la même direction et le même sens, il s'agit de l'ordre FM, soit à un alignement de même direction mais de sens opposé deux à deux, il s'agit de l'ordre AFM, ou encore d'un alignement de spins de valeurs différentes, c'est l'ordre ferrimagnétique. L'absence d'ordre correspondant à une orientation aléatoire des spins étant l'état paramagnétique.

Bien que l'origine de l'ordre magnétique dans les matériaux soit générale, il n'en reste pas moins qu'une prédiction du comportement magnétique d'un composé particulier reste extrêmement difficile à établir. Il n'y a pas de théorie universelle du magnétisme, et la compréhension du comportement magnétique d'un matériau particulier ou d'une classe de matériaux peut s'avérer être un défi de taille [58, 59].

2 Les modèles phénoménologiques et les interactions d'échange

Le comportement magnétique des DMS provient des moments magnétiques localisés, dilués dans le semi-conducteur hôte. Pour comprendre le magnétisme dans ces matériaux, il convient donc d'étudier les interactions de couplage entre ces spins. Ces interactions sont communément appelées, interactions d'échange.

Différents mécanismes interviennent dans les interactions d'échange. L'importance quantitative de chaque mécanisme peut varier en fonction du dopage et du semi-conducteur choisi. Dans cette section nous introduisons les terminologies usitées, et les mécanismes à l'origine des interactions d'échange.

Dans le cas des spins portés par des électrons itinérants, l'interaction d'échange associée à ce type de porteur de spin se nomme communément l'échange itinérant de Stoner [58]. Ce type d'échange favorise une polarisation de spin spontanée. Du fait d'une forte répulsion coulombienne entre eux, les électrons ont tendance à s'éloigner et ont ainsi une plus grande probabilité d'être dans le même état de spin. Cependant, on doit également prendre en considération le fait que l'énergie d'une bande est minimale lorsque chaque état de bloch est doublement occupé, ainsi pour avoir une polarisation spontanée faut-il se trouver, de plus, dans un système avec une grande densité d'état à l'énergie de Fermi. C'est ce qui permet d'expliquer, par exemple, pourquoi le FM se produit dans les derniers éléments de transition $3d$. Dans les DMS, cependant, les spins importants étant localisés, le mécanisme de Stoner ne peut jouer qu'un rôle mineur dans ces matériaux.

Un grand nombre de mécanismes, couplant des spins localisés dans un solide, a été identifié, dès la première moitié du vingtième siècle. D'un point de vue formel, cet échange correspond à la constante J , nommée constante ou intégrale d'échange, présente dans l'hamiltonien de spin d'Heisenberg établi par les trois physiciens Heisenberg [60], Dirac [61], et Van Vleck [62] dans les années trente. Cet hamiltonien pour deux atomes distincts 1 et 2 peut se noter de la façon suivante,

$$H_{ech} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.1)$$

où \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 sont les opérateurs vectoriels de spin des atomes respectifs 1 et 2. Cet hamiltonien peut se généraliser pour plusieurs atomes distincts ainsi,

$$H_{ech} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.2)$$

Le tout premier mécanisme à être mis en exergue est l'échange direct d'Heisenberg entre deux spins localisés (encore appelé échange de Hund, ou échange potentiel), qui peut se résumer comme étant la différence entre l'énergie de Coulomb d'une fonction d'onde d'orbitale symétrique (et donc de spin antisymétrique) et une fonction d'onde d'orbitale antisymétrique (et donc de spin symétrique). Il a été démontré que cet échange direct d'Heisenberg est un mécanisme FM.

Cependant le mécanisme d'échange direct de Heisenberg décroît très rapidement lorsque la distance entre spins augmente, et dans les matériaux comme les DMS la distance entre deux ions magnétiques, $\sim 3-4 \text{ \AA}$, est trop grande pour que ce mécanisme ait une influence importante. Aussi convient-il de considérer, dans le cas des DMS, un autre mécanisme, le superéchange de Kramer, encore appelé superéchange d'Anderson [63, 64, 65]. Dans ce mécanisme les spins localisés n'interagissent pas directement entre eux, mais par l'intermédiaire d'un atome non magnétique. Afin de déterminer le caractère FM ou AFM d'un tel couplage, plusieurs scientifiques ont établi un certain nombre de règles pour donner qualitativement le signe du superéchange. Il s'agit de Goodenough [66], Kanamori [67] et Anderson [68], qui présentent à la fin des années cinquante ces règles empiriques et qualitatives nommées règles GKA. C'est précisément ce mécanisme de superéchange qui sera étudié dans nos travaux originaux, car il apparaît comme le mécanisme prédominant dans les DMS II-VI dopés par des TMI comme le Mn ou le Co [69, 70, 71, 72].

D'autres mécanismes d'échange sont connus, mais ne jouent *a priori* aucun rôle dans notre analyse. Il s'agit, entre autres, du double échange de Zener [73]. Ce mécanisme fait appel, comme le superéchange, à un atome intermédiaire non magnétique, mais se produit, contrairement au précédent mécanisme, entre deux ions magnétiques de spin différent. Par ailleurs, on peut démontrer qu'un tel mécanisme est FM. Mais, dans le cas de notre étude sur la série II-VI dopé Mn et Co où tous les ions magnétiques sont soit de type Mn^{2+} , soit Co^{2+} , une telle situation n'est pas réalisable.

Un autre mécanisme d'échange, souvent cité dans la littérature, est le mécanisme d'échange cinétique de Zener, ou échange indirect [74]. Ce type d'échange se produit entre deux moments de spin localisés, le plus souvent d'orbitale d ou f , couplés par des porteurs itinérants de bande p ou s . La polarisation des électrons des bandes due aux interactions avec un site localisé se propage alors aux sites voisins. Ce mécanisme est décrit par un hamiltonien de type Kondo [75],

$$H = - \sum_i J \mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}^{h,e}, \quad (2.3)$$

avec \mathbf{S}_i l'opérateur vectoriel de spin associé à l'ion magnétique du site i et $\sigma^{h,e}$ l'opérateur de spin associé au trou de la bande de valence, noté h , ou aux électrons de la bande de conduction, noté e . Lorsqu'on considère des ions magnétiques localisés de type TMI, d'orbitale d , la constante d'échange associée à l'équation (2.3) peut alors se noter $J_{sp-d}^{h,e}$. Ce couplage peut être FM ou AFM selon les systèmes [76, 77]. Lorsque ce couplage est faible, i.e. que la polarisation des porteurs de charge est faible, cet effet peut être décrit par la théorie RKKY, à l'origine appliquée pour modéliser les couplages entre moments nucléaires par l'intermédiaire de porteurs de charge [78, 79, 80, 81], et les couplages entre moments d'orbitale d dans les métaux [74, 82, 81]. Cette méthode a notamment permis à Dietl *et al.* d'expliquer en partie le comportement FM de certains DMS comme le GaAs:Mn [21].

Il est à noter qu'il n'y a pas de réelle différence entre le mécanisme du superéchange, qu'on développera par la suite, et le mécanisme d'échange cinétique de Zener. Seul le choix de la modélisation du mécanisme change. Dans le cas du superéchange l'hamiltonien de Heisenberg inclut la constante d'échange J_{dd} entre les deux spins localisés, alors que dans le cas de l'échange cinétique de Zener l'hamiltonien de Kondo donne accès à la constante J_{sp-d} entre des porteurs de charge itinérants et un spin localisé, on peut alors déduire J_{dd} connaissant J_{sp-d} . Ces deux modèles présentent leurs avantages et leurs inconvénients, selon l'étude à mener. Aussi, s'il est vrai que le modèle cinétique de Zener a permis d'expliquer certains comportements magnétiques dans les DMS, il s'agissait de comportement à longue portée correspondant à l'établissement d'ordre magnétique dans les matériaux. Ici on contraire, on s'intéresse en particulier à définir les constantes d'échange premiers voisins J_{dd} , i.e. la constante d'échange entre les deux plus proches ions magnétiques dans les matériaux considérés. On comprend donc qu'on a tout intérêt à travailler avec un modèle donnant accès directement à J_{dd} , sans passer par l'intermédiaire de J_{sp-d} .

Cette constante d'échange J_{dd} pour une paire magnétique premiers voisins peut être déterminée de plusieurs manières. Elle peut être mesurée expérimentalement de façon directe par la méthode des marches d'aimantation, ou par la diffusion inélastique de neutron (il en sera d'ailleurs largement discuté dans les deux parties suivantes). Elle peut être également estimée, de façon indirecte et beaucoup moins précise, par mesure de la température de Curie-Weiss, ou par *fit* de la susceptibilité magnétique à haute température. Enfin, elle peut être établie par le calcul, soit numériquement *via* des techniques de simulation issues de la théorie de la fonctionnelle de densité, soit analytiquement par des modèles basés sur la seconde quantification et inspirés du modèle de Hubbard.

3 Les méthodes numériques

L'augmentation des capacités de calcul des ordinateurs a rendu les méthodes numériques extrêmement efficaces et incontournables dans l'étude d'un problème physique. Dans notre cas, ces méthodes visent à résoudre de la manière la plus exacte possible l'équation de Schrödinger d'un système quantique à plusieurs électrons. La description exacte d'un tel système se traduit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps où l'hamiltonien s'écrit, $H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}$, avec T_e et T_N représentant respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, et V_{ee} , V_{NN} , et V_{eN} l'énergie potentielle de Coulomb entre électrons, entre noyaux et entre électrons et noyaux.

Il est bien connu en mécanique quantique que, mise à part la solution de l'atome d'hydrogène ou de la molécule de dihydrogène, aucune solution exacte d'un système existe. Dans les années trente, une première méthode est développée pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs particules, il s'agit de la méthode d'Hartree-Fock basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons partant du fait que les noyaux beaucoup plus lourds que les électrons ont un mouvement lent par rapport à ceux-ci et ne sont donc soumis qu'au potentiel moyen créé par le nuage électronique. On peut ainsi résoudre le mouvement des noyaux indépendamment de celui des électrons, et réécrire l'hamiltonien de la façon suivante, $H = H_e + H_N$ avec $H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN}$ et $H_N = T_N + V_{NN}$. La méthode d'Hartree-Fock consiste alors à réécrire l'hamiltonien électronique à l'aide d'un potentiel effectif, et à prendre comme fonction d'onde d'essai un déterminant de Slater. Cette méthode donne une solution numérique au problème grâce à une méthode de résolution itérative, dite auto-cohérente. Cependant cette première méthode de calcul *ab initio*, très coûteuse en terme de temps de calcul, est mal adaptée pour résoudre des systèmes complexes comprenant un grand nombre de particules.

Aussi, une autre méthode, bien plus efficace va se développer dans les années soixante-dix. Il s'agit de la DFT, théorie de la fonctionnelle de densité (ou *Density-Functional Theory*). On peut généraliser cette méthode aux fonctionnelles d'énergie dépendantes des densités en charge et en spin, on parle alors de SDF, fonctionnelle de densité polarisée en spin (ou *Spin-Density-Functional*). Cette méthode est basée sur la théorie des principes premiers énoncées par Hohenberg, Kohn et Sham [83, 84], selon laquelle les propriétés électroniques et magnétiques d'un système dépendent uniquement de sa densité de particules $\rho(\mathbf{r})$. Il s'agit donc de s'intéresser au calcul de $\rho(\mathbf{r})$ plutôt qu'à celui des fonctions d'onde, ce qui simplifie grandement les calculs. On part alors de la fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho]$ puis à l'aide du principe variationnel de Lagrange, on obtient les équations

de Kohn-Sham que l'on résout de manière itérative par auto-cohérence, afin d'obtenir finalement $\rho(\mathbf{r})$.

Bien que la méthode de la DFT, ou de la SDF, soit exacte *a priori*, dans la pratique cette méthode est approximée, car la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation $E_{ech-corr}$, intervenant dans le calcul de $E[\rho]$, n'est connue de façon exacte pour aucun système, à l'exception d'un gaz d'électrons libres. Cependant des méthodes d'approximation existent, et permettent d'obtenir des valeurs physiques précises et en bon accord avec les données expérimentales.

Une des approximations les plus simples et les plus utilisées est la LDA, l'approximation de la densité locale (ou "Local Density Approximation") [85] dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est remplacée en tout point \mathbf{r} de l'espace par celle du gaz d'électrons homogène à la même densité constante. Pour les systèmes magnétiques, on a recours à la LSDA, l'approximation de la densité locale polarisée en spin (ou *Local Spin Density Approximation*). La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin "up" et "down" par des densités $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$.

Pour définir la constante d'échange premiers voisins J par ces méthodes numériques, une fois les densités $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ connues, on calcule l'énergie de l'état fondamental du système en faisant l'hypothèse qu'il est FM, on obtient E_{FM} , puis en faisant l'hypothèse qu'il est AFM, on obtient E_{AFM} . En prenant comme convention l'hamiltonien d'Heisenberg entre deux spins suivant $H = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ on a,

$$J = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{S_T(S_T + 1)}. \quad (2.4)$$

De par la définition du potentiel d'échange-corrélation, la L(S)DA décrit bien les systèmes physiques dont la densité électronique varie peu [86], comme dans le cas des métaux alcalins, ou pour les ferromagnétiques à éléments de transition que sont le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni, et leurs alliages [87, 59]. Cependant cette même méthode donne des résultats beaucoup moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la L(S)DA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la L(S)DA [88, 89]. Les systèmes où la LSDA est particulièrement insuffisante sont les systèmes à électrons fortement corrélés. Pour ces systèmes, dans lesquels on peut citer les oxydes de métaux de transition et de terres rares, des techniques plus élaborées existent, il s'agit entre autres de la LSDA+U. Le paramètre U , issu du modèle de Hubbard, et pour cela aussi appelé paramètre de Hubbard, rendant compte de la répulsion coulombienne entre électrons de même orbitale,

est ajouté à la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation et permet ainsi d'obtenir de meilleurs résultats [90].

La DFT compte aujourd'hui parmi un des plus importants outils disponibles dans l'étude de l'origine microscopique du comportement magnétique, et sert aussi à la prédiction des propriétés électroniques, et magnétiques dans une grande variété de matériaux. Ce constat est notamment dû à l'avantage de la théorie des principes premiers qui n'implique pas l'utilisation de paramètres phénoménologiques. Cependant, il est à noter que l'approximation de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation peut être en partie phénoménologique, et est souvent basée sur les calculs microscopiques des effets de corrélation dans les systèmes de gaz d'électrons.

Malgré l'importance des calculs *ab initio* comme la LSDA, il n'en reste pas moins que les modèles permettant d'établir des résultats analytiques restent indispensables à une compréhension profonde des mécanismes à l'œuvre dans les matériaux.

4 Les méthodes de calculs analytiques

L'hamiltonien d'Heisenberg permet certes de comprendre qualitativement et de façon phénoménologique un grand nombre de comportements magnétiques dans les matériaux, mais ne permet pas de calculer de façon purement théorique ces phénomènes. Pour cela il faut aller plus loin et établir des modèles basés sur la seconde quantification.

Le plus célèbre et le plus utilisé est sans nul doute, le modèle de Hubbard simple ou étendu, apparu en 1963, 1964 [91, 92, 93]. L'hamiltonien de Hubbard en seconde quantification s'écrit de la façon suivante,

$$H_{Hub} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{i,j} t_{ij} \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i n_j \quad (2.5)$$

où i et j sont les indices des orbitales prises en compte, $c_{i\sigma}^\dagger$ et $c_{i\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin σ dans l'orbitale i , $n_{i\uparrow}$ et $n_{i\downarrow}$ les opérateurs de comptage du nombre d'électrons d'orbitale i de spin $+1/2$ et $-1/2$, et $n_i = n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow}$. Le paramètre ε_i correspond à l'énergie de l'orbitale i , t_{ij} l'intégrale de saut effective entre les orbitales i , et j , U_i la répulsion électrostatique effective entre deux électrons appartenant à la même orbitale i , et enfin V_{ij} la répulsion électrostatique effective entre deux électrons appartenant à deux orbitales distinctes i et j .

L'hamiltonien de Hubbard se décompose donc en deux parties, une partie cinétique associée aux termes de saut $\sum_{i,j} t_{ij} \sum_{\sigma} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma})$, et une partie potentielle associée aux termes de répulsion électrostatique $\sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i n_j$.

Cet hamiltonien représente une très grande simplification par rapport à l'hamiltonien exact. On simplifie encore souvent ce modèle en ne considérant les interactions t et V qu'entre sites proches, c'est-à-dire premiers ou premiers et seconds voisins.

Pour établir une expression analytique de la constante d'échange J_{dd} à partir d'un hamiltonien de type Hubbard (2.6) on utilise une méthode perturbative au quatrième ordre en faisant l'hypothèse que pour des niveaux d'énergie proches de l'état fondamental, H_{Hub} et H_{ech} sont équivalents. Cette méthode perturbative est au quatrième ordre, car, comme présenté figure 2.1 dans le cas du superéchange, on doit passer d'un état initial $|i\rangle = |S, S-1\rangle$ à un état final $|f\rangle = |S-1, S\rangle$ et seul un minimum de quatre sauts peut assurer un tel changement.

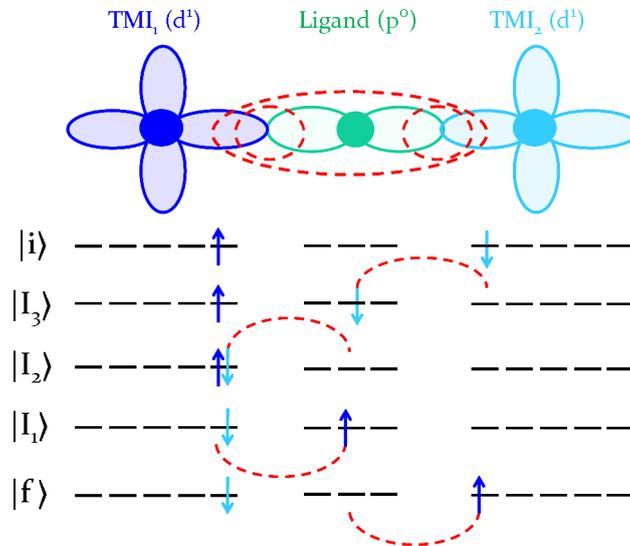


FIG. 2.1: Mécanisme de superéchange pour une paire d'ions d^1 couplée par un ligand p^0 en convention trou.

Nous allons, dans le chapitre qui suit, présenter les résultats théoriques, numériques et analytiques, concernant les DMS II-VI dopés Mn et Co qui existaient en amont de notre contribution originale.

Chapitre 3

Travaux existants

1 Calculs numériques

Parmi les tous premiers travaux sur les DMS réalisés en LDA ou LSDA on compte celui de Wei et Zunger [94] étudiant le composé CdTe:Mn, celui de Shirai *et al.* [95] traitant le GaAs:Mn, et celui de Akai [96] s'intéressant au InAs:Mn.

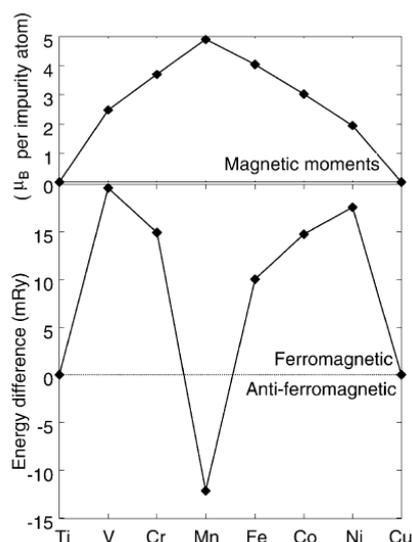


FIG. 3.1: Etude du comportement FM ou AFM du semi-conducteur ZnO dopé par des TMI 3d. L'axe vertical représente la différence d'énergie totale entre l'état FM et AFM par unité de cellule. Si cette différence d'énergie est positive, alors l'état le plus stable est FM dans le cas contraire l'état le plus stable est AFM. La figure du haut représente le moment magnétique total par TMI.[26]

Une des premières études qui va attirer l'attention de toute la communauté scientifique est celle de Sato *et al.* en 2001 réalisée sur le ZnO dopé par des TMI [26, 27]. Les principaux

résultats de cette étude sont donnés figures 3.1 et 3.2. Ces résultats ont été obtenus par des calculs réalisés avec la méthode Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) basée sur la LDA [97] avec la paramétrisation de Morruzi, Janak et Williams [98]. Le système ZnO dopé par des TMI est traité par la méthode de supercellule ¹. D'après cette étude, il apparaît donc que dans la série du ZnO dopé par des ions $3d$, seul le ZnO:Mn serait AFM, et que de plus lorsque celui-ci serait dopé p il deviendrait également FM. Le ZnO:Co, entre autres, d'après ces calculs, affiche un comportement FM sans dopage additionnel. De tels résultats, basés sur la méthode de LDA se voient d'ailleurs confirmés et étendus aux semi-conducteurs hôtes ZnX (X=S, Se, Te) [99].

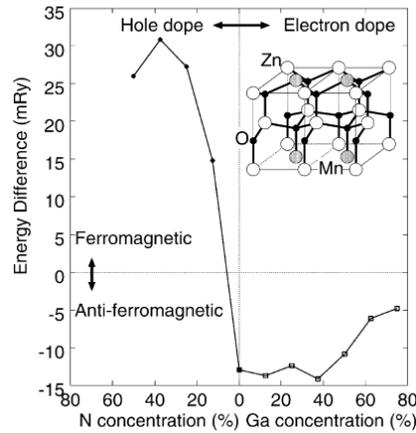


FIG. 3.2: Étude du comportement FM ou AFM du ZnO dopé Mn en présence de porteur. L'axe vertical représente la différence d'énergie totale entre l'état FM et AFM par unité de cellule en fonction de la concentration en porteur. [26]

D'autres études basées sur la LSDA vont montrer, contrairement aux résultats précédents, que le ZnO:Co pour être FM a besoin de porteurs additionnels. Pour certains, ces porteurs doivent être des électrons, c'est le cas des résultats présentés par Lee et Chang [100]. Dans cet article, la LSDA avec la correction de gradient généralisé (GGA) est utilisée. Pour d'autres, seuls les trous peuvent stabiliser le ZnO:Co dans un état FM [101]. Dans l'article de Spaldin [101], la LSDA est implémentée dans le code SIESTA [102, 103, 104]. Enfin dans l'étude menée par Sluiter *et al.* [105], les calculs basés sur de la LSDA implémentée dans le programme VASP [106] donnent, pour le composé ZnO dopé par des ions $3d$, les résultats présentés figures 3.3 et 3.4. Dans la figure 3.4, on constate que pour $N_d = 1; 3; 5; 6; 8, 5$ le système devrait avoir un fort comportement FM, pour

¹La méthode dite de supercellule consiste à simuler la dilution magnétique par la prise en compte d'une grande cellule dans laquelle on introduit quelques atomes magnétiques (par exemple 1 TMI pour 100 atomes soit une dilution de 1%). Il est à noter qu'une telle méthode introduit un biais par la présence d'un ordre magnétique à longue portée, la distribution des ions magnétiques de plusieurs supercellules n'étant pas aléatoire.

$N_d = 5$ comme c'est le cas pour le dopage Mn^{2+} le système devrait être AFM, et enfin pour $N_d = 2; 4; 6; 7$ les énergies $E_{FM} = E_{AFM}$. Une des conclusions de l'article est donc que pour le ZnO:Co possédant un Co^{2+} avec $N_d = 7$ un dopage en trou ou en électron permettrait de rendre le système FM.

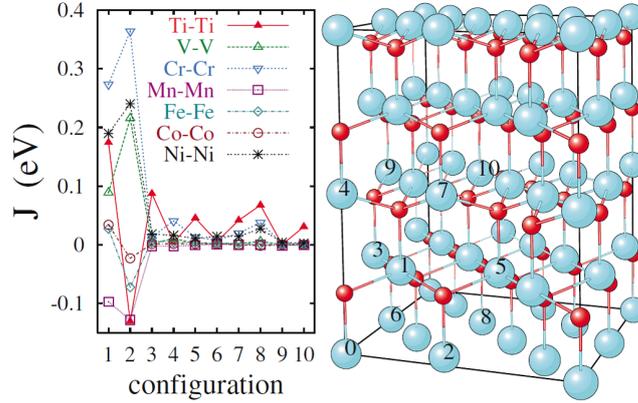


FIG. 3.3: À gauche est présenté l'échange J_{dd} (notée J) entre une paire d'ions $3d$ dans le ZnO formée par le site 0 et le site N , numérotée sur l'axe x , et représentée sur la figure de droite (maille de supercellule W de ZnO). Dans la figure de droite les grandes sphères bleues (rouges) illustrent Zn (O). J positive correspond à un échange FM.[105]

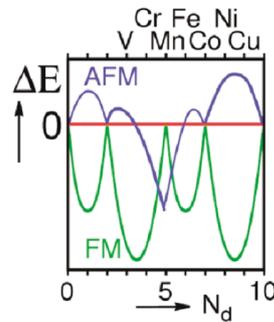


FIG. 3.4: La courbe en violet représente E_{AFM} (la courbe en vert E_{FM}) en fonction de N_d donnant le nombre d'électrons présents dans l'ion magnétique $3d$ considéré.[105]

Ainsi, on peut constater que ces articles basés sur de la LSDA implémentée dans différents programmes peuvent donner des résultats très différents, voire contradictoires. En 2003, Sandratskii réalise une comparaison entre la méthode LDA et LDA+U sur le DMS ZnSe:Mn [107]. Le résultat présenté figure 3.5 montre l'insuffisance de la méthode LDA pour rendre compte du comportement d'un DMS. Le paramètre U , rendant compte de l'interaction de Coulomb intra-orbitale d , semble indispensable pour simuler correctement l'état électronique et magnétique d'un DMS. Les travaux réalisés par Chanier *et al.*

[108, 109], et Iusan *et al.* [110] à la fin des années deux mille confirment ces résultats.

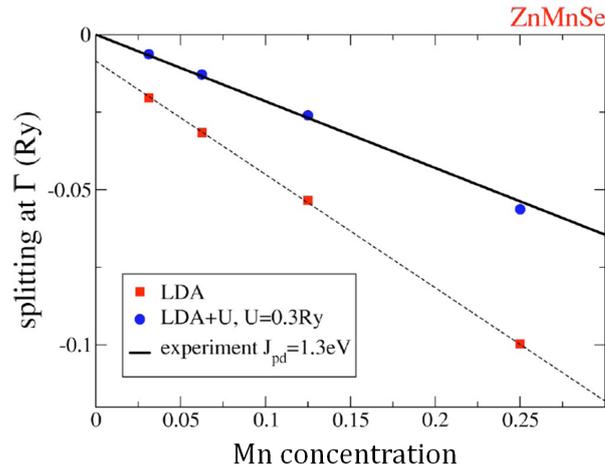


FIG. 3.5: L'axe vertical représente la valeur (en R_y) de la séparation de la bande de valence au point Γ dû à l'interaction d'échange. Les calculs sont réalisés en LDA et LDA+U. La courbe en trait plein correspond à la valeur expérimentale du paramètre J_{pd} . [107]

Afin de comprendre les problèmes fondamentaux que pose l'utilisation de la LSDA par rapport à la LSDA+U, Chanier *et al.* dans leur article [108] comparent la densité d'états (DOS) du ZnO:Mn et du ZnO:Co obtenues par LSDA avec celles obtenues par LSDA+U. La figure 3.6 met ainsi en exergue les insuffisances de la LSDA. En effet, la structure électronique du ZnO dopé Mn ou Co est bien connue grâce notamment à des expériences telles que la photoémission. Par exemple, le gap E_g de ces composés doit être aux alentours de 3,4 eV, or il est évident que la LSDA sous-estime largement cette valeur. De plus si on s'intéresse à la position des niveaux 3d du Co par exemple il semble clair qu'ils se situent dans le gap, entre la bande de conduction et de valence, ce qui entraîne une hybridation entre les orbitales 3d vides et occupées et donne au composé un caractère semi-métallique qu'il n'a manifestement pas au vu des expériences. En revanche lorsqu'on s'intéresse à la position des mêmes niveaux mais obtenue par LSDA+U, les niveaux 3d occupés se sont rapprochés de la bande de valence et le caractère isolant du composé est rétabli.

Lorsque l'on compare à présent la différence entre les résultats obtenus pour la constante d'échange premiers voisins J_{dd} en LSDA, en LSDA+U, et expérimentalement, il apparaît que la méthode LSDA+U permet de reproduire bien mieux les valeurs de J_{dd} , dans le cas de la série ZnX (X=O, S, Se, Te) dopée Mn et Co (voir figure 3.7). Pour obtenir de tels résultats, Chanier *et al.* ont utilisé des calculs de supercellule au moyen de la méthode LSDA+U implémentée par FPLO (*Full Potential Local-Orbital*) [111, 112].

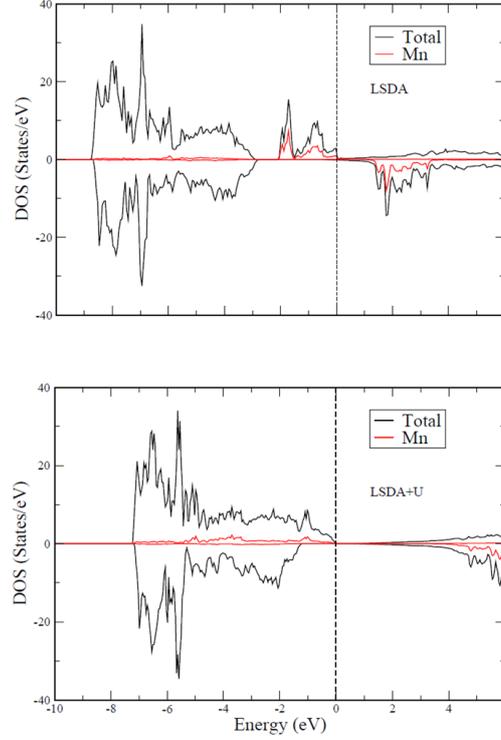


FIG. 3.6: Diagramme de densité d'états FM en LSDA, et LSDA+U ($U = 6$ eV) de la supercellule $\text{Mn}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$. [108]

	Expt.	LSDA+U		LSDA
	J_{dd}^{exp} (meV)	J_{dd} (meV)	U (eV)	J_{dd} (meV)
ZnO:Mn	-2.09	-2.18	6	-6.02
ZnS:Mn	-1.41 ; -1.39	-1.39	6	-5.41
ZnSe:Mn	-1.05 ; -1.06	-1.19	4	-3.25
ZnTe:Mn	-0.75 ; -0.76	-0.65	4	-2.29

	Expt.	LSDA+U		LSDA
	J_{dd}^{exp} (meV)	J_{dd} (meV)	U (eV)	J_{dd} (meV)
ZnO:Co	-2.0	-1.73	6	-1.39
ZnS:Co	-4.09	-4.13	4	-7.26
ZnSe:Co	-4.26	-3.36	4	-6.26
ZnTe:Co	-3.27	-3.32	4	-6.94

FIG. 3.7: Comparaison des valeurs de constante d'échange premiers voisins J_{dd} obtenues par LSDA, par LSDA+U et expérimentalement. [109]

Dans les DMS II-VI considérés, deux structures cristallines existent, la structure W et ZB. La structure W est un système hexagonal, avec une coordination tétraédrique et

une symétrie locale trigonale. Elle appartient au groupe d'espace $P6_3mc$. La structure ZB, quant à elle, est un système cubique, avec également une coordination tétraédrique. Elle appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Si ces deux structures cristallines sont assez semblables *a priori*, une différence significative apparaît en ce qui concerne leurs constantes d'échange premiers voisins respectives. En effet, la structure W (par exemple le ZnO) présente deux constantes d'échange premiers voisins distinctes, une dans le plan hexagonal (*ab*) notée J_1^{in} , et une hors du plan (*ab*) notée J_1^{out} , alors que la structure ZB (par exemple le ZnS) ne présente qu'une seule constante d'échange premiers voisins, notée J_1 . Pour la structure ZB J_1^{in} et J_1^{out} sont égaux, on a donc $J_1^{in} = J_1^{out} = J_1$ (voir figure 3.8). La mise en évidence de cette différence a été tout d'abord établie expérimentalement grâce, entre autres, aux mesures de J_{dd} sur la série II-VI réalisées par MST ou INS.

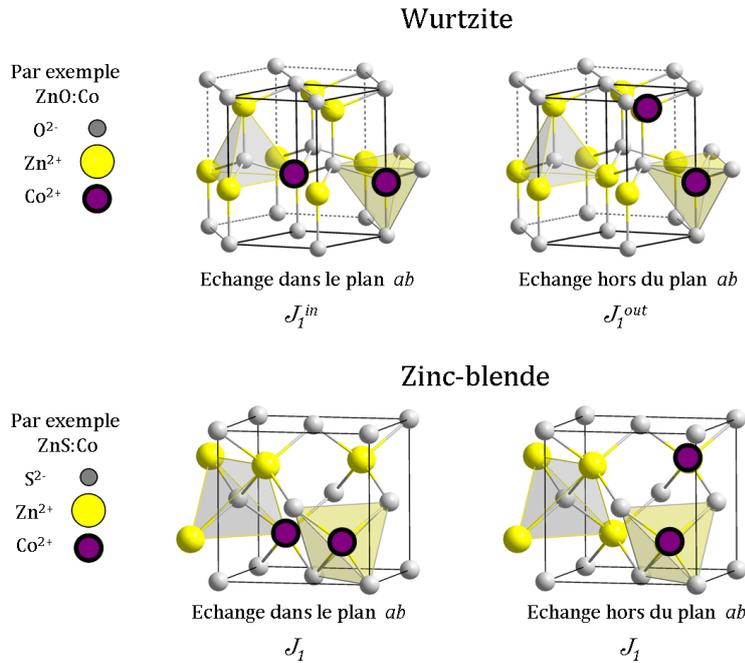


FIG. 3.8: Paires premiers voisins dans le plan et hors du plan (*ab*) dans les structures W et ZB.

Certains travaux vont venir confirmer par le calcul ces observations. Ainsi Chanier *et al.* mettent-ils en évidence cette anisotropie spatiale en établissant comme valeur pour le ZnO:Co, $J_1^{in} = -20 K$, et $J_1^{out} = -9 K$, et pour le ZnO:Mn, $J_1^{in} = -21 K$, et $J_1^{out} = -13 K$. Iusan *et al.* dont l'article est exclusivement consacré au ZnO:Co en utilisant la LSDA+U implémentée dans le programme VASP, confirment la présence d'une forte anisotropie spatiale, en obtenant $J_1^{in} = -29 K$ et $J_1^{out} = -11 K$ [110].

2 Calculs analytiques

La première théorie notable apportant des éléments d'explication sur le superéchange, principal mécanisme intervenant dans J_{dd} , fut donnée par Anderson dans les années cinquante [65, 68, 113]. Il mit notamment en évidence la prédominance du caractère AFM de ce mécanisme, en établissant la constante de superéchange,

$$J = -\frac{4b^2}{U} \quad (3.1)$$

avec b le paramètre d'hybridation entre deux orbitales d passant par un ligand, et U le paramètre associé à l'interaction de Coulomb de la couche d .

Dans les années soixante-dix Koiller et Falicov [114, 115, 116], reviennent sur le calcul du superéchange dans J_{dd} et établissent, dans le cas d'ions métalliques $3d$ séparés par un oxide $2p$, trois contributions à ce mécanisme,

$$J_{dd} = J_{dd}^{hh} + J_{dd}^{he} + J_{dd}^{ee} \quad (3.2)$$

où J_{dd}^{hh} correspond au superéchange réalisé par l'intermédiaire de trous $2p$, J_{dd}^{he} au superéchange réalisé par l'intermédiaire d'électrons $4s$ et de trous $2p$, et J_{dd}^{ee} au superéchange réalisé par l'intermédiaire d'électrons $4s$. L'importance relative de chacune des trois contributions est alors mise en évidence. D'après leurs calculs J_{dd}^{hh} interviendrait à hauteur de 95%, J_{dd}^{he} à hauteur de 5%, et J_{dd}^{ee} serait négligeable. Le mécanisme à comprendre et à quantifier est donc J_{dd}^{hh} .

Larson *et al.* dans les années quatre-vingt confirment l'importance du mécanisme J_{dd}^{hh} dans le superéchange (voir figure 3.9), et établissent pour la première fois une formule analytique de ce mécanisme valide pour la série II-VI dopée Mn [117, 118, 119, 120],

$$J_{dd}^{hh}(\mathbf{R}_{ij}) = -V_{pd}^4 \left[\frac{1}{U(\Delta - U)^2} - \frac{1}{(\Delta - U)^3} \right] f(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

V_{pd} correspond à un paramètre d'hybridation entre une orbitale p et d . U et Δ sont définis de la manière suivante,

$$U \equiv E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n) \quad (3.4)$$

$$\Delta \equiv E(d^{n+1}\underline{L}) - E(d^n), \quad (3.5)$$

avec $E(d^{n+1}) - E(d^n)$ l'affinité électronique, $E(d^n) - E(d^{n-1})$ l'énergie d'ionisation et $E(d^n)$ l'énergie de l'état fondamental de l'ion métallique de transition de configuration

$3d^n$. Dans l'expression de Δ , \underline{L} indique la présence d'un trou dans la bande de valence issu du saut d'un électron vers une orbitale d .

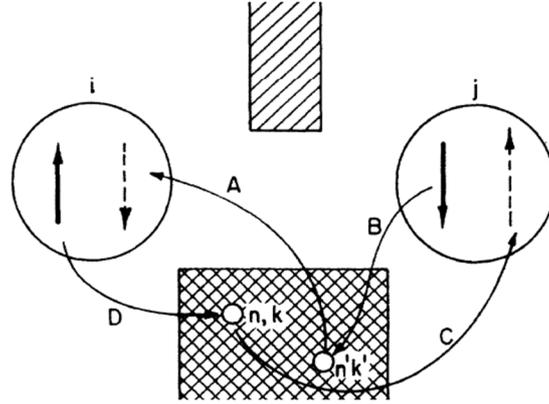


FIG. 3.9: Diagramme représentant la contribution $J_{dd}^{hh}(\mathbf{R}_{ij})$ au quatrième ordre. Les bandes de valence pleines, les bandes de conduction vides, et les niveaux d du Mn aux sites R_i et R_j sont représentés. Les flèches solides (en pointillé) aux sites i et j représentent l'état initial (final) des états de spin du Mn. Les termes participant au mécanisme J_{dd}^{hh} au quatrième ordre sont représentés par les transferts de spin A , B , C , D . Les états intermédiaires sont notés (n, k) et (n', k') [119].

Les paramètres U et Δ sont des paramètres de structure électronique déterminés expérimentalement en ajustant les spectres de photoémission directe (PES ou PE, *Photoemission Spectroscopy*) ou inverse (IPES ou IPE, *Inverse Photoemission Spectroscopy*). Pour reproduire les spectres expérimentaux obtenus par PES ou IPES, on utilise le modèle d'interaction de configuration noté CI qui est une méthode post-Hartree-Fock. D'ailleurs, Mizokawa *et al.* montrent au début de années quatre-vingt-dix que l'ensemble des résultats expérimentaux en photoémission obtenus sur des impuretés magnétiques de type $3d$ dans les semi-conducteurs II-VI peuvent être expliqués par le modèle CI [121]. Ils établissent notamment que les spectres peuvent être "fittés" grâce à trois paramètres ajustables U , Δ et $(pd\sigma)$. Le *fit*, par comparaison avec le spectre expérimental, permet ainsi de déterminer ces trois paramètres pour un composé donné, comme montré dans la figure 3.10 pour la série ZnX:Mn ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Le paramètre d'hybridation V_{pd} , quant à lui, ne peut être exprimé dans le modèle de Larson qu'indirectement grâce à la formule également établie par Larson de J_{pd} . La dépendance de cette formule en V_{pd} , ainsi que la mesure de J_{pd} obtenue par expérience magnéto-optique ou PE, permet d'en déduire finalement la valeur de hybridation V_{pd} .

Le dernier facteur à établir pour obtenir J_{dd}^{hh} d'après l'équation (3.3) est la dépendance en r , présente dans la fonction $f(\mathbf{r})$. Plusieurs travaux basés sur des considérations phénoménologiques concernant la série II-VI dopée Mn donnent différents résultats. Pour Larson *et al.* cette dépendance est du type $f(\mathbf{r}) \simeq 51,2 \exp(-4,89r^2)$ [119], pour Twadowski *et al.* $f(\mathbf{r}) = r^{-6,8}$ [122], pour Galazka *et al.* $f(\mathbf{r}) = r^{-5}$ [123], et pour Rusin *et al.* $f(\mathbf{r}) = r^{-8,5}$ (avec $r = R_{ij}/a$ où a est le paramètre de maille et R_{ij} la distance entre les deux ions magnétiques i et j considérés) [124].

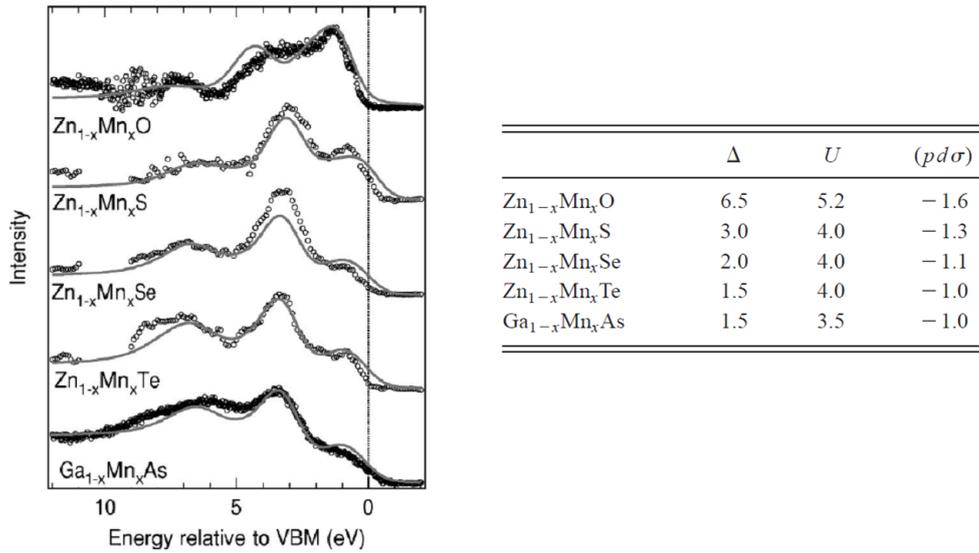


FIG. 3.10: À gauche : Spectres PE du Zn_{0,93}Mn_{0,07}O, Zn_{0,81}Mn_{0,19}S, Zn_{0,81}Mn_{0,19}Se, Zn_{0,68}Mn_{0,32}Te, et Ga_{0,93}Mn_{0,07}As. Les énergies de liaison sont données en VBM (*Valence Bande Maximum*) du semiconducteur hôte. Les courbes issues des calculs sont montrées en trait plein. À droite : Paramètres utilisés pour calculer les spectres PE donnés en eV [125].

Cependant les résultats, précédemment évoqués, ne permettent pas de donner sur l'ensemble de la série II-VI dopée Mn des valeurs de J_{dd} , même pour les premiers voisins, en bon accord avec les mesures expérimentales. De plus, il est question uniquement du dopage au Mn. Un des seuls papiers traitant d'un dopage autre que le Mn et comprenant le Co est celui de Blinowski *et al.*, mais le calcul établi dans cet article ne permet pas de comparaison avec l'expérience [126].

3 Conclusion

Les DMS II-VI dopés Mn et Co ont été largement étudiés par les calculs numériques, et il apparaît que la LSDA+U permet de reproduire de façon assez satisfaisante les valeurs de J_{dd} premiers voisins obtenues expérimentalement par INS ou méthode MST. La LSDA+U a même permis de confirmer la présence d'une anisotropie spatiale de J_{dd} dans la structure W pour le ZnO:Mn et le ZnO:Co. Cependant pour le ZnO:Mn où les données expérimentales de J_1^{in} , et J_1^{out} sont bien connues, les valeurs obtenues par LSDA+U ne permettent de donner qu'un accord qualitatif avec l'expérience.

Pour ce qui est des résultats analytiques existants, des lacunes majeures sont toujours présentes. En effet si le calcul perturbatif de J_{dd} à l'ordre quatre a bien été établi par Larson [119] dans le cas de la série ZB II-VI dopée Mn, il n'en n'est pas de même pour la série II-VI dopée Co, et un des seuls papiers traitant de ce dopage [126] ne permet pas de comparaison avec l'expérience. Aussi une des originalités de notre travail a-t-elle été d'étendre le résultat proposé par Larson à la série dopée Co, ainsi qu'aux structures W. De plus même dans le travail de Larson établi sur la série dopée Mn, un des paramètres, V_{pd} , ne peut être établi qu'indirectement et l'expression $f(\mathbf{r})$ reste sujet à discussion. V_{pd} en particulier dans le travail de Larson se déduit de la formule de $J_{p-d}(V_{pd})$ et de la mesure J_{p-d} connue par expériences magnéto-optiques ou PE. Or, un des points importants de notre travail est précisément d'établir une expression de J_{dd} premiers voisins ne dépendant que de trois paramètres tous accessibles expérimentalement par PE (U , Δ et $(pd\sigma)$), cette technique de mesure étant, par ailleurs, une des plus fiables pour établir la structure électronique d'un composé.

En outre, le paramètre d'hybridation $(pd\sigma)$ reste difficile à établir, et même en PE les valeurs de U et Δ sont obtenues de façon bien plus sûre que $(pd\sigma)$. Aussi un travail intéressant rendu possible par l'expression analytique de $J_{dd}(U, \Delta, (pd\sigma))$ et les valeurs expérimentales connues de J_{dd} premiers voisins, permet d'avoir accès à $(pd\sigma)$ par un autre moyen que le *fit* des spectres PE.

Une autre lacune des travaux analytiques existants est l'absence d'explication quantitative, et même qualitative en ce qui concerne l'anisotropie spatiale de J_{dd} premiers voisins présente dans les composés de structure W, comme le ZnO. Nous verrons dans le chapitre suivant dans quelle mesure l'expression analytique de $J_{dd}(U, \Delta, (pd\sigma))$ permet de combler cette lacune.

Dans les années deux mille une intéressante observation est faite. Contrairement aux autres matériaux, une différence importante apparaît entre les valeurs de J_{sp-d}^v des DMS II-VI à base de ZnO obtenues par PE et par expériences de magnéto-optique [127, 128, 125, 129, 130]. Dietl [131] met ainsi en évidence une particularité du ZnO. Ce composé a, en effet, une forte hybridation $p-d$ accompagnée d'une forte valeur de ses paramètres U et Δ . Dans de tels composés, le terme perturbatif T_{pd} rendant compte de l'hybridation n'est alors plus assez faible pour être considéré seulement à l'ordre deux, et l'ordre quatre correspondant au calcul de J_{dd} doit être établi.

Dans le travail original, présenté dans le chapitre suivant, on propose une description quantitative, pour l'ensemble de la série II-VI dopée Mn et Co, de l'échange J_{dd} premiers voisins. Pour cela, notre modèle basé sur le superéchange d'Anderson n'est plus décrit, comme c'était le cas dans les précédents modèles, dans l'espace des k , mais adopte une vision purement locale du transfert d'électrons $p-d$. Le choix d'une telle description, par la simplification qu'elle engendre, permet alors de prendre en compte l'interaction de Coulomb entre orbitales d , d'inclure le potentiel cristallin de l'ion magnétique $3d$, et enfin d'avoir une description précise de l'hybridation $p-d$ en fonction des paramètres de Slater-Koster, $(pd\sigma)$ et $(pd\pi)$.

Il est particulièrement important de montrer le bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de J_{dd} premiers voisins, non seulement pour ZnO, mais pour l'ensemble des DMS II-VI. En effet, seule une cohérence des résultats sur l'ensemble de la série permet de valider les approximations choisies pour établir l'expression analytique de J_{dd} .

Chapitre 4

Travaux originaux

Dans ce chapitre, on présente l'étude menée sur le calcul analytique du superéchange J_{dd} de paires TMI premiers voisins dans un composé II-VI. Une partie des résultats, concernant les DMS II-VI dopés Mn, a été publiée dans Phys. Rev. B [1]. Quant aux DMS II-VI dopés Co dont fait partie le ZnO:Co, les résultats obtenus sont toujours en cours de rédaction.

1 L'hamiltonien choisi

Pour décrire ce système, on va se baser sur l'hamiltonien isolé des deux métaux de transition et du ou des ligands, ce qui constituera notre hamiltonien de départ non perturbé, i.e. d'ordre zéro, noté H_0 . Puis, on rajoutera à H_0 une perturbation notée T_{pd} correspondant à une hybridation entre les orbitales d et p des atomes isolés. On a donc,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_{pd} \quad (4.1)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_d + \hat{H}_p \quad (4.2)$$

Explicitons, à présent, H_d pour un TMI, H_p pour un ligand, et T_{pd} . Pour cela, on utilise l'approximation du modèle $p - d$ introduit par Kanamori [132] et repris dans les récents travaux de Bocquet, Fujimori, et Mizokawa[133, 134]. Une telle forme de l'hamiltonien choisie s'avèrera extrêmement utile lorsque il s'agira de comparer théorie et expérience. Les hamiltoniens ainsi obtenus sont les suivants,

$$\hat{H}_d = \epsilon_d \hat{N}_d + \hat{H}_{CF,d} + \hat{W} \quad (4.3)$$

$$\hat{H}_p = \epsilon_p \hat{N}_p + \hat{H}_{CF,p} + \hat{U}_p \quad (4.4)$$

Dans les équations (4.3) et (4.4), le premier terme correspond à l'énergie d'une particule de la couche de valence considérée, multipliée par le nombre de particules se trouvant sur cette couche. Pour simplifier les notations par la suite, on se place en convention trou. Nous introduisons également, $\hat{n}_{m,s} = c_{m,s}^\dagger c_{m,s}$ (c représentera d ou p selon les cas) et $\hat{n}_m = \sum_s \hat{n}_{m,s}$. De cette manière on peut réécrire,

$$\hat{N}_d = \sum_{m,s} d_{m,s}^\dagger d_{m,s} \quad (4.5)$$

$$\hat{N}_p = \sum_{m,s} p_{m,s}^\dagger p_{m,s} \quad (4.6)$$

comme,

$$\hat{N}_l = \sum_m \hat{n}_m \quad (4.7)$$

Si $l = d$, alors $c_{m,s} = d_{m,s}$ (de même $c_{m,s}^\dagger = d_{m,s}^\dagger$), et si $l = p$, alors $c_{m,s} = p_{m,s}$ (de même $c_{m,s}^\dagger = p_{m,s}^\dagger$).

Le deuxième terme des équations (4.3) et (4.4) correspond à l'influence du champ cristallin respectivement sur le niveau des orbitales d et p . Par influence du champ cristallin, on entend les interactions de Coulomb qui existent entre une particule donnée par exemple de la couche d et le reste des particules constituant le réseau cristallin. On peut l'écrire de la façon suivante,

$$\hat{H}_{CF,l} = \sum_m V_{mm} \hat{n}_m \quad (4.8)$$

Enfin, le troisième terme correspond à l'influence de l'interaction de Coulomb au sein même de la couche de valence de l'ion considéré. \hat{W} et \hat{U}_p sont une approximation de l'interaction de Coulomb générale,

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l,s,s'} w_{ijkl} c_{i,s}^+ c_{j,s'}^+ c_{l,s'} c_{k,s}$$

$$w_{ijkl} = \int \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_k(r) \varphi_l(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'$$

Pour les ions de type p , on traduit cette interaction par une énergie U_p (énergie moyenne de Coulomb entre deux particules de couche p), multipliée par le nombre de couples de particules pouvant être formés à partir du nombre N_p de particules se trouvant

sur l'orbitale p . Ainsi,

$$\begin{aligned}\hat{U}_p &= U_p \frac{\hat{N}_p(\hat{N}_p - 1)}{2} \\ &= U_p \frac{\hat{N}_p^2 - \hat{N}_p}{2}\end{aligned}\quad (4.9)$$

Pour les ions de type d , on a

$$\begin{aligned}\hat{W} &= U_d \sum_m \hat{n}_{m,\uparrow} \hat{n}_{m,\downarrow} + \frac{U'_d}{2} \sum_{m \neq m'} \hat{n}_m \hat{n}_{m'} - \frac{J_{Hd}}{2} \sum_{m \neq m'} (2\mathbf{s}_m \mathbf{s}_{m'} + \frac{1}{2} \hat{n}_m \hat{n}_{m'}) \\ &\quad + J_{Hd} \sum_{m \neq m'} d_{m\uparrow}^\dagger d_{m'\uparrow} d_{m\downarrow}^\dagger d_{m'\downarrow}, \text{ on note}\end{aligned}\quad (4.10)$$

$$\begin{cases} \hat{s}_m^z &= (\hat{n}_{m\uparrow} - \hat{n}_{m\downarrow})/2 \\ \hat{s}_m^+ &= d_{m\uparrow}^\dagger d_{m\downarrow} \\ \hat{s}_m^- &= d_{m\downarrow}^\dagger d_{m\uparrow} \end{cases}\quad (4.11)$$

Le premier terme de (4.10) correspond à l'interaction de Coulomb entre deux particules coexistant sur une même orbitale d , ce qui se traduit par l'énergie U_d multipliée par le nombre de couples de particules coexistant sur les mêmes orbitales d .

Le deuxième terme, quant à lui, prend en compte l'interaction de Coulomb pour des particules appartenant à des orbitales d différentes, ce qui se traduit cette fois par une énergie U'_d multipliée par le nombre de couples de particules dans cette situation.

Le troisième terme prend en compte l'interaction d'échange de Hund (aussi appelée interaction d'échange directe ou interaction d'échange potentielle) grâce à la constante $J_{Hd}/2$ (on peut démontrer que $J_{Hd} > 0$) suivie d'une somme constituée de deux termes, qui correspond au nombre de paires de spins identiques appartenant à des orbitales différentes. Ainsi ces couples, en plus de l'interaction de Coulomb "classique", représentée par la constante U'_d , sont soumis à une interaction de Coulomb "quantique" représentée par l'échange de Hund $J_{Hd}/2$.

Tous les termes de l'équation (4.10) expliqués jusqu'à présent donnent lieu à des éléments diagonaux matriciels de l'interaction de Coulomb, seul le quatrième terme va permettre de coupler des états hors diagonaux. Il s'agit là encore d'une interaction de Hund mais entre une orbitale pleine et une orbitale vide, lorsque cela est possible.

L'opérateur W dépend des paramètres U_d , U'_d , et J_{Hd} . Ces paramètres appelés paramètres de Kanamori [67], peuvent être évalués grâce aux relations connues avec les

paramètres de Racah. Ils ont été explicités notamment dans les références [133, 134],

$$\begin{cases} U_d &= A + 4B + 3C \\ U'_d &= A - B + C \\ J_{Hd} &= \frac{5}{2}B + C \end{cases} \quad (4.12)$$

on peut écrire la relation $U'_d = U_d - 2J_{Hd}$. Les paramètres de Racah A , B , et C (avec $\{A,B,C\} > 0$ pour la couche d), introduits par Racah dans les années quarante, permettent de trouver les valeurs propres de l'hamiltonien de Coulomb exact pour différentes configurations p^n , d^n et f^n d'ions libres [135, 136, 137, 138]. Ils ont ainsi pu être établis par spectroscopie pour chaque ion donné. Ici, \hat{W} correspond à une approximation de cet hamiltonien de Coulomb et dépend également de ces paramètres (pour plus de détails voir [139, 140, 141]).

D'après (4.12), on a $U_d > U'_d > 0$ et $-J_{Hd}/2 < 0$. Pour minimiser son énergie, le système va chercher à avoir le maximum de particules de spins identiques sur des orbitales différentes. La première règle de Hund est ainsi vérifiée.

À \hat{W} pour la couche d correspond \hat{U}_p pour la couche p . Les particules de la couche d étant fortement corrélées par rapport à celles de la couche p , i.e. $U_d \gg U_p$, on admet donc comme valide l'hypothèse selon laquelle U_p est négligeable. On prendra $U_p = 0$.

Il est à noter également que l'interaction spin-orbite n'est prise en compte ni dans H_d ni dans H_p . En effet, par exemple pour la couche d , U_d est de l'ordre d'une dizaine d'électron-volts, J_{Hd} d'un dixième d'électron-volt, alors que le paramètre ξ du terme spin-orbite n'est que de quelques centièmes d'électron-volts. Il est donc négligé.

Nous explicitons à présent la perturbation T_{pd} , correspondant à un terme de couplage entre les orbitales p et d , aussi appelé hybridation $p-d$, et se traduisant dans notre modèle de la façon suivante,

$$\hat{T}_{pd} = \sum_{n,m,\alpha,\beta,s} t_{\alpha m \beta n} (d_{\alpha m s}^\dagger p_{\beta n s} + p_{\beta n s}^\dagger d_{\alpha m s}) \quad (4.13)$$

Les sommes sur α et β désignent respectivement la somme sur les deux TMI et sur le ou les ligands éventuels. Les sommes sur les indices m et n désignent, quant à elles, respectivement, la somme sur les orbitales d du TMI α considéré, et les orbitales p du ligand β considéré. Chacun des termes de cette quadruple somme, correspond au transfert (d'où la notation T) d'une particule de l'orbitale p à l'orbitale d (ou de l'orbitale d à l'orbitale p) lorsque la configuration du système le permet. L'amplitude de ce transfert, ou saut de charge, est exprimée par $t_{\alpha m \beta n}$.

2 L'expression de J_{dd}

Le calcul analytique de J_{dd} , que nous noterons simplement J ici, part de l'expression suivante,

$$J = -\frac{1}{2\sqrt{S_1 S_2}} \langle f | \hat{H} | i \rangle$$

et plus précisément du calcul de $\langle f | \hat{H} | i \rangle$. L'hamiltonien du système se met sous la forme $H = H_0 + T_{pd}$, T_{pd} étant vu comme un terme perturbatif.

Le calcul de $\langle f | \hat{H} | i \rangle$ est alors obtenu par théorie perturbative au quatrième ordre,

$$J = -\frac{1}{2\sqrt{S_1 S_2}} \sum_{I_1, I_2, I_3 \in CTE} \frac{\langle f | T_{pd} | I_1 \rangle \langle I_1 | T_{pd} | I_2 \rangle \langle I_2 | T_{pd} | I_3 \rangle \langle I_3 | T_{pd} | i \rangle}{(E_0 - E_{I_1})(E_0 - E_{I_2})(E_0 - E_{I_3})} \quad (4.14)$$

avec $I_i \in CTE$ signifiant que les états intermédiaires sont des états excités dus à un transfert de charge.

Le calcul détaillé de l'expression (4.14) est entièrement développé dans l'Annexe A section 1, 2, et 3. Lorsque les deux ions magnétiques sont identiques, on obtient finalement,

$$J = K_1 \sum_{m, m'}^{occ} \tau_{mm'}^2 + K_2 \sum_m^{occ} \sum_{m'}^{inocc} (\tau_{mm'}^2 + \tau_{m'm}^2) \quad (4.15)$$

avec,

$$\tau_{mm'} = \sum_{\beta, n} t_{1m\beta n} t_{2m'\beta n} \quad (4.16)$$

$$K_1 = -\frac{1}{2S^2 \Delta_{eff}^2} \left(\frac{r^2}{U_{eff}} + \frac{1}{\Delta_{eff}} \right) \quad (4.17)$$

$$K_2 = \frac{J_{Hd}}{2S \Delta_{eff}^2 (U_d - 3J_{Hd})(U_d + (N-2)J_{Hd})} \quad (4.18)$$

et,

$$\Delta_{eff} = \Delta + J_{Hd} \frac{7}{9} (N-1) \quad (4.19)$$

$$U_{eff} = \frac{(U_d + 4J_{Hd})(U_d + (N-2)J_{Hd})}{U_d + 3J_{Hd}} \quad (4.20)$$

On rappelle que,

$$U_d = A + 4B + 3C \quad (4.21)$$

$$J_{Hd} = \frac{5}{2}B + C \quad (4.22)$$

$$\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d - U(N - 1) \quad (4.23)$$

$$U = U_d - \frac{20}{9}J_{Hd} \quad (4.24)$$

Le paramètre r qui apparaît dans l'expression (4.17) correspond au facteur de réduction de la répulsion coulombienne pour les configurations des états excités.

Nous pouvons voir que l'expression de J (4.15) se décompose en deux termes. Le premier terme apporte une contribution AFM à la constante d'échange J ($K_1 < 0$), et correspond à la contribution dite d'Anderson du mécanisme de superéchange [65]. Le second terme, quant à lui, apporte une contribution FM ($K_2 > 0$), et correspond à la contribution dite de Geertsma du mécanisme de superéchange [142, 143]. Cependant le rapport $|K_2/K_1| \sim 0.1$, car la contribution AFM est de l'ordre de $J_{AFM} \sim \tau^2/U_d$, alors que la contribution FM, elle, est de l'ordre de $J_{FM} \sim J_{Hd}\tau^2/U_d^2 \sim J_{AFM}J_{Hd}/U_d$. Aussi la constante d'échange J reste finalement AFM, sauf dans le cas particulier où J_{AFM} s'annule. C'est le cas par exemple lorsque les liaisons forment un angle de 90° pour $N = 1$, car l'amplitude du saut effectif de la particule pour les orbitales occupées notée $\tau_{mm'}$ dépendant de la géométrie des liaisons métal-ligand-métal s'annule. Cependant, dans le cas de la série II-VI dopée par des TMI de même type avec $N \leq 5$, l'expression de J (4.15) sera toujours AFM.

Nous allons, à présent, appliquer la formule de J , donnée équation 4.15, au cas particulier de la série II-VI dopée Mn et Co. Il s'agit de calculer les chemins effectués par les particules lors des sauts (voir Annexe A section 4). On se place ici, pour simplifier les expressions analytiques, dans le cas de structures W non déformées (encore appelées idéales). En effet, La structure W, comme tout système hexagonal, est décrite par deux paramètres de maille, a et c , auquel s'ajoute un troisième $u \simeq a/c\sqrt{3}/8$ décrivant le léger déplacement d'un cation par rapport au centre de gravité du tétraèdre d'anions premiers voisins. De plus dans un W on a $c/a = \sqrt{8/3}(1 + \varepsilon)$. Lorsque la structure W est non déformée, alors $\varepsilon = 0$, $c/a = \sqrt{8/3}$, et $u \simeq 3/8$. Cette relation nous indique que dans le cas idéal chaque atome du W est dans un tétraèdre parfait.

Expression de J_{dd} premiers voisins pour la série II-VI dopée Mn^{2+} :

$$J_1^{in} = \frac{K_1}{9} \left(1 + \frac{16}{\eta^2} + \frac{10}{\eta^4} \right) (pd\sigma)^4 \quad (4.25)$$

$$J_1^{out} = \frac{K_1}{9} \left[\left(1 + \frac{16}{\eta^2} + \frac{10}{\eta^4} \right) (1 + \rho^7) - \frac{2\rho^{7/2}}{81} \left(9 + \frac{768}{\eta^2} + \frac{130}{\eta^4} \right) \right] (pd\sigma)^4 \quad (4.26)$$

avec $\eta = -2, 16$ et $\rho = 3/5$. En remplaçant les valeurs de η et ρ dans les expressions (4.25) et (4.26), on obtient la pondération des différents chemins pris en compte soit,

$$J_1^{in} \simeq 4,89 \frac{K_1}{9} (pd\sigma)^4 \quad (4.27)$$

$$J_1^{out} \simeq (4,89 + 0,15 - 0,72) \frac{K_1}{9} (pd\sigma)^4 = 4,32 \frac{K_1}{9} (pd\sigma)^4 \quad (4.28)$$

Les chemins pris en compte dans le calcul de J_1^{in} et J_1^{out} sont représentés figure 4.1. Pour J_1^{in} , il s'agit d'une contribution sous forme de pont pouvant se noter $TMI_1 - O_1 - TMI_2$. Pour J_1^{out} , le calcul doit considérer plusieurs chemins, deux chemins sous forme de pont, $TMI_1 - O_1 - TMI_2$ et $TMI_1 - O_5 - TMI_2$, ainsi qu'un chemin sous forme de boucle à prendre en compte deux fois $TMI_1 - O_1 - TMI_2 - O_5$, et $TMI_1 - O_5 - TMI_2 - O_1$.

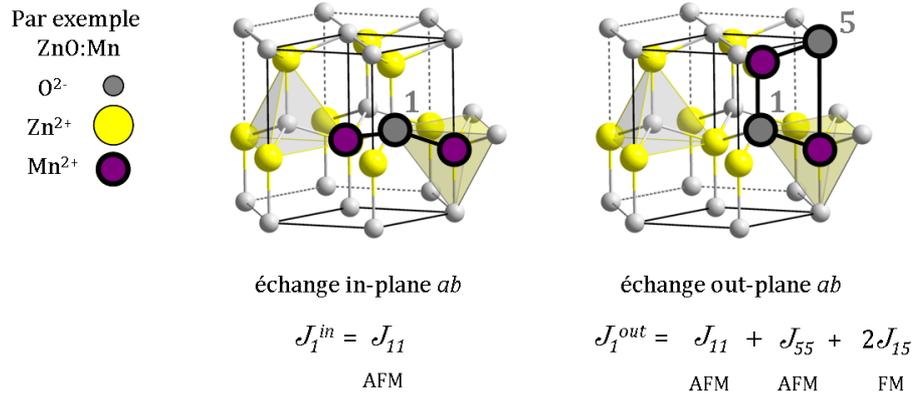


FIG. 4.1: Représentation des différents chemins pris en compte dans un W pour le calcul de J_1^{in} et J_1^{out} .

On obtient alors dans le cas idéal comme rapport d'anisotropie spatiale $\xi = (J_1^{in} - J_1^{out})/J_1^{in}$ indépendant des paramètres PE, $\xi = 0,12$. Ce rapport augmente dans le cas d'une structure wurtzite réelle comme le ZnO, car, par rapport au cas idéal, le cristal réel est comprimé ce qui rapproche les atomes hors du plan et donne au chemin bouclé une

plus grande importance. On peut raisonnablement penser atteindre $\xi = 0, 2 - 0, 3$ dans le cas du wurtzite réel.

Expression de J_{dd} premiers voisins pour la série II-VI dopée Co^{2+} :

$$J_1^{in} = \frac{K_1}{81} \left(9 + \frac{48}{\eta^2} + \frac{10}{\eta^4} \right) (pd\sigma)^4 + \frac{K_2}{81} \left(\frac{12}{\eta^2} + \frac{5}{\eta^4} \right) (pd\sigma)^4 \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} J_1^{out} = & \frac{K_1}{81} \left[\left(9 + \frac{48}{\eta^2} + \frac{10}{\eta^4} \right) (1 + \rho^7) - \frac{2\rho^{7/2}}{9} \left(9 + \frac{480}{\eta^2} + \frac{82}{\eta^4} \right) \right] (pd\sigma)^4 \\ & + \frac{8K_2}{81} \left[\left(\frac{12}{\eta^2} + \frac{5}{\eta^4} \right) (1 + \rho^7) - \frac{2\rho^{7/2}}{3} \left(\frac{12}{\eta^2} + \frac{5}{\eta^4} \right) \right] (pd\sigma)^4 \end{aligned} \quad (4.30)$$

avec $\eta = -2, 16$ et $\rho = 3/5$ également. En remplaçant les valeurs de η et ρ dans les expressions (4.29) et (4.30), on obtient la pondération des différents chemins pris en compte soit,

$$J_1^{in} \simeq 19,47 \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4 + 2,80 \frac{K_2}{81} (pd\sigma)^4$$

$$\begin{aligned} J_1^{out} & \simeq (19,47 + 0,55 - 4,28) \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4 + (22,41 + 0,51 - 1,74) \frac{K_2}{81} (pd\sigma)^4 \\ & \simeq 15,74 \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4 + 21,18 \frac{K_2}{81} (pd\sigma)^4 \end{aligned}$$

Si on prend en compte le rapport $K_2/K_1 \sim -0,1$ on a,

$$J_1^{in} \simeq (19,47 - 0,28) \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4 = 19,19 \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4$$

$$J_1^{out} \simeq (19,47 + 0,55 - 4,28 - 2,12) \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4 = (15,74 - 2,12) \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4 = 13,35 \frac{K_1}{81} (pd\sigma)^4$$

On obtient alors dans le cas idéal comme rapport d'anisotropie spatiale $\xi = 0,3$. Comme expliqué précédemment, ce rapport augmente dans le cas d'une structure W réelle. On peut raisonnablement penser atteindre $\xi = 0,4 - 0,5$ dans le cas du W réel.

3 Résultats et discussion

A partir des formules établies équations (4.25), (4.26) pour le Mn et (4.29), (4.30) pour le Co, ainsi que des paramètres U , Δ , et $(pd\sigma)$ extraits, pour chaque composant,

des données de PE (voir références données dans les tableaux 4.1 et 4.2), on détermine les valeurs de J_1^{in} et J_1^{out} pour les structures W de la série II-VI et les valeurs de J_1^{in} pour les structures ZB de la série II-VI. Ces valeurs sont implémentées dans les tableaux 4.1 et 4.2 pour le dopage des DMS II-VI au Mn et Co respectivement.

Tout d'abord il est à noter, que les paramètres de structure cristalline des semiconducteurs de la série II-VI sont bien connus. Etant donné que dans le cas des DMS la concentration des TMI n'est pas très grande, nous pouvons faire la raisonnable hypothèse que la structure globale d'un DMS est identique à celle du semi-conducteur hôte associé bien que de légères déformations locales autour des TMI doivent certainement avoir lieu. Nous disposons alors de l'ensemble des informations nécessaires sur la géométrie du cristal, i.e. orientation relative et distance de chaque liaison TMI-Ligand. La structure ZB, sans contrainte appliquée, est caractérisée par un seul paramètre noté a correspondant à la distance entre deux cations ou anions constituant une maille cubique élémentaire. La structure W réelle, quant à elle, a besoin de trois paramètres de maille, a correspondant à la distance caractéristique de la base hexagonale du cristal, c correspondant à la distance séparant le plan hexagonal d'anions par exemple avec le plan hexagonal suivant décalé, enfin u rend compte de la contrainte appliquée au cristal.

L'interaction coulombienne exacte des TMI libres est donnée par $U_d = A + 4B + 3C$ et $J_{Hd} = 5B/2 + C$. Alors que les paramètres de Racah B et C sont bien connus par l'étude des transitions optiques, le paramètre A est moins bien connu. Ainsi en suivant l'exemple de Bocquet *et al.* [144] nous utilisons $U = U_d - 20J_{Hd}/9$ qui est expérimentalement accessible par le *fit* des spectres PE. Finalement les paramètres énergétiques rendant compte du couplage entre le TMI et le ligand sont logiquement les plus importants dans le résultat de J_{dd} . Il s'agit des deux paramètres Δ , et $(pd\sigma)$. Δ correspond à la barrière d'énergie à franchir pour qu'un électron passe d'une orbitale p du ligand à une orbitale d du TMI, et $(pd\sigma)$ correspond à l'amplitude de l'hybridation entre une orbitale p et d de type σ . Ces deux paramètres sont également accessibles *via* le *fit* des spectres PE.

Lorsqu'on observe le comportement des différents paramètres U , Δ et $(pd\sigma)$ en fonction de la série II-VI ZnX (X=O, S, Se, Te), ou CdX (X=S, Se), on s'aperçoit d'une tendance. En effet, les trois paramètres diminuent au fur et à mesure que le numéro atomique de l'atome X augmente. On peut apporter une explication qualitative pour chacun de ces paramètres, d'après les définitions données précédemment. Pour le paramètre Δ , son comportement peut être assimilé à celui de l'électronégativité de l'atome X. Il est connu que dans une série d'atomes appartenant à la même colonne du tableau périodique de Mendeleïv, comme c'est le cas ici, cette électronégativité, i.e. sa capacité à attirer un

électron, diminue, car plus un atome est lourd plus ses électrons de valence sont éloignés du cœur. Dans notre contexte d'étude, plus l'électronégativité diminue, plus un électron du ligand pourra sauter facilement sur l'ion TM et donc l'énergie de transfert Δ d'un électron allant d'un ligand à l'ion TM sera faible. C'est précisément ce qui est observé d'après les données de photomémission collectées dans les tableaux. Enfin, pour comprendre le comportement du paramètre ($pd\sigma$), il faut prendre en compte que dans la série ZnX, par exemple, plus le numéro atomique de X est grand, plus le paramètre de maille a est grand et donc la distance entre le TMI et le ligand est grande. Ainsi ($pd\sigma$) $\propto (1/R_1)^{7/2}$, on peut affirmer que si la distance TMI-Ligand augmente, alors l'hybridation ($pd\sigma$) diminuera. Pour le paramètre U , celui-ci étant caractéristique de la répulsion coulombienne des TMI, ce paramètre ne variera que très peu d'un semi-conducteur à l'autre.

Pour la série II-VI ZnX (X=O, S, Se, Te) et CdX (X=S, Se), certains paramètres expérimentaux ne sont pas disponibles dans la littérature. C'est le cas par exemple pour le ZnTe, le CdS et le CdTe dopés Co. Pour les autres composés étudiés nous disposons de données expérimentales. Les paramètres ajustés par rapport à ceux directement issus de l'expérience sont indiqués en bleu dans les tableaux 4.1 et 4.2. Ils ont été choisis de manière à respecter les considérations au sujet du comportement général de la série décrit précédemment. Pour les trois composés ZnTe, le CdS et le CdTe dopés Co, il a donc fallu ajuster de cette manière les trois paramètres nécessaires à l'application de la formule de J . Dans la série dopée au Mn, bien que les données expérimentales soient connues, on a légèrement ajusté le paramètre ($pd\sigma$) car, comme il en a déjà été question, ce paramètre, parmi les trois "fittés" par PE, est le moins sûr. Lorsque la différence obtenue entre la valeur de J expérimentale et J théorique n'est pas grande, une bonne approche consiste à affiner l'accord entre expérience et théorie par l'ajustement du paramètre ($pd\sigma$), les valeurs de J expérimentales étant obtenues de façon plus directe par MST ou INS. En procédant de cette manière, on peut constater une très bonne correspondance entre données théoriques et expérimentales pour l'ensemble de la série ZnX (X=S, Se, Te) et CdX (X=S, Se) dopées Mn. Ce résultat nous permet, pour le ZnO:Mn, d'assumer l'ajustement d'un second paramètre $\Delta = 4,7 eV$, alors qu'il est indiqué à $6,5 eV$ dans le papier de Mizokawa *et al.* [125].

Si la correspondance entre les valeurs de J premiers voisins obtenues expérimentalement et celles obtenues par notre modèle est quasi-parfaite pour les structures ZB, l'anisotropie spatiale observée dans les structures W en revanche semble ne pas s'expliquer entièrement par les calculs du superéchange. Pour étudier au mieux cette anisotropie spatiale, on définit le rapport $\xi = (J_1^{in} - J_1^{out})/J_1^{in}$. Cette grandeur est particulièrement

	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe
structure	W	ZB	ZB	ZB	W	W
a(Å)	3,252 ^a	5,406 ^b	5,667 ^c	6,1037 ^d	4,1367 ^e	4,2999 ^f
c/a	1,600 ^a	-	-	-	1,6235 ^e	1,6305 ^f
u	0,383 ^a	-	-	-	0,377 ^e	0,376 ^f
($pd\sigma$)(eV)	-1,8	-1,34	-1,09	-0,94	-1,22	-0,98
Δ (eV)	4,7	3 ^h	2 ^h	1,5 ^h	3 ⁱ	2 ⁱ
U(eV)	5 ^g	4 ^h	4 ^h	4 ^h	4 ⁱ	4 ⁱ
$J_1^{(1)}$ (K)	-24,3 ^j	-16,1 ^k	-12,6 ^l	-10 ^m	-11,0 ⁿ	-8,1 ^o
$J_1^{(2)}$ (K)	-18,2 ^j	-	-	-	-9,6 ⁿ	-7 ^o
J_1^{in} (K)	-24,05	-16,15	-12,64	-9,92	-11,1	-8,26
J_1^{out} (K)	-18,73	-	-	-	-9,47	-7,09

^a. [145], ^b. [146], ^c. [147], ^d. [148], ^e. [149], ^f. [150]
^g. [125, 108, 151], ^h. [125], ⁱ. [121], ^j. [152], ^k. [153]
^l. [154], ^m. [155], ⁿ. [156, 157], ^o. [158, 159, 160]

TAB. 4.1: Calcul de la constante d'échange premiers voisins $J_1^{in} = J_1^{out} = J_1$ dans le cas de la structure ZB, et $J_1^{in} \neq J_1^{out}$ dans le cas de la structure W, pour la série des DMS II-VI dopés Mn. $J_1^{(1)}$ et $J_1^{(2)}$ sont obtenus expérimentalement. J_1^{in} et J_1^{out} sont calculés par notre modèle.

	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe
structure	W	ZB	ZB	ZB	W	W
a(Å)	3,252 ^a	5,406 ^b	5,667 ^c	6,1037 ^d	4,1367 ^e	4,2999 ^f
c/a	1,600 ^a	-	-	-	1,6235 ^e	1,6305 ^f
u	0,383 ^a	-	-	-	0,377 ^e	0,376 ^f
($pd\sigma$)(eV)	-1,6 ^p	-1,1 ^q	-1,0 ^q	-0,91	-1,01	-0,9
Δ (eV)	5 ^p	1,5 ^q	1,1 ^q	1	1,5	1.1
U(eV)	6 ^p	4,8	5	5	5	4,5
$J_1^{(1)}$ (K)	-25,6 ^r	-47,5 ^s	-49,5 ^t	-38,0 ^t	-33 ^u	-33 ^u
$J_1^{(2)}$ (K)	-8,5 ^r	-	-	-	-27 ^u	-27 ^u
J_1^{in} (K)	-26,38	-48,27	-49,39	-37,68	-34,25	-32,28
J_1^{out} (K)	-14,05	-	-	-	-24,82	-24,37

^p. [161, 108], ^q. [121], ^r. [2], ^s. [162], ^t. [163], ^u. [164]

TAB. 4.2: Calcul de la constante d'échange premiers voisins $J_1^{in} = J_1^{out} = J_1$ dans le cas de la structure ZB, et $J_1^{in} \neq J_1^{out}$ dans le cas de la structure W, pour la série des DMS II-VI dopés Co. $J_1^{(1)}$ et $J_1^{(2)}$ sont obtenus expérimentalement. J_1^{in} et J_1^{out} sont calculés par notre modèle.

intéressante dans le cas du Mn car, contrairement à l'intégrale d'échange J , elle est indépendante des paramètres U , Δ et $(pd\sigma)$. La grandeur ξ permet donc de mettre en évidence l'anisotropie spatiale intrinsèque au mécanisme du superéchange dans le cas du dopage Mn. Les valeurs de ξ obtenues expérimentalement et théoriquement sont données pour la série dopée Mn au tableau 4.3. On peut constater que la correspondance entre données expérimentales et théoriques est très satisfaisante. Par contre pour ce qui est de la même comparaison avec la série dopée Co cette fois, donnée tableau 4.4, cette correspondance est loin d'être aussi bonne notamment pour le ZnO:Co.

	ξ_{exp}	ξ_{th}
<i>ZnO : Mn</i>	0,25	0,22
<i>CdS : Mn</i>	0,13	0,15
<i>CdSe : Mn</i>	0,14	0,14

TAB. 4.3: Comparaison, pour les structures W étudiées de la série II-VI dopée Mn, du rapport ξ obtenu expérimentalement ξ_{exp} et théoriquement ξ_{th} , d'après les valeurs figurant sur le tableau 4.1.

	ξ_{exp}	ξ_{th}
<i>ZnO : Co</i>	0,67	0,47
<i>CdS : Co</i>	0,18	0,28
<i>CdSe : Co</i>	0,18	0,25

TAB. 4.4: Comparaison, pour les structures W étudiées de la série II-VI dopée Co, du rapport ξ obtenu expérimentalement ξ_{exp} et théoriquement ξ_{th} , d'après les valeurs figurant sur le tableau 4.2.

A partir des désaccords observés sur le tableau 4.4, on peut initier plusieurs discussions. D'abord d'un point de vue théorique, on peut affirmer que dans la série II-VI dopée Co, le superéchange n'est pas le seul mécanisme significatif à l'oeuvre. Un autre mécanisme doit intervenir dans le calcul de J_1^{out} en donnant une contribution FM de l'ordre de 30% de $|J_1^{in}|$. De plus, pour être cohérent avec l'ensemble de nos résultats, ce mécanisme ne doit être présent que dans le cas du ZnO:Co.

4 Conclusion

Le travail original présenté dans ce chapitre a permis, à travers le calcul analytique du superéchange de J_{dd} dans la série des DMS II-VI, d’approfondir la compréhension des mécanismes de couplage entre ions magnétiques dans les DMSs.

Pour la première fois, à notre connaissance, l’expression analytique du superéchange de l’intégrale J_{dd} pour l’ensemble de la série II-VI dopée avec des TMI a été établie. Ce type de calcul n’avait été jusqu’alors réalisé que pour des DMS de structure ZB dopés Mn. En particulier, l’expression analytique de J_{dd} dans le cas de DMS de structure W et/ou dopés Co était inconnue. De plus par rapport à d’autres modèles de calcul, celui présenté ici a un avantage indéniable, il permet d’obtenir une formule ne dépendant que de trois paramètres U , Δ , et $(pd\sigma)$ pouvant être obtenus de manière fiable par expériences PE. Cependant le paramètre $(pd\sigma)$ est celui déterminé par spectroscopie PE de façon la moins fiable, et certaines incohérences, présentes entre spectroscopie PE et expériences de magnéto-optique, augmentent encore l’incertitude sur ce paramètre. Aussi peut-on utiliser notre formule de J_{dd} à une autre fin, celle d’établir précisément $(pd\sigma)$ en prenant cette fois comme un paramètre la valeur de J_{dd} obtenue par spectroscopie INS ou méthode MST. Par exemple pour la série II-VI dopée Mn, la très bonne correspondance entre les valeurs de J_{dd} premiers voisins obtenues expérimentalement et celles obtenues d’après notre formule, nous permet de procéder ainsi en ajustant au mieux $(pd\sigma)$ de façon en quelque sorte auto-cohérente. Cette approche de $(pd\sigma)$ est particulièrement intéressante dans le cas du ZnO car dans ce composé U et Δ sont grands ce qui a pour conséquence immédiate de diminuer fortement le terme perturbatif d’ordre deux (celui-ci étant inversement proportionnel à U et Δ) rendant le terme perturbatif d’ordre quatre, .i.e. J_{dd} , indispensable pour quantifier l’hybridation.

Par ailleurs, on peut, pour la première fois, expliquer par un calcul analytique la présence d’une anisotropie spatiale dans la structure W pour l’intégrale d’échange premiers voisins J_{dd} , ce qui se traduit par $|J_1^{in}| > |J_1^{out}|$. Cette anisotropie spatiale trouve son origine, d’après notre modèle, dans la différence d’environnement cristallin pour la paire de TMI dans le plan (ab) et hors du plan (ab). Dans le plan (ab) le principal chemin intervenant dans le calcul du superéchange de la constante d’échange premiers voisins J_{dd} se présente sous forme de pont $TMI_1 - O_1 - TMI_2$ donnant une contribution AFM au calcul de J_1^{in} . En revanche, hors du plan (ab) trois chemins interviennent, deux sous forme de pont, il s’agit de $TMI_1 - O_1 - TMI_2$ et $TMI_1 - O_5 - TMI_2$ apportant une

contribution AFM, et un sous forme de boucle $TMI_1 - O_1 - TMI_2 - O_5$ intervenant deux fois, une fois dans le sens $TMI_1 - O_1 - TMI_2 - O_5$, et une fois dans le sens inverse $TMI_1 - O_5 - TMI_2 - O_1$, cette double contribution est, quant à elle, FM. C'est ce chemin bouclé, qui en apportant une contribution FM suffisamment significative au calcul du superéchange de J_1^{out} , va permettre d'expliquer l'anisotropie observée en diminuant la valeur absolue de J_1^{out} par rapport à J_1^{in} .

Dans la série II-VI dopée Mn, le bon accord entre les valeurs expérimentales connues de J_1^{in} et J_1^{out} et les valeurs théoriques obtenues d'après notre modèle, nous permet d'affirmer que le mécanisme du superéchange suffit à expliquer les valeurs de J_{dd} premiers voisins et en particulier l'anisotropie spatiale dans les structures W. Cet accord entre valeurs expérimentales et théoriques est quantitatif. Pour la série dopée Mn le calcul analytique de J_{dd} premiers voisins nous a donc permis d'aller plus loin que la LSDA+U. Cette dernière n'ayant obtenu pour J_1^{in} et J_1^{out} dans le ZnO:Mn qu'une approche qualitative. En revanche pour la série II-VI dopée Co, le superéchange permet seulement d'obtenir une explication qualitative de l'anisotropie. En particulier pour le composé ZnO:Co expérimentalement on a $|J_1^{in}| \sim 3|J_1^{out}|$, alors que d'après nos calculs $|J_1^{in}| \sim 2|J_1^{out}|$. Aussi un mécanisme additionnel de type FM, autre que le superéchange, doit intervenir.

Cependant, il est difficile de déterminer l'origine de ce mécanisme FM. En effet, dans l'ensemble des structures étudiées, ce mécanisme interviendrait *a priori* de façon significative uniquement dans le calcul de J_1^{out} du ZnO:Co, et correspondrait à $\sim 20\%$ de $|J_1^{in}|$. Pour le deux autres structures W dopées Co étudiées, à savoir, le CdS et le CdSe ce mécanisme serait absent voire remplacé, si on considère les interprétations de spectres expérimentaux par méthode MST pour ces deux composants correctes, par un mécanisme additionnel cette fois de type AFM.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de couplage dans la série II-VI dopée Co, il conviendrait de s'assurer dans un premier temps de l'ensemble des données expérimentales établies pour J_1^{in} et J_1^{out} dans le cas des structures W, afin de confirmer pour chaque composant le caractère FM ou AFM du mécanisme additionnel recherché, ainsi que de l'importance que celui-ci doit avoir. La partie suivante consiste précisément à présenter de façon rigoureuse les mesures expérimentales nous ayant permis d'établir les valeurs de J_1^{in} et J_1^{out} dans le cas du ZnO:Co.

Deuxième partie

Mesures de l'intégrale d'échange de paire premiers voisins dans le ZnO:Co

Cette partie a pour objectif de présenter les mesures expérimentales permettant d'établir l'intégrale d'échange des premiers voisins dans le ZnO:Co. Les mesures et spectres réalisés ici ont tous été obtenus par diffusion inélastique de neutrons, INS. L'importance de l'utilisation de cette technique expérimentale pour mener à bien notre étude sera discutée en détail. Le dispositif d'INS particulier utilisé ici est le spectromètre triple axe (ou TAS pour Triple Axe Spectrometer).

Après un premier chapitre présentant les notions indispensables à la compréhension de cette étude expérimentale, il sera fait état des travaux expérimentaux pré-existants sur la mesure par INS des constantes d'échange dans les DMS II-VI. Le dernier chapitre présentera, quant à lui, les résultats originaux des valeurs obtenues de l'intégrale d'échange premiers voisins dans le ZnO:Co, ainsi que la mise en évidence expérimentale de l'anisotropie spatiale de cet échange déjà discuté dans la partie précédente. Cette partie s'achèvera sur un premier bilan rendant compte des avancées établies et des perspectives à venir.

Chapitre 5

Notions préliminaires

1 Généralités

Une des stratégies souvent utilisée dans l'étude des matériaux est le phénomène de diffusion de particules incidentes rentrant en collision avec un matériau donné. Cette collision peut entraîner un changement de direction pour chacune des particules incidentes et/ ou un changement d'énergie. Ce sont ces changements qui nous intéressent, et en les mesurant puis les étudiant, ils nous permettent de remonter aux propriétés physico-chimiques de l'échantillon. Les grandeurs caractéristiques traduisant ces changements sont constituées généralement par le couple (ω, \mathbf{Q}) . La première grandeur $\omega = E_i - E_f$, appelée énergie de transfert, traduit la différence d'énergie d'une particule diffusée avant (état initial) et après (état final) collision. La deuxième est une grandeur vectorielle $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$, appelée vecteur de transfert, avec \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f les vecteurs d'onde respectivement de la particule diffusée avant et après collision, de module $k_i = 2\pi/\lambda_i$ et $k_f = 2\pi/\lambda_f$, et de direction correspondant à la direction de propagation de la particule (ou de l'onde) diffusée.

$$\begin{aligned}\omega &= E_i - E_f \\ &= \hbar c(k_i - k_f) \text{ pour les photons} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}(k_i^2 - k_f^2) \text{ pour les électrons ou les neutrons} \\ \mathbf{Q} &= \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \\ Q &= \sqrt{k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)}\end{aligned}$$

Comme montré dans les expressions ci-dessus, connaître le couple (ω, \mathbf{Q}) revient à connaître le vecteur d'onde \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f . Lors d'une expérience de diffusion, le plus souvent, on fixe \mathbf{k}_i

et on mesure \mathbf{k}_f . On distingue alors deux situations: la diffusion élastique et la diffusion inélastique. La diffusion élastique correspond au cas $E_i = E_f$ donc $\omega = 0$, et la diffusion inélastique au cas $E_i \neq E_f$. Si $E_i > E_f$ alors $\omega > 0$ et la particule diffusée a perdu de l'énergie lors de la collision, si au contraire $E_i < E_f$ alors $\omega < 0$ et la particule a gagné de l'énergie.

Un des grands avantages du neutron, par rapport à d'autres particules de diffusion, est sa neutralité électronique. Il n'y a donc pas d'interaction de Coulomb entre le neutron et les atomes constituant le matériau étudié. Il peut ainsi pénétrer en profondeur dans l'échantillon, au contraire des électrons, qui eux restent en surface. La difficulté dans la conception d'une source de neutron d'intensité suffisante explique que la diffusion de neutrons, et en particulier l'INS, ne se soit développée que dans la seconde moitié du vingtième siècle. La réaction de fission nucléaire, à l'origine de la libération de neutrons, demande un grand nombre de connaissances techniques et fondamentales pour être contrôlée [165]. Une telle réaction produit une grande quantité de chaleur qui limite le flux maximum de neutrons produits. A titre de comparaison le RHF (*High Flux Reactor*) de Grenoble, actuellement le plus puissant au monde produit 10^{15} *neutrons/cm².s*, alors qu'un laser de puissance moyenne délivre 10^{20} *photons/cm².s*, et un générateur X de laboratoire 10^{18} *photons/cm².s*.

Les neutrons ainsi produits ont une énergie de l'ordre du *MeV*, beaucoup trop grande pour être utilisable en physique de la matière condensée. Afin de les ralentir, on utilise un matériau adéquat: le modérateur, où les neutrons par chocs successifs avec les atomes du modérateur perdent une grande partie de leur énergie. Les matériaux les plus adaptés au rôle de modérateur sont constitués d'atomes légers comme l'eau, le graphite, ou le béryllium... L'eau lourde *D2O* à 300 K est souvent utilisée pour ramener l'énergie des neutrons entre $300\text{-}1000\text{ K}$ ($30\text{-}100\text{ meV}$) en fonction de la distance parcourue par les neutrons dans le modérateur (plus cette distance est grande plus l'énergie sera faible), ces neutrons sont appelés neutrons thermiques. Pour certaines expériences en matière condensée, comme ce sera le cas dans notre étude, l'énergie des neutrons nécessaire doit être bien inférieure à la température ambiante, on parle alors de neutrons froids. On obtient de tels neutrons grâce à des modérateurs secondaires, qui placés dans l'eau lourde créent des conditions locales pour changer la vitesse des neutrons. Un récipient contenant de l'hydrogène liquide à 20 K , par exemple, peut faire office de modérateur secondaire.

Une fois le flux de neutrons généré, différents montages expérimentaux basés sur la diffusion neutronique peuvent être réalisés. Ces montages expérimentaux varient en fonction des techniques de mesure, des appareils et matériaux utilisés, et des phénomènes mis

en valeur par l'expérience. Toutes ces expériences, cependant, sont basées sur le même phénomène physique: la diffusion de neutrons lors de leur passage à travers un matériau, et comportent ainsi des étapes fondamentales identiques:

1. Produire un flux de neutrons le plus intense possible (fission des noyaux d'uranium dans le cœur du réacteur).
2. Amener l'énergie des neutrons produits dans la gamme de celle des phénomènes étudiés (thermalisation grâce au modérateur).
3. Conduire les neutrons jusqu'au dispositif expérimental (guide de neutrons).
4. Sélectionner, avec le moins de perte possible, les neutrons ayant tous la même direction (collimateur) et la même énergie (monochromateur).
5. Mesurer les neutrons après interaction avec l'échantillon, en établissant une analyse angulaire et énergétique (grâce à l'analyseur et au détecteur).

Les quatre premières étapes permettent de fixer la direction et le module du vecteur \mathbf{k}_i (et donc de fixer aussi E_i), la dernière étape consiste à mesurer la direction et le module du vecteur \mathbf{k}_f grâce respectivement à la mesure de l'angle $2\theta = (\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ entre le faisceau incident et le détecteur, et à la mesure de E_f .

Parmi les divers montages expérimentaux de diffusion neutronique, un petit nombre apparaît comme les plus performants à la fois en terme de précision et de possibilités offertes sur les mesures. Parmi ces techniques, on peut citer le *Time-Of-Flight* (TOF), le *Triple-Axe Spectrometer* (TAS), le *Backscattering* (BS), et le *Neutron-Spin Echo* (NES). Le TAS, cependant, permet d'avoir accès à un plus grand nombre de phénomènes en matière condensée, sa zone d'action étant plus grande. C'est ce type de spectromètre qui a été choisi pour nos travaux, et à partir de maintenant nous ne parlerons plus que de cette technique.

2 Le spectromètre triple-axe

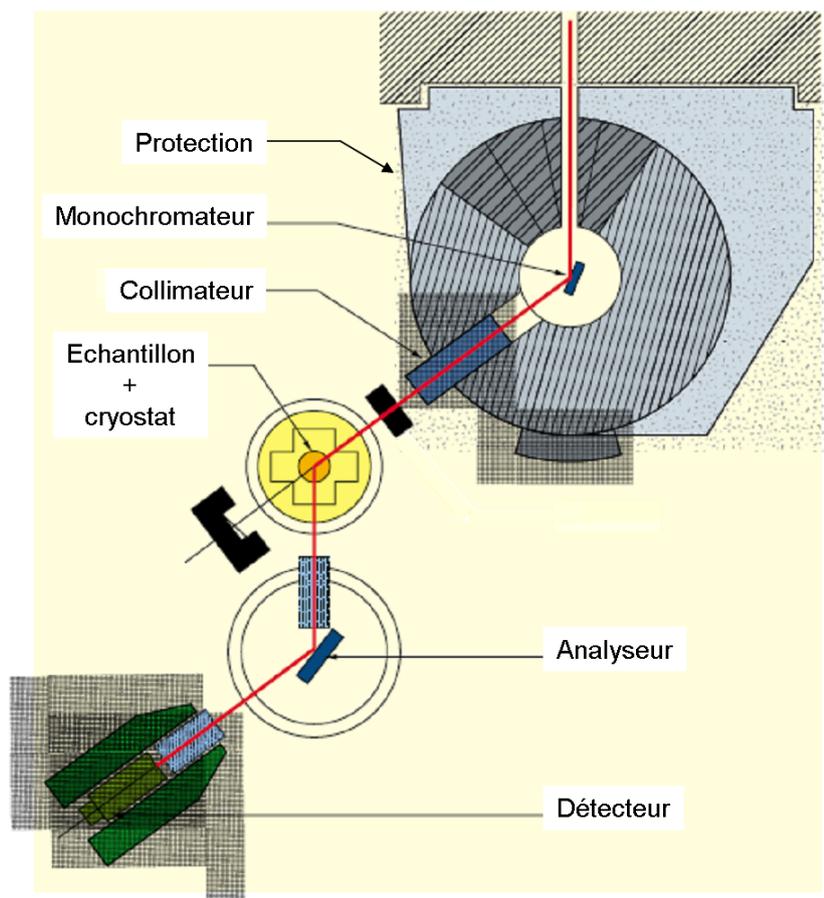


FIG. 5.1: Schéma complet du TAS [166].

Le TAS, comme son nom l'indique, se distingue des autres techniques, par la présence de trois axes de rotation dans son dispositif (voir figure 5.1). Le premier et le troisième se situent au niveau d'un monochromateur d'entrée et de sortie : l'un reçoit directement le faisceau incident, l'autre le faisceau diffusé à la sortie de l'échantillon (on peut aussi l'appeler analyseur). Leur rotation vise à sélectionner une longueur d'onde donnée, i.e. à fixer le module de \mathbf{k}_i pour le monochromateur et le module de \mathbf{k}_f pour l'analyseur. Le deuxième axe de rotation est, quant à lui, au niveau de l'échantillon et sert à fixer l'angle entre le faisceau incident et diffusé, i.e. l'angle $(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$. A ces trois éléments fondamentaux, que sont le monochromateur, l'échantillon et l'analyseur, viennent se rajouter un certain nombre de dispositifs essentiels à son bon fonctionnement. Il s'agit des guides à neutron, des collimateurs, du cryostat contenant l'échantillon, du détecteur, sans oublier le système de protection spécifique assurant la sécurité des utilisateurs (voir la figure 5.1, et les références [167] et [166]).

Les guides de neutrons sont nécessaires pour transporter ces derniers de la source jusqu'au matériau, lieu de l'expérience en question. Tout comme les miroirs lumineux, les guides de neutrons sont en verre poli recouvert de couches de matériaux spéciaux réfléchissant les neutrons. Les matériaux le plus souvent utilisés pour recouvrir le verre sont les supermiroirs composés de nickel et titane Ni/Ti. Les principaux travaux qui ont permis le développement des guides d'onde neutronique modernes sont cités en référence [168, 169, 170].

A la sortie du réacteur, le modérateur n'étant pas parfait, des neutrons possédant une énergie très élevée subsistent, et certains rayonnements, comme les rayons γ , peuvent encore atteindre le dispositif expérimental. De telles énergies peuvent provoquer de graves dégâts matériels et humains. Pour éviter ces problèmes, on place des enceintes protectrices à la sortie du guide d'onde. Une grande enceinte protectrice d'environ 2 m de diamètre entoure généralement le monochromateur, et deux plus petites protègent respectivement l'analyseur et le détecteur. Ces enceintes doivent permettre de diffuser, ralentir, puis absorber les hautes énergies. Pour cela, elles sont constituées d'un mélange de plusieurs matériaux, comptant principalement du fer pour assurer la diffusion, du polyuréthane pour ralentir ces particules, et en moindre quantité du bore ou du cadmium pour les absorber. D'un poids de plusieurs tonnes, l'enceinte protectrice du monochromateur permet pourtant de se mettre en rotation avec une précision de $\pm 0,01^\circ$. De même, l'enceinte de l'analyseur et du détecteur plus compacts, ont une grande précision de déplacement. Pour cela, l'ensemble des déplacements se font sur coussins d'air. Malgré de tels dispositifs de protection un bruit parasite sur le détecteur dû à ces hautes énergies subsiste. Pour le TAS en considérant que la distance moyenne de parcours des neutrons entre leur création dans le coeur du réacteur et leur arrivée sur le détecteur est de 8 à 12 m, on évalue ce bruit à moins d'un coup par minute.

Les collimateurs font partie des composants importants d'un TAS. Ceux-ci assurent, à leur sortie respective, le déplacement du faisceau d'ondes dans une seule et même direction. Le type de collimateur utilisé dans le TAS, est appelé collimateur de Söller, du nom de son concepteur [171]. En 1977 un collimateur de Söller dit de grande efficacité est mis au point, et décrit dans l'article de Carlile, Hey and Mack [172]. Ce nouveau collimateur est constitué de lames en aluminium ou acier inoxydable recouvert d'un film plastique de (MelinX) de 25 μm lui même recouvert d'une couche d'oxyde de gadolinium, qui présente un haut taux d'absorption de neutrons. Un tel collimateur présente une divergence angulaire $\alpha < 0,3^\circ$. De nos jours les collimateurs de Söller sont toujours basés sur ce principe de réalisation.

Un monochromateur, quant à lui, est constitué d'une série de plans cristallins. Il fonctionne sur le principe de la diffraction d'après la loi de Bragg. Cette loi donne la condition pour obtenir une interférence constructive. Elle s'écrit $n\lambda = 2d\sin(\theta)$, avec d distance inter-réticulaire fixée par le cristal choisi comme monochromateur, 2θ angle de déviation du faisceau incident, n ordre de diffraction correspondant au nombre de plans cristallins traversés (nombre entier), et λ longueur d'onde des neutrons. Une fois le cristal monochromateur choisi, d est fixé, on a une dépendance en θ de la longueur d'onde neutronique. Ainsi chaque valeur de θ donnera une longueur d'onde différente à la sortie du monochromateur. Pour un faisceau de neutrons contenant une large gamme d'énergie en faisant varier θ on peut ainsi sélectionner différente longueur d'onde spécifique. Le même phénomène se produit au niveau de l'analyseur qui est également un crystal monochromateur. Le matériau le plus adapté à un monochromateur dans une expérience neutronique est le graphite pyrolytique dans le plan (002), noté PG(002) [173]. Pour obtenir un meilleur rendement du monochromateur, entre le flux incident et le flux réfléchi, on utilise un cristal dit idéal imparfait. Cette terminologie signifie d'une part qu'on utilise, non pas un cristal monolithique, mais un ensemble de petits cristaux d'orientations différentes (ou mosaïque cristalline). Le terme idéal, quant à lui, nous indique que le matériau doit avoir un taux d'absorption négligeable, ce qui est en accord avec l'objectif expérimental d'obtenir à la sortie du monochromateur un faisceau de réflexion d'intensité maximale. Des premiers monochromateurs au graphite pyrolytique à ceux d'aujourd'hui, de grandes améliorations ont été apportées [174].

Enfin, le processus de détection de neutron se produit lorsqu'un neutron interagit avec un atome provoquant une libération d'une ou plusieurs charges à l'origine d'un signal électrique. Il donne une indication sur le nombre de neutrons mais pas sur leur énergie, celle-ci étant donnée par l'analyseur. Deux types de mécanismes peuvent libérer des charges lors d'une interaction avec un neutron : 1- Le neutron transfère suffisamment d'énergie à un atome pour que celui-ci ionise la matière environnante. Ce mécanisme n'est possible qu'avec des atomes légers comme l'hydrogène ou l'hélium. 2- Le neutron cause une réaction nucléaire dont les produits peuvent provoquer un signal électrique. Bien que les mécanismes entraînant une détection soient limités, différents milieux et éléments peuvent être utilisés comme détecteur [175, 176, 177, 178, 179].

3 Théorie de la diffusion neutronique

La théorie développée ici repose sur celle détaillée dans de nombreux livres tels que ceux de Bacon en 1975 [180], Squires en 1978 [181], ou Losevey en 1984 [182].

Lorsque les neutrons arrivent sur l'échantillon, ils sont caractérisés par le flux Φ_{inc} correspondant au nombre de particules incidentes par unité d'aire et de temps. A la sortie de l'échantillon, c'est la section efficace σ qui est caractéristique, représentant le nombre de particules diffusées par unité de temps et normalisée par le flux incident préalablement défini. De cette section efficace σ , on en déduit sa dérivée partielle $d\sigma/d\Omega$, avec Ω l'angle solide, et sa double dérivée partielle $d^2\sigma/d\Omega dE_f$.

Dans un dispositif expérimental, les neutrons à la sortie de l'échantillon sont collectés par un détecteur qui fournit une intensité électrique I proportionnelle au nombre de neutrons détectés. Ces neutrons ayant été préalablement sélectionnés en terme d'énergie et de direction, on en déduit qu'il existe une relation de proportionnalité telle que :

$$I \propto \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}$$

I est la réponse électrique du détecteur rendant compte de la grandeur caractéristique du système étudié, $d^2\sigma/d\Omega dE_f$. C'est le calcul explicite de cette dernière qui nous permettra de comprendre et d'interpréter les mesures effectuées, en comparant résultats expérimentaux (mesures de I) et résultats théoriques (calculs de $d^2\sigma/d\Omega dE_f$).

Pour calculer $d^2\sigma/d\Omega dE_f$, nous commençons par expliciter $d\sigma/d\Omega$. D'après la définition donnée de $d\sigma/d\Omega$, on peut écrire,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{1}{\phi_{inc}} \frac{1}{d\Omega} \sum_{\substack{\mathbf{k}_f \\ \text{dans } d\Omega}} W_{\mathbf{k}_i, \lambda_i \rightarrow \mathbf{k}_f, \lambda_f} \quad (5.1)$$

avec (λ_i, λ_f) état initial et final du *système diffusant* i.e. de l'échantillon, $(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ état initial et final du *système diffusé* i.e. de la particule (ici du neutron). $\sum_{\substack{\mathbf{k}_f \\ \text{dans } d\Omega}} W_{\mathbf{k}_i, \lambda_i \rightarrow \mathbf{k}_f, \lambda_f}$ correspond au nombre de transitions par seconde dans l'angle solide $d\Omega$, entre $(\mathbf{k}_i, \lambda_i)$ et $(\mathbf{k}_f, \lambda_f)$, sommé sur l'ensemble des \mathbf{k}_f possibles, ce qui équivaut au nombre de particules diffusées par unité de temps et d'angle solide.

En partant de l'expression de la dérivée partielle de la section efficace, puis en utilisant la règle d'or de Fermi et l'approximation de Born, on peut en déduire que,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle|^2 \quad (5.2)$$

et ainsi l'expression de la double dérivée partielle de la section, efficace,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f) \quad (5.3)$$

avec,

$$\begin{aligned} \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i(E_{\lambda_f} - E_{\lambda_i})t/\hbar) \exp(-i\omega t) dt \\ \hbar\omega &= E_i - E_f \end{aligned}$$

La démonstration complète de l'équation (B.7) est présentée Annexe B section 1.

Dans la diffusion neutronique deux processus interviennent. Il s'agit de la diffusion nucléaire, interaction entre un neutron et le noyau d'un atome de l'échantillon, et la diffusion magnétique, interaction entre un neutron et un électron non apparié d'un atome de l'échantillon. Dans les travaux présentés par la suite, nous nous intéresserons uniquement aux propriétés magnétiques des matériaux. Aussi, seule la diffusion magnétique sera prise en compte.

Chapitre 6

Travaux existants

Dans les années soixante, le développement des dispositifs expérimentaux basés sur la diffusion inélastique de neutrons, est concomitant au développement des théories sur les phénomènes d'excitation collective à N corps. En particulier la théorie des ondes de spin (ou *spin wave theory*), développée depuis les années cinquante, reste un des faits marquants dans l'histoire du magnétisme, permettant de traiter de façon appropriée des phases magnétiques ordonnées à longue portée (i.e. des matériaux présentant un comportement magnétique spontané), grâce à la prise en compte des excitations de spin au sein de l'hamiltonien de Heisenberg [183].

Ces excitations magnétiques peuvent être interprétées comme le changement temporaire du niveau d'énergie en un certain point de l'espace, c'est une conséquence du principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$. Ainsi les ondes de spin peuvent être vues comme des modes de précession de la structure ordonnée magnétique avec des énergies typiques de quelques meV (ou THz), et ce gain d'énergie est assimilé à une quasiparticule bosonique, équivalent magnétique du phonon, nommée magnon. Les méthodes de résolution de ces systèmes incorporant à l'hamiltonien d'Heisenberg les magnons, sont multiples mais les plus célèbres sont celles issues de la transformation de Primakoff-Holstein [184] caractérisant ces excitations par une collection d'oscillateurs harmoniques, ainsi que la méthode non perturbative de la théorie quantique des champs nommée RPA pour Random Phase Approximation pouvant se résoudre par le formalisme des fonctions de Green [185, 186, 187].

Ainsi dans les années soixante, la conjonction de l'existence d'une technique expérimentale performante (le TAS) et d'une théorie (la *spin wave theory*) permettant d'exploiter ces résultats expérimentaux sur des composés magnétiques encore très mal compris, va lancer une vague sans précédent de publications sur tout type de matériaux suffisamment propres

pour être exploitables. Aussi, les expériences réalisées par spectroscopie INS vont-t-elles être très largement orientées dans cette thématique de recherche. Entre les années soixante et quatre-vingt, la plupart des matériaux magnétiques connus alors, vont être analysés, à commencer par les composés traditionnels comme la magnétite (métal ferromagnétique) ou le fluorure de manganèse (métal antiferromagnétique)[188, 189], puis des matériaux plus exotiques comme les isolants de Mott (CoO, MnO, NiO, FeO [190, 191, 192, 193]) ou les isolants FM (EuO, CrBr₃ [194, 195]) vont être étudiés. Les années quatre-vingt voient l'émergence de nouveaux matériaux dits innovants dont les plus célèbres sont les cuprates, qui sont particulièrement intéressants en raison de leur propriété supraconductrice à haute température, et constituent encore de nos jours une branche très active de la recherche.

Les DMS, sur lesquels portera toute notre étude par la suite, font également partie des différentes classes de matériaux innovants, mais contrairement à la plupart des matériaux magnétiques ils sont dilués, et dans notre étude en l'occurrence très fortement dilués (le dopage en ions magnétiques étant de quelques pourcents). Ainsi ils ne présentent pas d'ordre magnétique à longue portée, et restent en marge de la plupart des travaux de recherche réalisés par INS.

Comme nous allons le voir à présent, les principaux travaux en INS réalisés sur les DMS ont été établis par Giebultowicz *et al.* depuis les années quatre-vingt [196]. Les premiers travaux ont considérés des DMS très fortement dopés en ions magnétiques, dont l'analyse pouvait se rapprocher dans une certaine mesure de celle des composés magnétiques classiques rapportés précédemment avec notamment l'utilisation de la théorie des ondes de spin. Par la suite d'autres DMS, dits cette fois très fortement dilués ou à très faible concentration en ions magnétiques, ont été étudiés. Ce sont eux en particulier dont il sera question dans notre étude. Ils présentent un grand intérêt car leur analyse est bien plus simple que celle des autres matériaux. On peut, en effet, y étudier beaucoup plus simplement les différents types d'agrégats magnétiques, à savoir les paires, les trimères...

1 Les DMS à très forte concentration en ions magnétiques

L'étude de la dynamique de spin des DMS fortement dopés en ions magnétiques a permis de mettre en évidence des propriétés sur les excitations magnétiques collectives à courte portée. En effet, les travaux en INS, réalisés principalement sur le Cd_{1-x}Mn_xTe [197, 198, 199], le Zn_{1-x}Mn_xTe [200, 201], le Cd_{1-x}Mn_xSe [202] et le Zn_{1-x}Mn_xSe [203] avec environ $x = 0, 4 - 0, 8$, montrent à basse température que les spectres d'intensité de

neutrons sont dominés par des magnons, malgré l'absence d'ordre magnétique à longue portée.

A titre d'exemple, on peut ainsi voir sur la figure 6.1 à gauche que le pic inélastique observé entre 5 et 6 meV à $T = 4,2 K$ sur le $Cd_{0,33}Mn_{0,67}Te$ présente une forte dispersion en Q , caractéristique ici du comportement d'un magnon. Le même constat peut être fait sur la figure 6.1 à droite pour le $Zn_{0,33}Mn_{0,65}Te$ cette fois.

Comme nous le reverrons par la suite, l'interprétation des résultats expérimentaux en INS peut être erronée par la présence de phonons (excitations thermiques du réseau cristallin) pouvant se trouver dans la même gamme d'énergie que les excitations magnétiques. Aussi convient-il de savoir où se situent les phonons du matériau étudié. Pour ce faire, la méthode expérimentale la plus couramment utilisée est la spectroscopie de Raman. Pour le $CdTe:Mn$ et le $ZnTe:Mn$ dont les spectres en INS ont été présentés figure 6.1, on observe que leurs phonons associés sont dans une gamme d'énergie bien plus grande que celle montrée dans leur courbe d'INS. En effet les phonons sont présents entre $(140 - 220) cm^{-1}$ soit $(17 - 27) meV$, alors que les excitations énergétiques mesurées en INS étaient entre $(0 - 15) meV$.

Comme précédemment, pour les composés magnétiques classiques, il s'agit encore ici de trouver un modèle théorique permettant de "fitter" correctement les données expérimentales, ce qui permettrait ainsi d'en déduire en particulier la constante d'échange entre les plus proches voisins J_{NN} . Pour les DMS fortement dopés, le modèle le plus pertinent est celui élaboré par Ching et Huber au début des années quatre-vingt [204, 205, 206, 207]. Ils sont partis de l'approche systématique des ondes de spin d'un hamiltonien de Heisenberg de verres de spin (*spin-glasses*) réalisée au départ par Walker et Walsted [208, 209], et l'ont appliquée aux différents modes d'ondes de spin dans le modèle d'Edwards-Anderson [210], où les interactions d'échange ont une distribution gaussienne. De cette manière on obtient les ondes de spin par linéarisation des équations de mouvement de spin, et la section efficace de diffusion grâce notamment à l'introduction de fonctions de Green. Dans une telle simulation numérique on prend comme hypothèse que $J_{NNN}/J_{NN} = 0,1$ (NNN pour *Next Nearest Neighbor*, i.e. la constante d'échange des seconds voisins), et les spectres expérimentaux sont "fittés" en prenant J_{NN} comme paramètre ajustable.

Ainsi la mise en commun de données expérimentales et du modèle théorique de simulation numérique permet d'établir la constante J_{NN} pour les DMS fortement dopés, ce qui est difficile à obtenir par d'autres méthodes. On trouve de cette manière $J_{NN} = -7,9 \pm 0,2 K$ pour $Zn_{0,33}Mn_{0,65}Te$ et $J_{NN} = -6,7 \pm 0,2 K$ pour $Cd_{0,33}Mn_{0,67}Te$ [201].

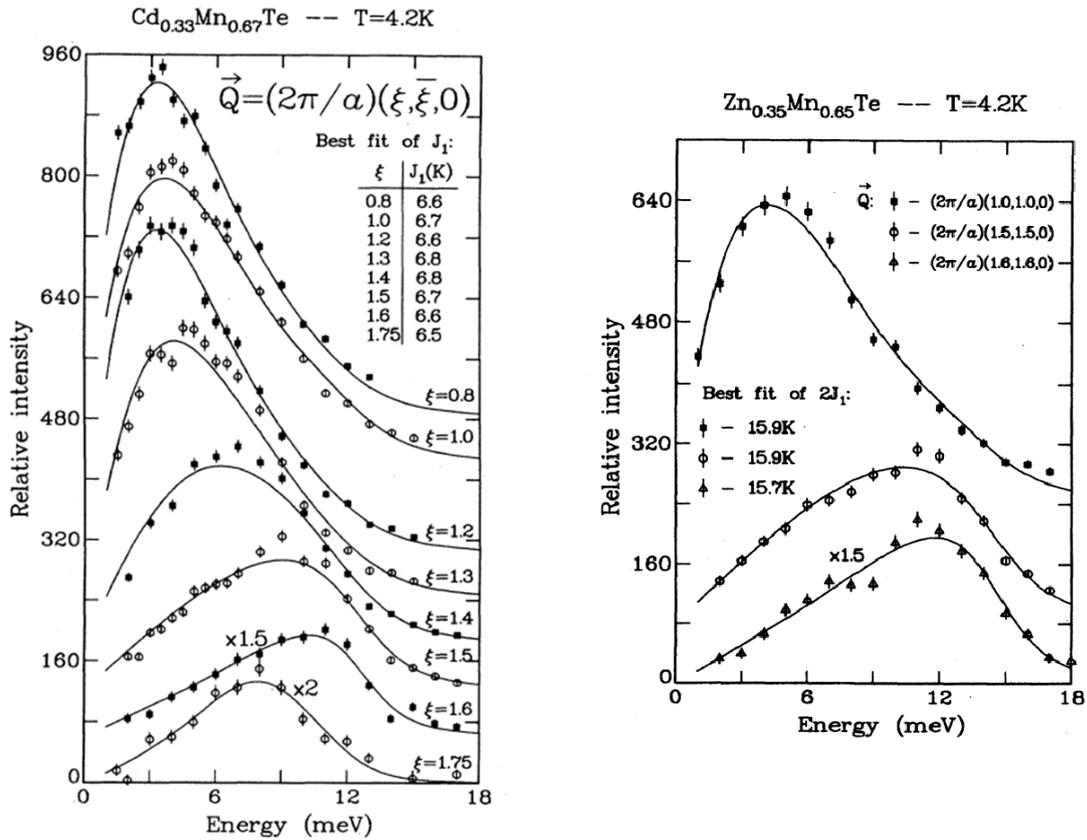


FIG. 6.1: À gauche: Spectres d'INS mesurés à $T = 4,2 \text{ K}$ sur $\text{Cd}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{Te}$ pour plusieurs vecteurs \mathbf{Q} selon la direction $[1\bar{1}0]$. Les courbes solides sont le résultat de fits à partir de modèle numérique et des points expérimentaux. À droite : Même chose qu'à gauche mais pour le composé $\text{Zn}_{0,33}\text{Mn}_{0,65}\text{Te}$. [201]

2 Les DMS à très faible concentration en ions magnétiques

Les études de spectres INS ont aussi concerné dès les années quatre-vingt un autre type de DMS dit fortement dilué, i.e. avec environ $x = 0,01 - 0,05$. Dans de tels composés, l'analyse du spectre est plus facile car il n'y a pas d'excitations magnétiques collectives de type magnon, en raison de la très forte dilution en ions magnétiques. Aussi l'interprétation des pics est-elle issue en grande partie de l'étude des agrégats magnétiques isolés comme les paires. L'étude d'un tel système permet ainsi de rendre possible la détermination directe et précise de la constante d'échange J_{NN} .

Le modèle à utiliser, pour l'interprétation les spectres INS réalisés sur des DMS fortement dilués, a été établi par Furrer et Gudel en 1979 [211]. Dans cet article les auteurs

partent de l'hamiltonien de Heisenberg, en prenant l'hypothèse que $S_1 = S_2$, ce qui est le cas lorsque la paire est constituée d'ions magnétiques de même nature. On obtient alors facilement comme valeurs propres du système,

$$E(\mathbf{S}_T) = -J[S_T(S_T + 1) - 2S_1(S_1 + 1)] \quad (6.1)$$

avec $0 \leq S_T \leq 2S_1$. Ainsi en l'absence de champ magnétique chaque niveau d'énergie est dégénéré $(2S_T + 1)$ fois, et les niveaux d'énergie satisfont la règle d'intervalle de Landé,

$$E(S_T) - E(S_T - 1) = -2JS_T \quad (6.2)$$

Maintenant que nous disposons des valeurs propres du système, il nous faut établir les règles de sélection qui s'appliquent lors d'une diffusion neutronique. Pour cela, on part de l'expression (B.41), valable pour les ions diffusants $3d$, et démontrée Annexe B section 2 et 3,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = & C \exp\left(-\frac{E(S)}{k_B T}\right) \sum_{\alpha,\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}\right) \sum_{j,j'} \exp[i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})] \\ & \times \sum_{M,M'} \langle SM|\hat{S}_j^\alpha|S'M'\rangle \langle S'M'|\hat{S}_{j'}^\beta|SM\rangle \delta\{\hbar\omega + E(S) - E(S')\} \end{aligned} \quad (6.3)$$

où,

$$C = \frac{N}{Z} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right)^2 \frac{k'}{k} F^2(\mathbf{Q}) \exp[-2W(\mathbf{Q})]$$

avec $\gamma = -1,913$ le rapport gyromagnétique du neutron, N le nombre total d'agrégats dans l'échantillon considéré, Z la fonction de partition, k et k' le nombre d'onde des neutrons incidents et diffusés, respectivement, $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ étant le vecteur de diffusion. $F(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique, $\exp[-2W(\mathbf{Q})]$ le facteur de Debye-Waller. \mathbf{R}_j est le vecteur position du $j^{\text{ième}}$ ion magnétique dans l'agrégat et $\alpha, \beta = x, y, z$. Les symboles restants ont leur signification usuelle.

Pour un système donné, on peut évaluer numériquement les éléments de matrice $\langle SM|\hat{S}_j^\alpha|S'M'\rangle$, et une des manières les plus simples de procéder est d'utiliser la méthode des tenseurs explicitée dans le livre de Judd [212]. Cette méthode appliquée au cas d'un agrégat de type paire avec $S_1 = S_2$ donne,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = C \exp\left(-\frac{E(S)}{k_B T}\right) \sum_{\alpha} \left[1 - \left(\frac{Q_{\alpha}}{Q}\right)^2\right] \frac{2}{3} [1 + (-1)^{S-S'} \cos(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R})] \quad (6.4)$$

$$\times |\langle S_1 S_2 S || \hat{T}_1 || S'_1 S'_2 S' \rangle|^2 \delta\{\hbar\omega + E(S) - E(S')\}$$

où $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ et,

$$\langle S_1 S_2 S || \hat{T}_1 || S'_1 S'_2 S' \rangle = \delta(S_2, S'_2) (-1)^{S_1+S_2+S+1} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \quad (6.5)$$

$$\times \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ S'_1 & S_1 & S_2 \end{Bmatrix} \delta(S_j, S'_j) \sqrt{S_j(S_j+1)(2S_j+1)}$$

Par symétrie des coefficients de Wigner 3-j et 6-j (intervenant *via* le coefficient 6-j $\begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ S'_1 & S_1 & S_2 \end{Bmatrix}$ lui-même composé des coefficients 3-j), on en déduit les règles de sélection suivantes,

$$\Delta S = 0, \pm 1 \text{ et } \Delta M = 0, \pm 1 \quad (6.6)$$

Ainsi les transitions inélastiques sont seulement possibles entre des niveaux énergétiques adjacents.

Enfin, pour les matériaux polycristallins, i.e. sous forme de poudre, pour trouver l'intensité du pic inélastique, l'équation (6.5) doit être moyennée sur l'ensemble de l'espace des \mathbf{Q} . Ainsi,

$$\left\langle \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right\rangle_{\mathbf{Q}} = C \exp\left(-\frac{E(S)}{k_B T}\right) \frac{4}{3} \left[1 + (-1)^{S-S'} \frac{\sin(QR)}{QR}\right] \quad (6.7)$$

$$\times |\langle S_1 S_2 S || \hat{T}_1 || S'_1 S'_2 S' \rangle|^2 \delta\{\hbar\omega + E(S) - E(S')\}$$

où $\left[1 + (-1)^{S-S'} \frac{\sin(QR)}{QR}\right]$ est le terme d'interférence fournissant l'information directe sur la distance R entre les ions magnétiques dans la paire. Ainsi l'intensité du pic dépend du type d'échange considéré ($E(S)$ et R en dépendent), mais aussi de la température et de l'intensité du vecteur transfert.

Il reste, maintenant, à appliquer ce modèle à des données expérimentales, en gardant à l'esprit que dans un composé fortement dilué le nombre d'atomes magnétiques contribuant à former des paires est faible, et en conséquence, il est facile de les confondre avec d'autres phénomènes comme celui des phonons qui peuvent également produire des pics d'intensité similaire. Pour éviter ce type d'erreur, il est très important d'établir un certain nombre de tests permettant d'invalider la présence de phonons.

Premièrement, comme on peut le voir dans les équations (B.41) et (6.5) au travers de la distribution δ , la position des pics dus aux paires ne dépend pas de \mathbf{Q} mais des transitions énergétiques permises, contrairement aux phonons, qui eux, présentent une dispersion prononcée en fonction de \mathbf{Q} .

Deuxièmement, les pics issus des paires présentent un comportement très particulier en fonction de la température. En effet, à $T \ll J/k_B$ pratiquement toutes les paires sont dans l'état fondamental, et on observe seulement une transition entre cet état fondamental et le premier état excité correspondant à une perte d'énergie, par exemple pour $S_1 = S_2 = 3/2$, de $\Delta E = |2J|$. Lorsque la température augmente, la population du premier état excité augmente permettant de voir apparaître une autre transition entre le premier état excité et le deuxième tel que $\Delta E = |4J|$. Au même moment la population de l'état fondamental a diminué, rendant le pic entre l'état fondamental et le premier état excité moins intense. Un tel comportement est encore une fois contraire à celui des phonons, qui eux augmentent en intensité avec la température.

La première mesure d'échange magnétique sur un DMS fortement dilué, utilisant la méthode précédente comme moyen d'analyse, a été réalisée par Corliss *et al.* en 1986 sur le $\text{Zn}_{0,969}\text{Mn}_{0,031}\text{Te}$ [213]. Juste après d'autres articles ont suivi, comprenant entre autres la participation de Giebultowicz. Ainsi d'autres composés sont analysés, le $\text{Zn}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{Se}$, et le $\text{Zn}_{0,975}\text{Mn}_{0,025}\text{S}$ en 1987 [214], le $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{S}$ en 1990 [215], ainsi que le $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ et $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ en 2006 [216]. Il est à noter que les valeurs d'échange pour le ZnSe:Co et le ZnTe:Co sont consignées dans l'article de revue [196] et dans un extrait du livre *Diluted Magnetic Semiconductors* édité chez World Scientific [217], cependant l'article auquel ces valeurs font référence n'a jamais été publié.

A présent, nous allons nous attarder sur différentes études expérimentales, afin de mettre en évidence la méthode à appliquer dans le domaine particulier des DMS fortement dilués. Nous commençons par l'étude sur le ZnTe:Mn effectuée par Corliss *et al.*. Le principal résultat de l'article [213] est le spectre inélastique représenté figure 6.2. Le pic, ainsi mesuré, est associé à la transition énergétique entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. Pour établir cette correspondance il a fallu à Corliss *et al.*, comme

expliqué dans l'article, établir une série de spectres inélastiques en différents \mathbf{Q} et comparer l'intensité de ce pic dans les différentes courbes à celui estimé en théorie. La bonne correspondance entre observation et théorie a alors permis de conclure qu'il s'agissait bien là d'une excitation issue du couplage magnétique de paires Mn-Mn à la position $2|J| \simeq 1,5 \text{ meV}$ d'où $J \simeq -8,79 \text{ K}$.

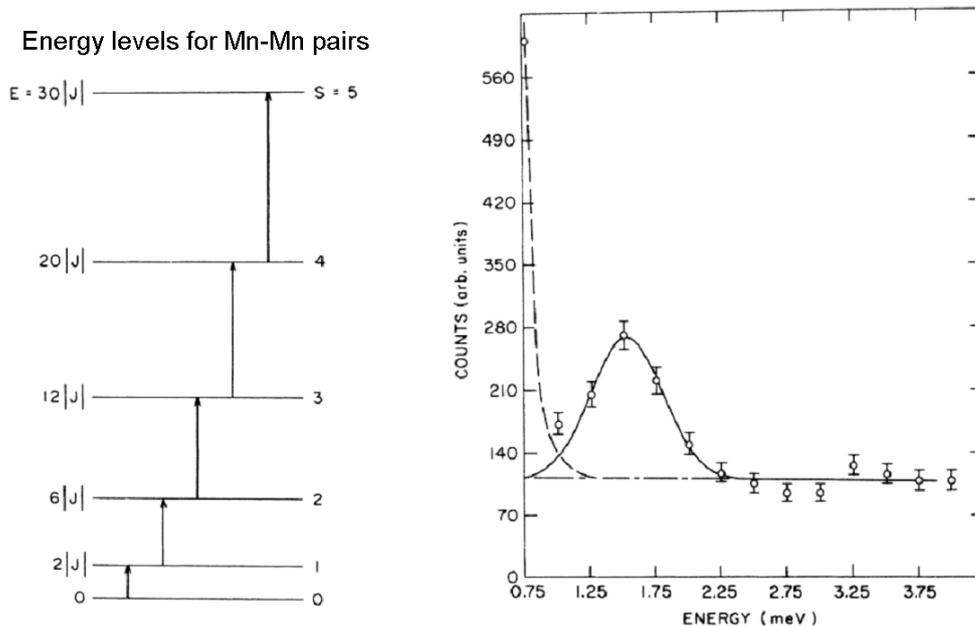


FIG. 6.2: A gauche : Diagramme d'énergie d'une paire Mn-Mn de nombre de spin $S_1 = S_2 = 5/2$. A droite : Spectre d'INS à $T = 4,2 \text{ K}$ pour le $\text{Zn}_{0,969}\text{Mn}_{0,031}\text{Te}$ avec \mathbf{Q} fixé. [213]

L'étude sur le ZnSe:Mn et le ZnS:Mn a été effectuée essentiellement par Giebultowicz *et al.*. Les principaux résultats de l'article [214] sont représentés respectivement pour le ZnSe:Mn et le ZnS:Mn figure 6.3 et 6.4. Cette fois pour confirmer la nature des pics plusieurs spectres inélastiques ont été réalisés à des températures différentes et à des concentrations diverses. Ainsi l'amplitude des pics a été analysée pour établir le bon accord entre observation et théorie. Pour le ZnSe:Mn on obtient $2|J| \simeq 2,12 \text{ meV}$ d'où $J \simeq -12,3 \text{ K}$ et pour le ZnS:Mn $2|J| \simeq 2,78 \text{ meV}$, d'où $J \simeq -16,1 \text{ K}$.

Il est aussi à noter que, par exemple pour le ZnSe :Mn figure 6.3, les niveaux énergétiques des phonons sont bien connus [218], et que la gamme d'énergie dans laquelle ils se situent est bien au dessus des pics observés en INS, soit 190 cm^{-1} correspondant environ à 23 meV .

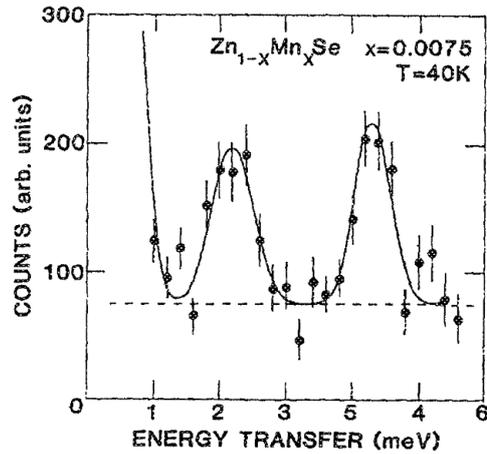


FIG. 6.3: Spectre d'INS réalisé sur le $\text{Zn}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}\text{Se}$ à $T = 40 \text{ K}$ et $Q = (2\pi/a)(1,05; 0; 0)$. [214]

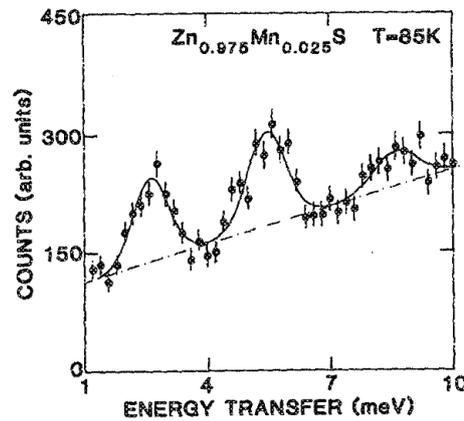


FIG. 6.4: Spectre d'INS réalisé sur le $\text{Zn}_{0,975}\text{Mn}_{0,025}\text{S}$ à $T = 85 \text{ K}$ et $Q = (2\pi/a)(1,05; 0; 0)$. [214]

Nous passons à présent à l'étude très détaillée effectuée par Giebultowicz *et al.* sur le ZnS:Co . Les principaux résultats de cet article [215] sont présentés dans les figures 6.5, et 6.6. L'étude est en effet très complète, puisqu'elle présente à la fois des spectres inélastiques pour différentes valeurs de Q , à T constant (voir la partie gauche de la figure 6.5) mais aussi des spectres pour différentes valeurs de T , à Q constant (voir la partie droite de la figure 6.5). Les premiers spectres à gauche de la figure 6.5 pour différents Q ne présentant pas de décalage du pic observé, on peut en déduire qu'il s'agit bien d'un pic dû au couplage magnétique d'une paire, tel que $2|J| = 8,2 \text{ meV}$. Les autres spectres à droite de la figure cette fois, pour différentes valeurs de T indiquent que lorsque T augmente l'amplitude du pic à $8,2 \text{ meV}$ décroît, ce qui confirme l'hypothèse précédente.

De plus la densité d'état de phonons calculée numériquement indique que le premier pic de phonon se situe aux alentours de 10 meV et le deuxième autour de 2 meV , ce qui est en bon accord avec les résultats de la figure 6.5 de droite montrant que l'amplitude du pic se situant autour de 11 meV croît avec T .

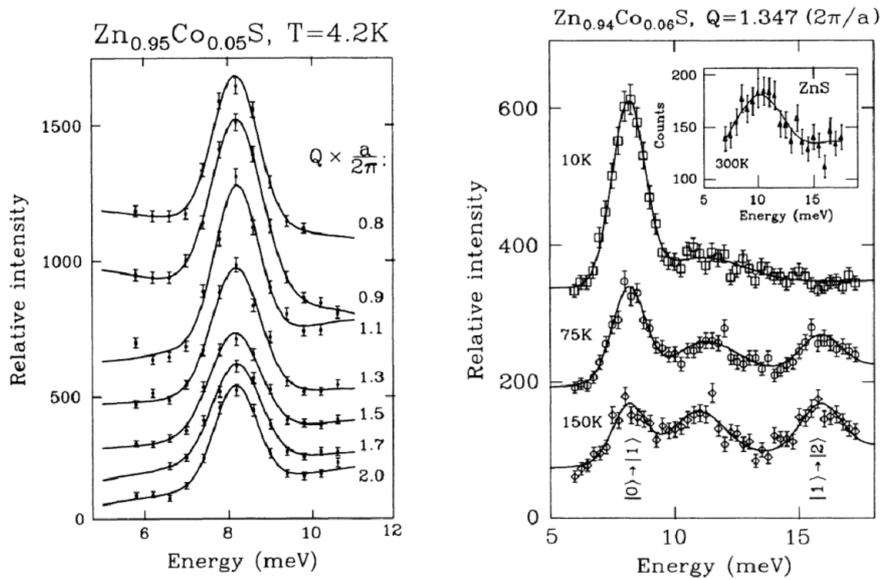


FIG. 6.5: À gauche: Spectres d'INS à $T = 4,2 \text{ K}$ réalisés sur le $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{S}$ pour différentes valeurs de Q . À droite: Spectres d'INS à $Q = 1,347(2\pi/a)$ réalisés sur le $\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{S}$ pour différentes valeurs de la température T . [215]

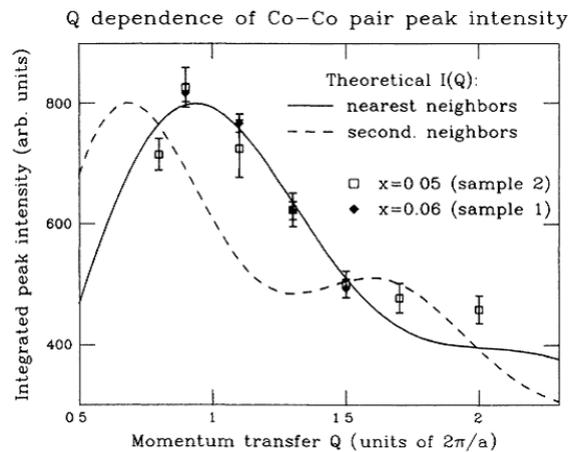


FIG. 6.6: Courbe représentant l'intensité des pics de ZnS:Co intégrée en fonction de la valeur de Q . La courbe continue correspond aux pics obtenus pour la paire Co-Co des premiers voisins (NN), alors que la courbe en pointillé correspond aux pics pour la paire Co-Co des seconds voisins.[215]

Enfin la bonne correspondance concernant l'intensité des pics, pour différents Q , obtenue entre valeurs théoriques et expérimentales, et représentée par un graphe figure 6.6, confirme encore une fois la bonne analyse des résultats précédents. Ainsi $2|J| \simeq 8,2 \text{ meV}$ et $J \simeq 47,5 \text{ K}$.

On arrive enfin à l'étude qui nous intéresse tout particulièrement dans le cadre de la thèse, il s'agit du composé ZnO . Giebultowicz *et al.*, en 2006, ont écrit un article sur l'INS dans le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ et le $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ avec $x=0,05$. Cependant, cette étude est bien moins développée et détaillée que celle précédemment réalisée sur le ZnS:Co par exemple.

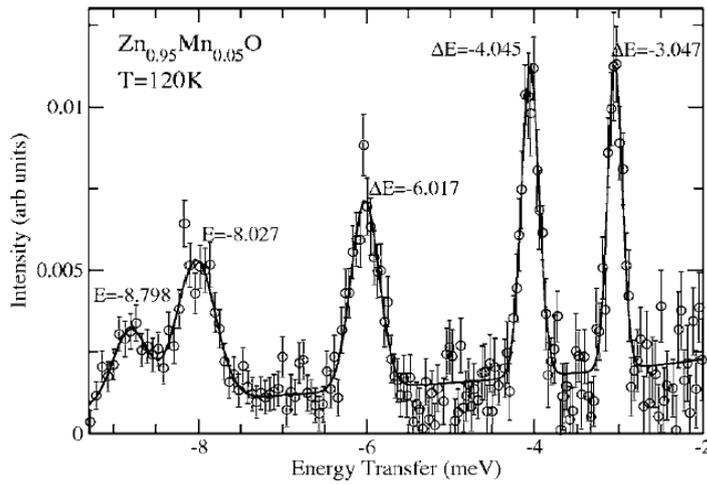


FIG. 6.7: Spectre d'INS à $T = 120 \text{ K}$ réalisé sur le $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ à Q fixé.[216]

En effet, s'il est vrai que Giebultowicz *et al.* donnent dans cet article le spectre inélastique du ZnO:Mn représenté figure 6.7 et établissent même comme hypothèse, en s'appuyant sur des précédents travaux, que cette structure W du ZnO:Mn présente deux constantes d'échange premiers voisins une dans le plan hexagonal J_1^{in} et une hors de ce plan J_1^{out} . Cependant, il n'en reste pas moins que ces allégations restent des hypothèses. Le travail présenté ne constitue pas une démonstration suffisamment robuste. Ils ne montrent ni des spectres pour différents Q à T constant, ni ceux pour différents T à Q constant. On note néanmoins que ces hypothèses s'avèrent cohérentes avec les résultats menés en MST où on a $J_1^{in} = -24,05 \text{ K}$ et $J_1^{out} = -18,73 \text{ K}$. Ici figure 6.7 on peut déduire que $2J_1^{in} = -4,045 \text{ meV}$ et $2J_1^{out} = -3,04 \text{ meV}$, on aurait donc respectivement $J_1^{in} = -25,8 \text{ K}$ et $J_1^{out} = -17,6 \text{ K}$.

Par ailleurs, pour ce qui est de l'analyse sur le ZnO:Co, aucun spectre n'est donné dans l'article. Seul un paragraphe y fait allusion à la fin, spécifiant qu'aucune conclusion n'a pu être tirée de leurs observations, si ce n'est l'observation d'un pic à $\Delta E = -13 \text{ meV}$. Ce pic "could be attributed to scattering from NN Co-Co pairs" d'après Giebultowicz *et al.*. Avant de présenter nos propres résultats sur le sujet, revenons sur cette hypothèse. Comme on peut le voir dans l'article [219], un pic de phonon est présent à 100 cm^{-1} soit à peu près $12,5 \text{ meV}$, on peut donc légitimement se demander si l'observation d'un tel pic ne correspond pas, contrairement à ce qui a été avancé, à un pic dû précisément aux phonons, et non à une transition énergétique rendant compte du couplage magnétique entre paires.

Chapitre 7

Travaux originaux

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude sur un échantillon de $\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$ à l'état de poudre. Ces résultats ont été publiés dans Phys. Rev. B [2], ici ils sont développés et repris en détail. Tout d'abord nous préciserons le matériel utilisé, nous montrerons par la suite les courbes expérimentales obtenues, enfin nous chercherons à analyser et à comprendre les données ainsi établies.

1 Dispositif expérimental et échantillon

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessous, ont été obtenus sur des échantillons de poudre de $\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}$. Ces échantillons ont été réalisés par Z. Galacki à l'institut de physique de Pologne, en utilisant la méthode de croissance par transport de vapeur chimique, ou *Chemical Vapor Transport* (CVT) [220, 221]. Le dispositif expérimental utilisé pour sonder ces échantillons dans une gamme de température comprise entre 1,5 et 100 K, est le TAS à neutron froid 4F2, présent au laboratoire Léon Brillouin de Saclay.

Ce spectromètre est équipé d'un double monochromateur en graphite pyrolytique fournissant des longueurs d'onde entre 6 et 2 Å soit $1,05 < k_i < 3,2 \text{ \AA}^{-1}$. Le faisceau incident est filtré grâce à un filtre de béryllium refroidi au diazote. De plus, un filtre de graphite pyrolytique de 4 cm d'épaisseur a été rajouté au niveau du faisceau diffusé pour réduire les particules restantes hautement énergétiques. Pour le monochromateur et l'analyseur des plans de réflexion de graphite pyrolytique (002) ont été utilisés, avec un monochromateur focalisé verticalement et un analyseur focalisé horizontalement. Chaque spectre a été fait à une température T et un Q fixé.

2 Courbes expérimentales obtenues

Le spectre général obtenu est représenté figure 7.1. Il montre, à $T = 1, 3 K$ et $Q = 1, 4 \text{ \AA}^{-1}$ fixés, l'intensité relative du nombre de neutrons diffusés par l'échantillon, en fonction de l'énergie perdue par ces particules lors de la diffusion. Pour pouvoir *a priori* identifier les pics d'un tel spectre, et faire des hypothèses judicieuses, il convient de prendre en compte les deux caractéristiques accessibles pour chaque pic, à savoir leur intensité relative et leur position. Un point important à noter est que la position de chaque pic observé sur le spectre 7.1 ne dépend pas de la valeur du vecteur de transfert choisi. En effet plusieurs spectres réalisés dans une gamme de $0,95 < Q < 3,0 \text{ \AA}^{-1}$ ont permis de le vérifier. Une telle observation fournit un argument sur l'origine des pics en faveur des agrégats magnétiques.

Le premier pic qui apparaît autour de $0,68 \text{ meV}$ sur la courbe 7.1 est de loin le plus intense. Il correspond, par ailleurs, à une faible perte d'énergie des neutrons, et donc à une faible excitation du système magnétique présent dans l'échantillon et traversé par ces particules. Ces deux informations prises ensemble semblent indiquer qu'il s'agirait d'un pic issu de l'excitation des ions magnétiques isolés Co^{2+} dans l'échantillon. Ce pic correspondrait ainsi à une transition énergétique entre deux niveaux, provenant d'un décalage dû à la présence d'un champ cristallin. D'où la notation de ce pic CF pour *crystal field*.

Les pics qui suivent, à l'exception du dernier, semblent se décomposer en deux structures sous forme de double pic. Une des structures à double pic est présente à $4,1$ et 5 meV et l'autre à $1,4$ et 2 meV . Il pourrait s'agir, ici, de l'excitation énergétique des paires Co^{2+} premiers voisins, car ceux-ci sont de deux types dans la structure W (voir partie I). Une telle hypothèse si elle est vérifiée pourrait ainsi expliquer la proximité de ces deux structures en double pic. Elles sont notées $J^{(2)}$ et $J^{(1)}$, car elles permettraient alors d'accéder aux valeurs des deux plus grandes constantes d'échange.

Enfin le dernier pic présente une largeur importante, et se situe autour de $6,7 \text{ meV}$. Il est, par ailleurs, de très faible amplitude. On interprète donc *a priori* ces indications comme pouvant correspondre à des excitations plus fortes (pertes d'énergie des neutrons plus grandes), mais en faible quantité, ce qui nous amène à penser qu'il pourrait s'agir d'un triplet fermé premiers voisins Co^{2+} (CT pour *closed triplet*).

Les spectres obtenus pour différents T, à Q constant, sur la structure en double pic notée $J^{(1)}$ et sur celle notée $J^{(2)}$ sont représentées respectivement figure 7.2 et 7.3. On observe que l'amplitude des pics diminue lorsque la température T augmente. Or un tel comportement ne pourrait pas se produire si ces pics correspondaient à une excitation

énergétique de phonons, bien au contraire l'amplitude des excitations dues aux phonons devrait augmenter avec la température. Cette observation pour l'instant qualitative permet donc d'asseoir un peu plus l'hypothèse selon laquelle ces deux structures en double pic seraient la signature de transitions énergétiques de paires magnétiques Co^{2+} .

Les spectres obtenus, cette fois, pour différents Q , à T constant, sont représentés respectivement figure 7.4 et 7.5. Cette fois une première observation, nous permet d'affirmer que la position des pics ne dépend pas de Q . Or encore une fois, cet argument nous indique qu'il ne peut pas s'agir de pics correspondant à des excitations d'énergie dues aux phonons, car dans ce cas la position des pics dépendraient de Q .

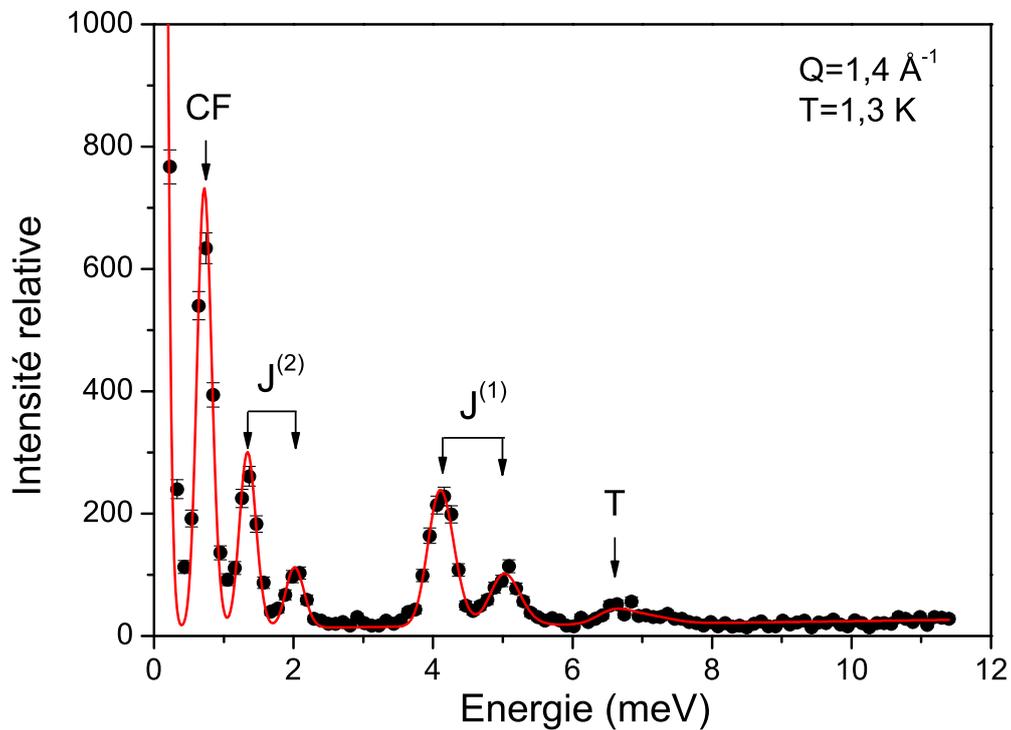


FIG. 7.1: Spectre général obtenu par TAS sur du $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}$ avec $T = 1,3 \text{ K}$ et $Q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$. La ligne continue, en rouge, correspond au *fit* par des pics de forme gaussienne. Les points noirs, quant à eux, sont les données expérimentales mesurées. [2]

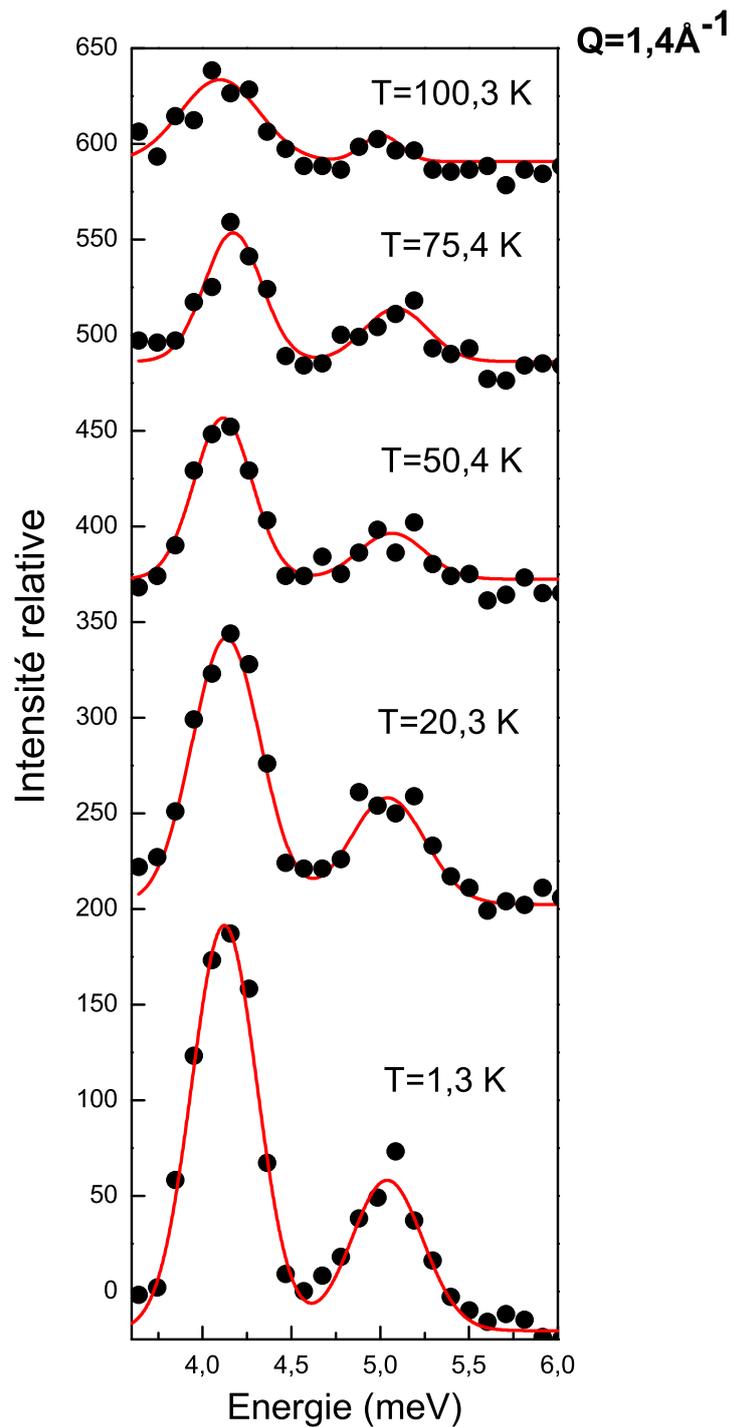


FIG. 7.2: Évolution du double pic noté $J^{(1)}$ figure 7.1 en fonction de T , à $Q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ fixé. La ligne continue, en rouge, correspond au *fit* obtenu par la somme de deux pics de forme gaussienne. Les points noirs, quant à eux, sont les données expérimentales mesurées.

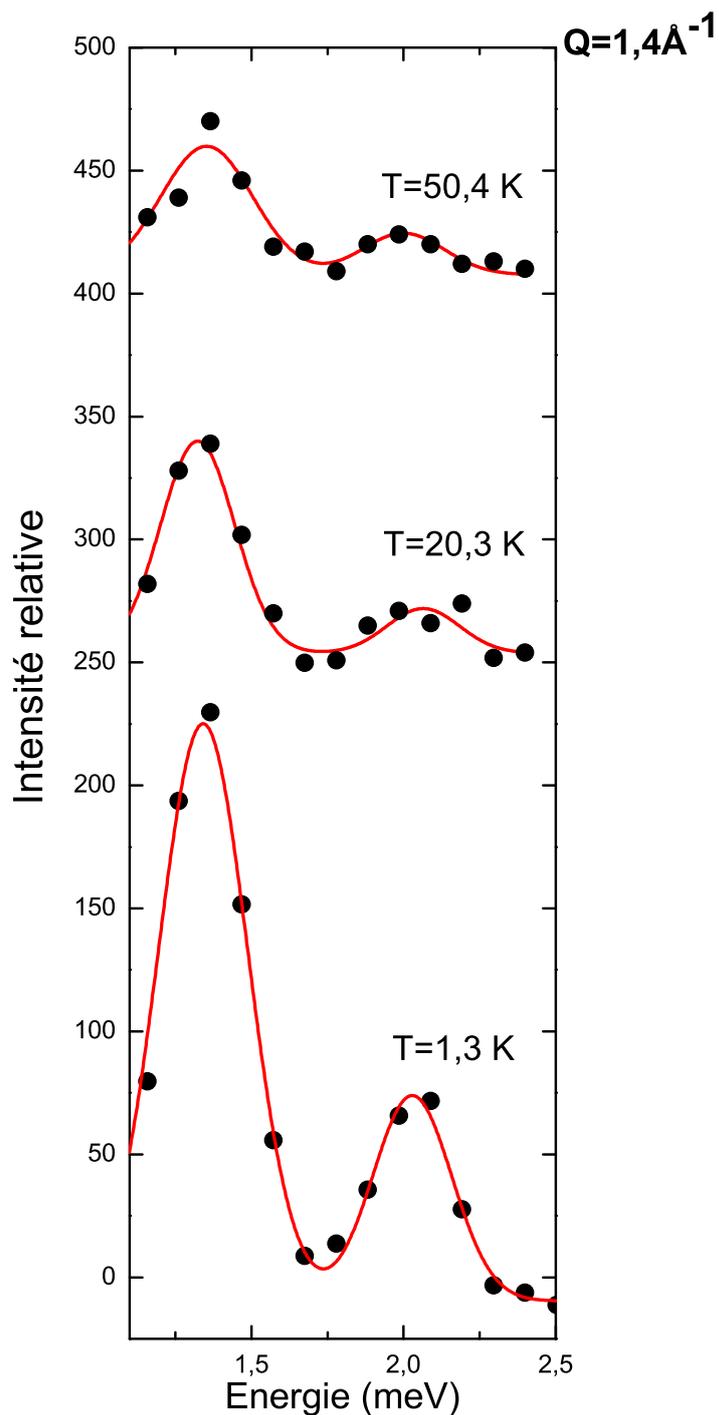


FIG. 7.3: Évolution du double pic noté $J^{(2)}$ figure 7.1 en fonction de T , à $Q = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ fixé. La ligne continue, en rouge, correspond au *fit* obtenu par la somme de deux pics de forme gaussienne. Les points noirs, quant à eux, sont les données expérimentales mesurées.

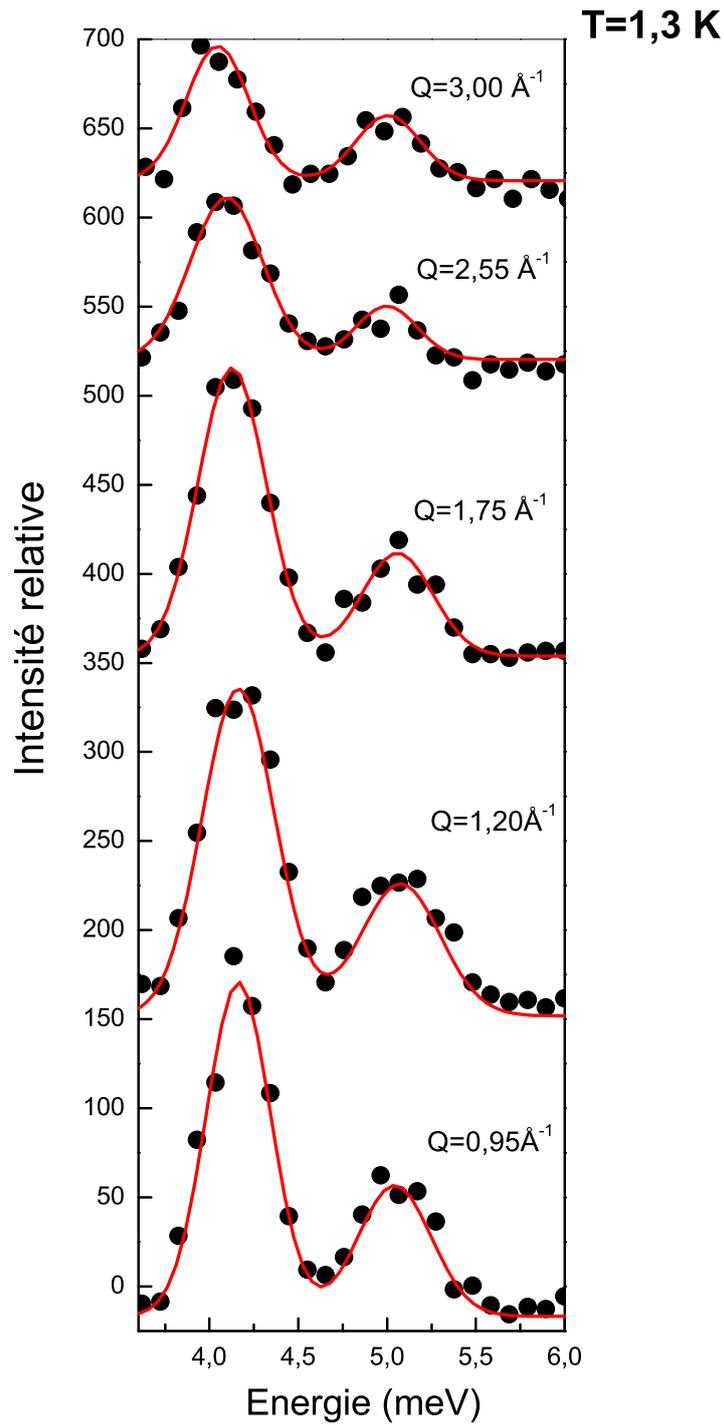


FIG. 7.4: Évolution du double pic noté $J^{(1)}$ figure 7.1 en fonction de Q , à $T = 1,3 \text{ K}$ fixée. La ligne continue, en rouge, correspond au *fit* obtenu par la somme de deux pics de forme gaussienne. Les points noirs, quant à eux, sont les données expérimentales mesurées.

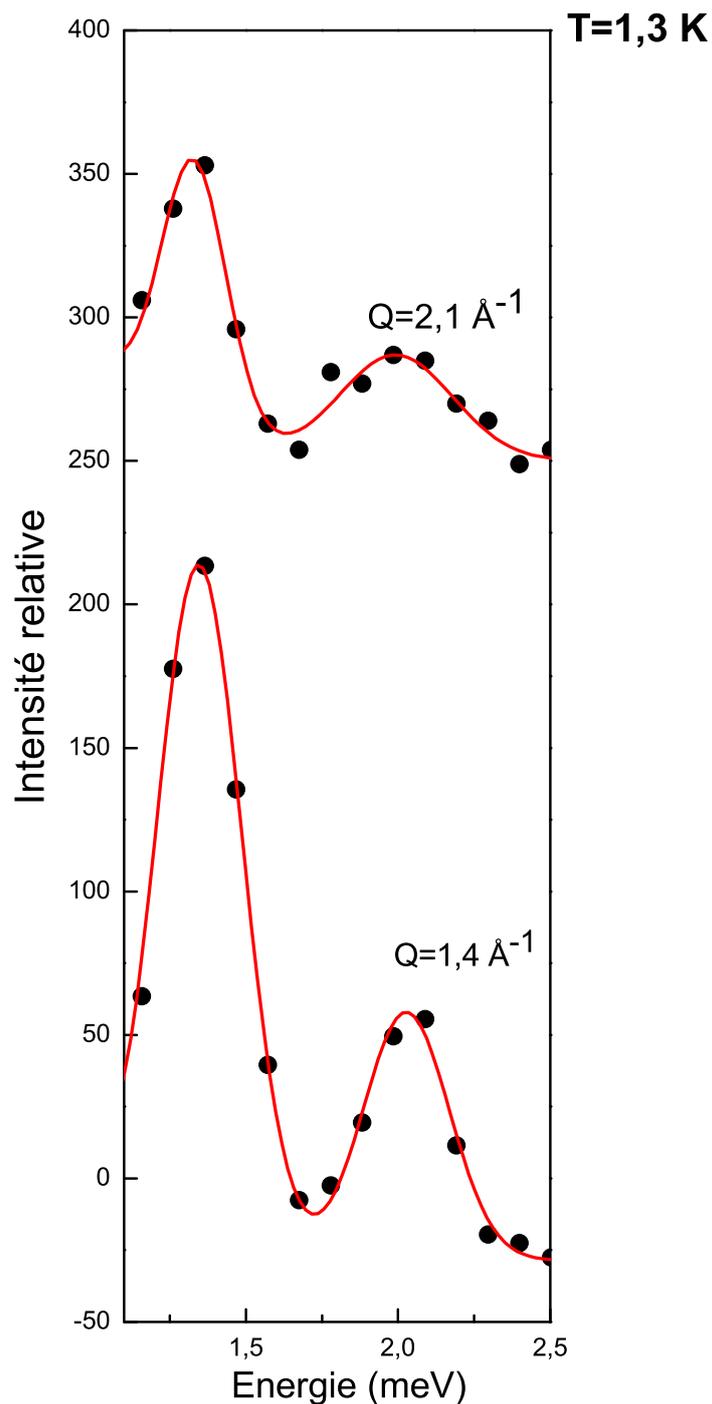


FIG. 7.5: Évolution du double pic noté $J^{(2)}$ figure 7.1 en fonction de Q , à $T = 1,3 \text{ K}$ fixée. La ligne continue, en rouge, correspond au *fit* obtenu par la somme de deux pics de forme gaussienne. Les points noirs, quant à eux, sont les données expérimentales mesurées.

3 Analyse des courbes expérimentales

Après avoir présenté nos résultats expérimentaux à l'état brut, nous allons établir une interprétation solide de ces observations.

Tout d'abord, nous allons analyser le spectre général figure 7.1 sur la base d'un hamiltonien de spin. Puis nous établirons une comparaison quantitative entre la dépendance en température observée (voir figures 7.2 et 7.3) et celle attendue d'après le modèle de diffusion connu. Nous ferons de même pour la dépendance en Q (voir figures 7.4 et 7.5).

3.1 Analyse du spectre général

L'analyse générale du spectre représenté figure 7.1 sera faite en comparant la position des pics observés et les diagrammes d'énergie obtenus par les différents hamiltoniens de spin des systèmes considérés (ions magnétiques isolés, paires magnétiques, triplets fermés magnétiques).

L'ion isolé Co^{2+}

Pour le premier pic observé figure 7.1, nous avons fait l'hypothèse, du fait de sa forte amplitude et de la faible excitation énergétique transmise au système, qu'il s'agissait de la signature d'ions magnétiques isolés Co^{2+} .

Pour confirmer cette hypothèse nous allons à présent établir une correspondance quantitative entre la position du pic et l'hamiltonien de spin correspondant à un ion magnétique isolé Co^{2+} ($S=3/2$). Cet hamiltonien peut s'écrire de la manière suivante,

$$H = DS_z^2 + g\mu_B\mathbf{H}\cdot\mathbf{S} \quad (7.1)$$

où D est la constante d'anisotropie axiale, conséquence de l'influence du champ cristallin sur l'ion magnétique. Le second terme n'existe qu'en présence d'un champ magnétique extérieur appliqué \mathbf{H} , avec μ_B le magnéton de Bohr.

Pour le Co^{2+} isolé dans l'échantillon de ZnO, les valeurs de D et du tenseur g sont connues [222, 223], et données tableau 7.1. On peut dès lors représenter le diagramme d'énergie correspondant à l'hamiltonien de spin (7.1) (voir figure 7.6).

D	$0,342 \pm 0,001 \text{ meV}$
g_{\parallel}	$2,238 \pm 0,002$
g_{\perp}	$2,2755 \pm 0,003$

TAB. 7.1: Valeurs obtenues par RPE des constantes de l'hamiltonien de spin du Co^{2+} isolé.

On a, pour un champ magnétique extérieur nul $H = 0$, $\Delta E = 2D = 0,68 \text{ meV}$. On compare à présent ce résultat au spectre d'INS. Or sur le spectre figure 7.1, le premier pic est observé précisément autour de $0,68 \text{ meV}$. Ainsi, la correspondance quantitative entre la valeur de ΔE obtenue *via* l'hamiltonien de spin de l'ion Co^{2+} isolé, et l'observation du premier pic sur la courbe d'INS, nous permet d'affirmer qu'il s'agirait bien du pic représentant la transition énergétique entre l'état fondamental et le premier niveau excité des ions magnétiques isolés Co^{2+} .

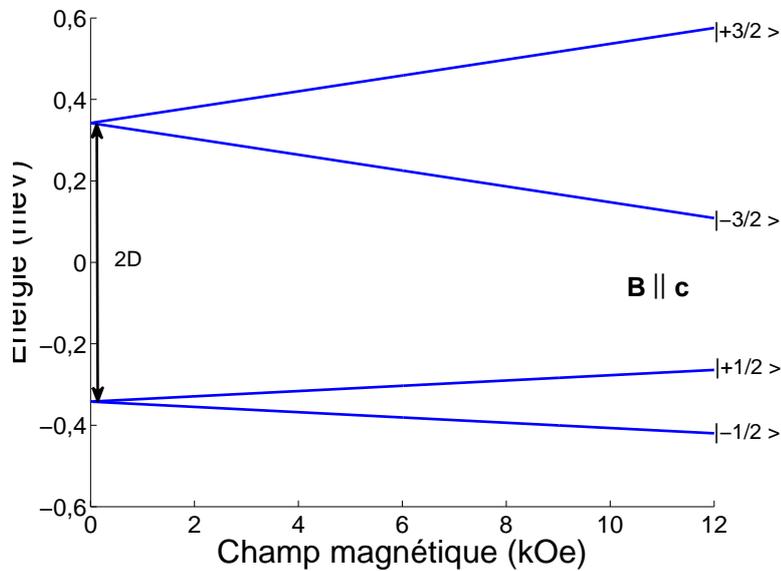


FIG. 7.6: Diagramme d'énergie de l'hamiltonien de spin du Co^{2+} isolé ($S=3/2$) dans le ZnO.

La paire Co^{2+}

Pour les pics suivants observés figure 7.1, formant un structure en double pic, nous avons fait l'hypothèse, qu'il s'agissait de la signature de paires magnétiques Co^{2+} .

Pour confirmer cette hypothèse nous allons à présent établir une correspondance quantitative entre leurs positions et l'hamiltonien de spin correspondant aux paires Co^{2+} . En particulier, nous expliquerons la présence de cette structure particulière en double pic.

L'hamiltonien de spin, pour une paire d'ions magnétiques, peut s'écrire:

$$H = D(S_{z1}^2 + S_{z2}^2) - 2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (7.2)$$

avec $S_1 = S_2 = 3/2$, D anisotropie axiale tel que $D = 0,342 \text{ meV}$, et J constante de couplage isotrope. On se place dans la base $\mathcal{B} = \{|m_{S_1}, m_{S_2}\rangle\}$ qui comporte $(2S_1 + 1)(2S_2 + 1) = 16$ états, avec $m_S \in \{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\}$. Cet hamiltonien a été résolu de façon exacte Annexe C section 1. On a obtenu ainsi, en prenant l'hypothèse $|J| \gg D$, et en établissant un développement limité au premier ordre:

$$\Delta E_1 \simeq 2|J| - 0,8D \quad (7.3)$$

$$\Delta E_2 \simeq 2|J| + 1,6D \quad (7.4)$$

et,

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 \simeq 2,4D \quad (7.5)$$

Les quatre plus bas niveaux d'énergie étant suffisants pour l'interprétation du spectre INS, on les note alors $|\tilde{S}, M_{\tilde{S}}\rangle$ (voir figure 7.7). En prenant en considération les règles de sélection de la spectroscopie INS ($\Delta_{\tilde{S}} = 0, \pm 1$), on devrait alors observer une structure en double pic correspondant à chaque type particulier de paire NN Co^{2+} , avec des intensités comparables pour les deux paires NN (*in-plane* et *out-plane*) puisque celles-ci ont le même nombre de coordination $z_n = 6$. Ce nombre de coordination étant par ailleurs proportionnel à l'amplitude d'un pic (voir Annexe D).

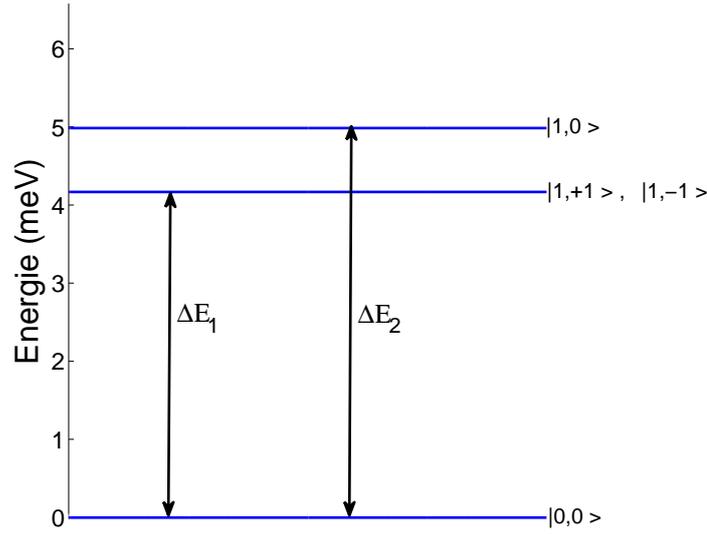


FIG. 7.7: Diagramme d'énergie de l'hamiltonien de spin d'une paire Co^{2+} dans le ZnO.

Ce résultat nous permet d'expliquer, à la fois la présence d'une structure en double pic (un pic correspondant à ΔE_2 , un autre à ΔE_1), mais aussi la relation qualitative entre la position de ces deux pics respectifs et leur rapport en amplitude. En effet, le pic ΔE_2 correspondant à la plus forte excitation énergétique et donc la plus forte perte d'énergie pour les neutrons doit en même temps être un pic d'amplitude plus faible que ΔE_1 , or c'est exactement ce qui est observé.

De plus la présence de deux structures en double pic et proches, est en accord avec les conclusions de la partie théorique sur les échanges des plus proches voisins dans une structure W, comme le ZnO. En effet, ceux-ci seraient de deux natures, un échange correspondrait au couplage magnétique de paires dans le plan (ab) de la structure cristalline, nommé J_1^{in} , l'autre correspondrait au couplage magnétique de paires hors de ce plan (ab), nommé J_1^{out} .

Dans cette hypothèse, on prend par exemple les valeurs observées pour ΔE_2 et ΔE_1 respectivement 2 meV et $1,4 \text{ meV}$, puis à partir des expressions (7.3) et (7.4), avec $D = 0,34 \text{ meV}$, on obtient $J^{(2)} = -8,5 \pm 0,4 \text{ K}$. De même pour l'autre double pic, ΔE_2 et ΔE_1 respectivement valent 5 meV et $4,1 \text{ meV}$, ce qui donne $J^{(1)} = -25,6 \pm 0,03 \text{ K}$.

Le triplet fermé Co^{2+}

Pour le dernier pic observé figure 7.1, nous avons fait l'hypothèse, qu'il s'agissait de la signature de triplets fermés magnétiques Co^{2+} .

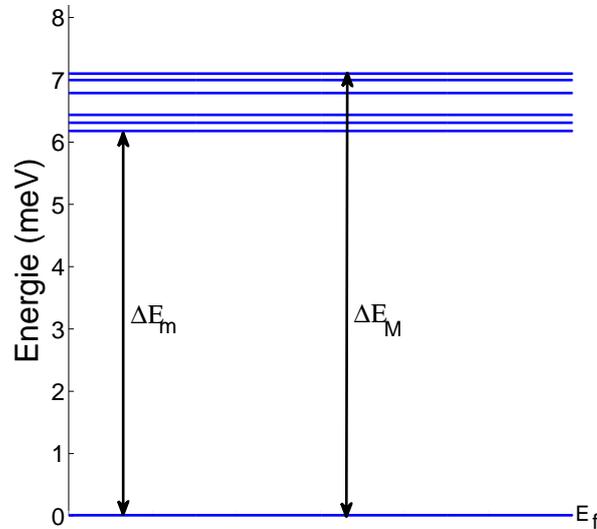


FIG. 7.8: Diagramme d'énergie de l'hamiltonien de spin d'un triplet fermé NN Co^{2+} dans le ZnO.

Pour confirmer cette hypothèse nous allons à présent établir une correspondance quantitative entre la position du pic et l'hamiltonien de spin correspondant aux triplets fermés Co^{2+} . Cet hamiltonien peut s'écrire de la manière suivante, si on fait l'hypothèse que la constante d'échange entre les trois ions est la même,

$$H = D(S_{z1}^2 + S_{z2}^2 + S_{z3}^2) - 2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) \quad (7.6)$$

dans cette hypothèse et en prenant $J = J^{(1)} = -25,6 \text{ K}$ obtenu précédemment, on obtient par calcul numérique le diagramme énergétique présenté figure 7.8. On a alors $\Delta E_m = 6,3 \text{ meV}$ et $\Delta E_M = 7,3 \text{ meV}$. On peut donc affirmer qu'une transition énergétique permise aura lieu entre $6,3$ et $7,3 \text{ meV}$. Or le dernier pic est observé à $6,7 \text{ meV}$, il est ainsi fortement probable qu'il soit dû à une transition énergétique de triplets fermés.

Par ailleurs, il est à noter qu'en dehors de la position des différents pics permettant de les attribuer à des ions isolés, des paires, ou des triplets. L'amplitude relative des pics,

pour les différents agrégats magnétiques considérés, confirme également l'analyse que nous venons de développer (voir Annexe D section 2 sous-section 1).

Les pics attribués aux paires Co^{2+} étant ceux qui nous intéressent le plus, puisque c'est à partir d'eux qu'on peut extraire les constantes d'échange recherchées, on va dans les deux paragraphes qui suivent revenir sur les spectres donnant la dépendance en T et en Q , afin de confirmer de manière forte le lien entre ces pics et les excitations énergétiques de paires magnétiques.

Pour cela nous allons comparer l'intensité des pics en fonction de T obtenue expérimentalement avec celle issue de la formule de diffusion pour les paires (6.5) [211]. Nous ferons de même pour la dépendance en Q .

3.2 Analyse de la dépendance en température T

On part donc de la formule de diffusion établie par Furrer et Gudel [211] pour les paires magnétiques, puis on extrait de cette formule la dépendance en T , on obtient alors,

$$I(T) \propto \frac{\exp(-E(S)/k_B T)}{Z} \quad (7.7)$$

avec Z fonction de partition.

Pour calculer la fonction de partition, on a besoin de connaître l'ensemble des valeurs propres du système, ce qui a déjà été résolu Annexe C section 1. On peut alors tracer l'intensité relative $I(T)$ et la comparer à celle mesurée figure 7.2 et 7.3. On obtient ainsi pour les pics correspondant à l'excitation de la paire de couplage $J^{(1)}$ la figure 7.9, et pour $J^{(2)}$ la figure 7.10.

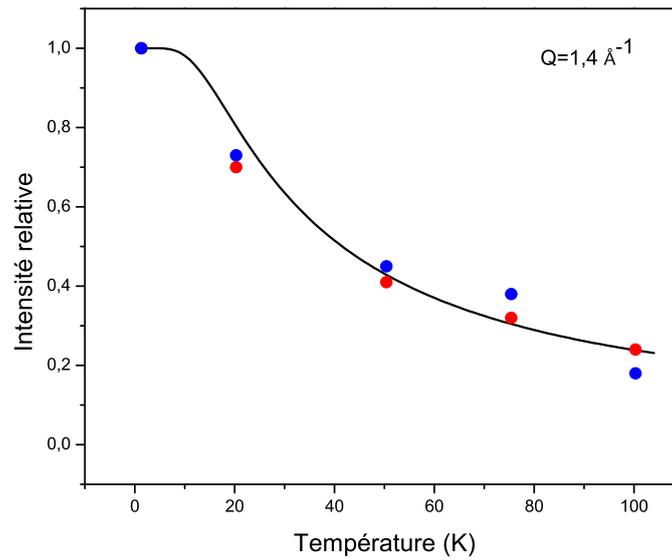


FIG. 7.9: Intensité relative du pic observé à $4,1 \text{ meV}$ en rouge, et à 5 meV en bleu, pour différentes températures. La courbe continue représente la dépendance théorique en température pour une paire Co^{2+} de constante d'échange $J^{(1)} = -25,6 \text{ K}$.

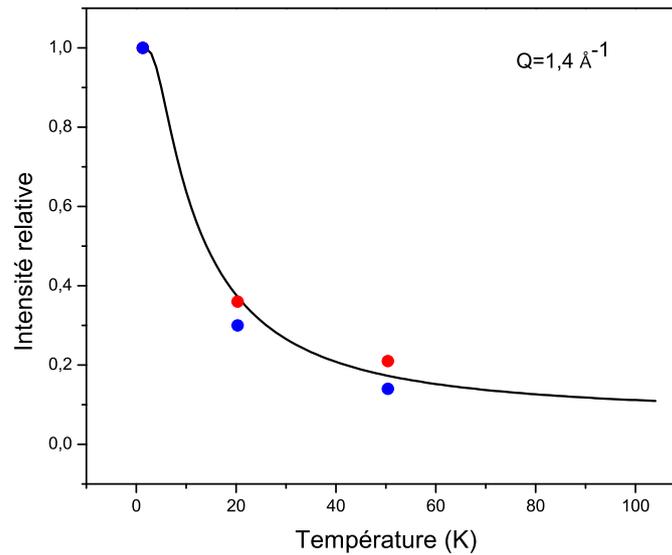


FIG. 7.10: Intensité relative du pic observé à $1,4 \text{ meV}$ en rouge, et à $2,0 \text{ meV}$ en bleu, pour différentes températures. La courbe continue représente la dépendance théorique en température pour une paire Co^{2+} de constante d'échange $J^{(2)} = -8,5 \text{ K}$.

Sur ces figures nous avons la courbe correspondant à la fonction issue de la formule théorique, les points rouges à l'amplitude relative des pics ΔE_1 pour différentes températures, et les points bleus à l'amplitude relative des pics ΔE_2 pour différentes températures. On constate une bonne corrélation entre la courbe théorique et les observations expérimentales.

3.3 Analyse de la dépendance en vecteur transfert \mathbf{Q}

On part également de la formule de diffusion des paires, mais on extrait cette fois de cette formule la dépendance en \mathbf{Q} . On obtient alors,

$$I(\mathbf{Q}) \propto F^2(\mathbf{Q}) \exp[-2W(\mathbf{Q})] \left[1 + (-1)^{s-s'} \frac{\sin QR}{QR} \right] \quad (7.8)$$

avec R la distance entre les deux ions magnétiques, $F(\mathbf{Q})$ le facteur de forme, et $\exp[-2W(\mathbf{Q})]$ le facteur de Debye-Waller. La distance R entre deux ions Co^{2+} plus proches voisins dans le ZnO est connue, elle est de $3,99 \text{ \AA}$. Le facteur de Debye-Waller, quant à lui, peut-être approximé par une constante, car $\exp[-2W(\mathbf{Q})] \simeq \exp(-Q^2 \langle \delta R^2 \rangle / 3)$ où $\langle \delta R^2 \rangle = k_B T / m\nu^2$ (avec ν fréquence de vibration des atomes à la température T) est très petit, de l'ordre de 10^{-8} \AA^2 pour $T \sim 1 \text{ K}$, et ainsi $\exp[-2W(\mathbf{Q})] \simeq 1$.

Il ne nous reste donc plus qu'à expliciter le facteur de forme $F(\mathbf{Q})$. On utilise pour cela les résultats de l'article de Lisher et Forsyth [224], dans lequel ils explicitent la fonction de forme pour le Co^{2+} grâce à la combinaison linéaire de la fonction dite sphérique $\langle j_0 \rangle$ et des fonctions asphériques $\langle j_2 \rangle$ et $\langle j_4 \rangle$. On a alors,

$$\langle j_0 \rangle = A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C \quad (7.9)$$

$$\langle j_2 \rangle = [A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C] x^2 \quad (7.10)$$

$$\langle j_4 \rangle = [A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C] x^2 \quad (7.11)$$

avec $x = \sin(\theta)/\lambda$, et dans le cas particulier du Co^{2+} les constantes $\{A, a, B, b, C\}$ sont données dans le tableau 7.2.

	A	a	B	b	C
$\langle j_0 \rangle$	0.3749	15.70	0.6375	4.996	-0.0131
$\langle j_2 \rangle$	2.2130	10.882	1.3042	3.2067	0.02433
$\langle j_4 \rangle$	0.4240	1.9835	-0.4429	18.148	0.02371

TAB. 7.2: Valeurs données dans l'article de Lisher et Forsyth [224] pour le Co^{2+} .

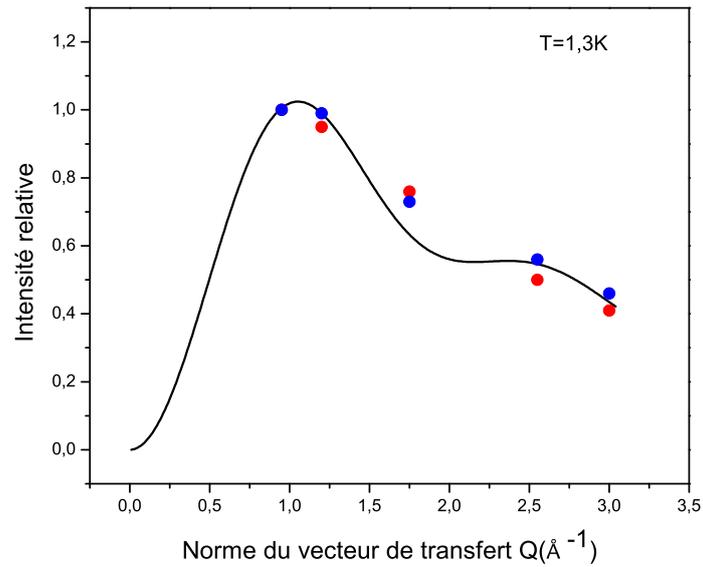


FIG. 7.11: Intensité relative du pic observé à $4,1 \text{ meV}$ en rouge et à 5 meV en bleu pour différentes valeurs de Q . La courbe continue représente la dépendance en Q théorique pour une paire Co^{2+} .

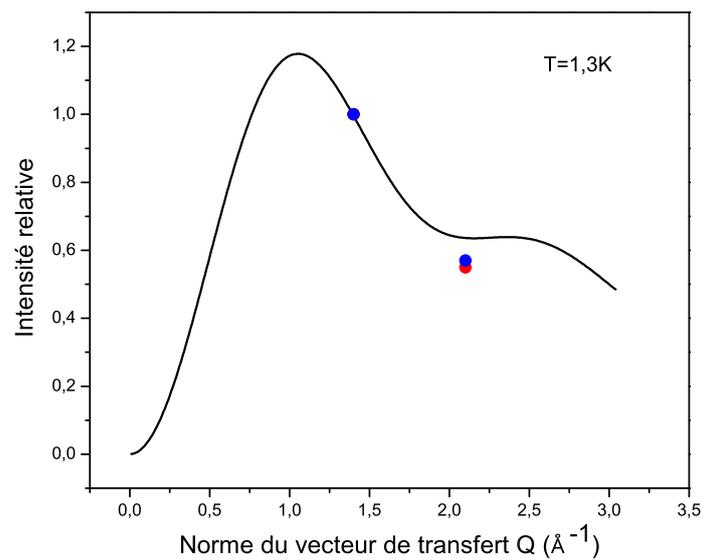


FIG. 7.12: Intensité relative du pic observé à $1,4 \text{ meV}$ en rouge et à $2,0 \text{ meV}$ en bleu pour différentes valeurs de Q . La courbe continue représente la dépendance en Q théorique pour une paire Co^{2+} .

Sur la figure 7.11, la courbe continue correspond à la fonction issue de la formule théorique dont nous venons d'expliquer le calcul, les points rouges à l'amplitude relative des pics positionnés à 4,1 meV pour différentes valeurs de Q , et les points bleus à l'amplitude relative des pics positionnés à 5 meV pour ces mêmes valeurs de Q . De même, la figure 7.12 présente une analyse similaire mais avec cette fois les points rouges correspondant aux pics positionnés à 1,4 meV et les points bleus aux pics positionnés à 2 meV .

Pour les deux figures, on constate une bonne corrélation entre la courbe théorique et les points expérimentaux.

4 Conclusion

La spectroscopie INS, au moyen d'un TAS, nous a permis d'obtenir un spectre sur le ZnO:Co dopé à 3% particulièrement riche. En effet, on peut y distinguer des excitations de trois natures différentes, correspondant respectivement aux ions isolés, aux paires, et aux triplets. Le modèle choisi ici, basé sur l'hamiltonien de spin, permet de rendre compte de ces trois types excitations, et d'attribuer une valeur à chacun des paramètres intervenant dans cet hamiltonien à savoir, l'anisotropie axiale $D = 0,34 meV$, $J^{(1)} = -25,6 \pm 0,3 K$, et $J^{(2)} = -8,5 \pm 0,4 K$.

Pour l'analyse, en particulier, des pics attribués aux transitions énergétiques de paires Co^{2+} , on ne peut pas se contenter d'appliquer directement le modèle de l'hamiltonien de spin. On doit en effet s'assurer au préalable du bien fondé de cette hypothèse, et en particulier éliminer la possibilité qu'il s'agisse de l'excitations de phonons dans le matériau. Pour cela nous avons dû établir la dépendance en Q et en T des pics en question. Le comportement des phonons et des paires Co^{2+} étant très différent, on a pu alors définitivement trancher sur l'origine des pics observés. On a ainsi pu établir qu'il s'agissait bien de transitions énergétiques de paires Co^{2+} .

On a pu observer sur le spectre du ZnO:Co, les pics correspondant aux transitions énergétiques de paires Co^{2+} . La particularité du ZnO:Co, avec sa forte anisotropie axiale $D = 2,34 cm^{-1}$ et sa structure W, nous permet d'observer deux structures de pics sous forme de doublet, chacun des doublets correspondant à une double excitation énergétique pour une constante d'échange donnée. Ce type de structure en double pic est observé pour la première fois dans un DMS, et ce, parce que cette structure est directement liée à la force de l'anisotropie axiale. Par exemple dans le ZnS:Co, où $D = 0$, on ne peut pas observer un

tel phénomène. Les deux doublets dans le ZnO:Co, nous ont finalement permis d'établir, grâce à l'hamiltonien de spin, les valeurs de $J^{(1)} = -25,6 \pm 0,3 K$ et $J^{(2)} = -8,5 \pm 0,4 K$. Ce résultat, mis en relation avec la première partie, nous permet d'affirmer qu'il s'agit respectivement de J_1^{in} et J_1^{out} . Nous avons, ainsi, mis en évidence, ici, l'anisotropie spatiale de la constante d'échange des premiers voisins de façon expérimentale.

Troisième partie

Mesures de l'intégrale d'échange des paires éloignées dans le ZnO:Co

Cette partie a pour objectif de présenter les mesures expérimentales permettant d'établir les valeurs des intégrales d'échange dans le ZnO:Co pour des paires ne correspondant pas aux ions Co^{2+} les plus proches dits premiers voisins, mais aux autres plus éloignées, dits voisins distants. L'originalité de notre méthode est d'avoir choisi de travailler avec deux techniques expérimentales très différentes afin d'obtenir des résultats complémentaires nous permettant d'accéder au plus grand nombre de constantes d'échange. Il s'agit de la méthode des marches d'aimantation (ou MST pour Magnetization Step), et de la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique RPE (ou EPR pour Electronic Paramagnetic Resonance) en bande X et haute fréquence (ou HF pour High Frequency).

Les deux premiers chapitres présentent de façon distincte ces deux techniques ainsi que les travaux pré-existants respectifs à ces deux méthodes concernant notre sujet d'étude. Le dernier chapitre présentera, quant à lui, les résultats originaux obtenus, à savoir la mise en évidence des dix plus grandes, en valeurs absolues, constantes d'échange dans le ZnO:Co. On s'attachera en particulier à montrer la nécessité de l'utilisation en parallèle de ces deux techniques pour établir ces intégrales d'échange. Cette partie s'achèvera sur un dernier bilan rendant compte des avancées établies et des perspectives à venir.

Chapitre 8

La méthode MST

1 Notions techniques

Dans ce chapitre nous présentons les principaux dispositifs permettant d'obtenir une mesure de l'aimantation d'un échantillon en fonction d'un champ magnétique intense appliqué. Pour cela, nous parlerons tout d'abord, des différentes techniques permettant d'obtenir un champ magnétique intense, ainsi que des différentes méthodes utilisées pour mesurer l'aimantation d'un échantillon.

Un champ magnétique peut être produit de différentes manières, correspondant à différentes gammes d'intensité. On peut ainsi distinguer trois types de procédé. Soit le champ magnétique est créé grâce à l'utilisation unique d'un matériau magnétique, on a alors affaire à des aimants permanents ne permettant pas de générer un champ magnétique supérieur à $\sim 0,4 T$, même en utilisant des alliages FM complexes (e.g. NdFeB, SmFeCo). Soit on utilise un matériau magnétique associé à un courant électrique circulant dans un bobinage créant ainsi un champ magnétique supplémentaire *via* la loi d'induction. On a alors affaire à un électro-aimant pouvant atteindre $\sim 2 - 3 T$. Un bon exemple de l'utilisation d'un tel électro-aimant est donné dans le Bruker EPR. Soit enfin, on utilise uniquement le champ magnétique créé par le passage d'un courant électrique. On a alors le choix entre plusieurs technologies. On peut utiliser des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide pouvant atteindre $\sim 27 T$ (pour plus de précision se référer au site mentionné [225]). Une autre technique consiste à utiliser de bobines résistives de type Bitter, celles-ci pouvant atteindre $\sim 34 T$ (pour plus de précision se référer au site mentionné [225]). Des bobines dites hybrides, c'est à dire mélangeant les deux technologies précédentes (supra et résistive) permettent d'aller plus loin en atteignant $\sim 45 T$.

Mais, ces systèmes de champ statique sont limités par plusieurs facteurs: la pression magnétique exercée par les forces de Lorentz, l'effet joule pour les bobines résistives, la valeur du champ/courant critique pour les bobines supraconductrices, et le coût financier important dû à la puissance électrique mise en jeu (10 – 38 MW, en comparaison, les appareils électriques utilisés dans notre quotidien ne consomment que quelques kW). Aussi, pour réaliser des expériences à des champs magnétiques plus élevés, on doit accepter de travailler en régime transitoire. Les champs magnétiques pulsés permettent d'atteindre de manière fiable, reproductible et non destructive, des champs magnétiques bien supérieurs à 50 T (jusqu'à 90 T), en envoyant une impulsion de courant de plusieurs dizaines de milliers d'ampères dans une bobine résistive durant quelques micro ou millisecondes. L'envoi d'une telle quantité d'énergie nécessite une lourde installation. La technique la plus courante consiste à décharger un banc de condensateurs. En général, le champ réalisé varie beaucoup plus lentement ($\sim ms$) que les phénomènes étudiés et le champ obtenu est alors dit quasi-statique (pour connaître, les dernières avancées et explications dans ce domaine voir [226, 227, 228]).

Plusieurs techniques de mesure d'aimantation existent, mais en général elles reposent sur l'une des deux méthodes suivantes, la méthode du gradient de force ou celle de l'induction.

La méthode d'induction, par exemple, est basée sur la loi de Faraday qui stipule qu'un changement quelconque de l'environnement magnétique d'une bobine engendrera une force électromotrice (f.é.m.) induite dans la bobine. Si une bobine est positionnée dans un champ magnétique constant, quand nous introduisons un échantillon magnétique au cœur de la bobine, le changement de flux magnétique correspondant engendre une tension électrique permettant de remonter directement à la valeur de l'aimantation de l'échantillon considéré.

Dans un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM pour "Vibrating Sample Magnetometer"), l'échantillon est soumis à un mouvement sinusoïdal de fréquence ν , et la tension produite est mesurée dans des bobines de mesure fixe. La tension électrique produite par ces bobines de mesure est ainsi une tension sinusoïdale de même fréquence ν , et son intensité est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon dans le champ constant H .

Les précédentes techniques de mesure d'aimantation sont des magnétomètres donnant directement *in fine* la courbe $M(H)$ de l'échantillon considéré. À présent, nous allons étudier une technique qui permet d'obtenir cette fois directement, non pas $M(H)$ mais dM/dH , il s'agit d'un magnétomètre en courant alternatif dit *AC magnetometry* ou *AC susceptibility*. La figure 8.1 montre un magnétomètre AC standard. Ce type de magnétomètre présente une bobine dite primaire, produisant un champ magnétique alternatif alimenté par un source de courant alternatif. Puis, à l'intérieur de cette bobine primaire se trouve deux bobines dites secondaires, qui serviront à mesurer l'aimantation. Elles sont enroulées en sens opposé et connectées en série. L'échantillon est positionné à l'intérieur d'une des deux bobines secondaires (*sample coil*), pendant que l'autre reste vide (*reference coil*).

Ainsi la bobine primaire alimentée par une source de courant alternatif crée un flux alternatif, tel que $V = -d\phi/dt$ (ϕ flux), passant à travers les deux bobines secondaires. L'échantillon, lui, est à présent traversé par un champ magnétique constant H (non représenté sur le schéma), plus un champ magnétique alternatif issu de la bobine primaire. Le champ magnétique des bobines secondaires n'affecte, en effet, pas l'aimantation de l'échantillon, celui-ci pouvant être négligé car les deux bobines secondaires enroulées en sens opposé et connectées en série ont leur champ magnétique réciproque qui se compense.

L'aimantation d'un échantillon, ne présentant pas d'aimantation spontanée, peut alors s'écrire de la manière suivante,

$$M = H_0(\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)) \quad (8.1)$$

avec $H_0 = H_c + H_a$ somme du champ magnétique constant appliqué et de l'amplitude du champ magnétique alternatif produit par la bobine primaire. ω est la fréquence du champ magnétique alternatif produit par la bobine primaire, et $\{\chi', \chi''\}$ sont tels que la susceptibilité magnétique de l'échantillon s'écrit $\chi = \chi' - i\chi''$ et $M = \Re\{\chi H_0 e^{i\omega t}\}$. Ainsi le flux magnétique induit dans la bobine secondaire crée une tension,

$$V = V_m(\chi' \sin(\omega t) - \chi'' \cos(\omega t)) \quad (8.2)$$

$$V_m = \alpha_m \mu_0 \omega H_0 \quad (8.3)$$

α_m dépendant des caractéristiques intrinsèques de la bobine secondaire contenant l'échantillon. Dans le cas simple des basses fréquences $\chi' = dM/dH_0$ et χ'' indiquant les processus

de dissipation dans un échantillon est proche de zéro pour les DMS. Le schéma de principe d'un magnétomètre AC est représenté figure 8.1.

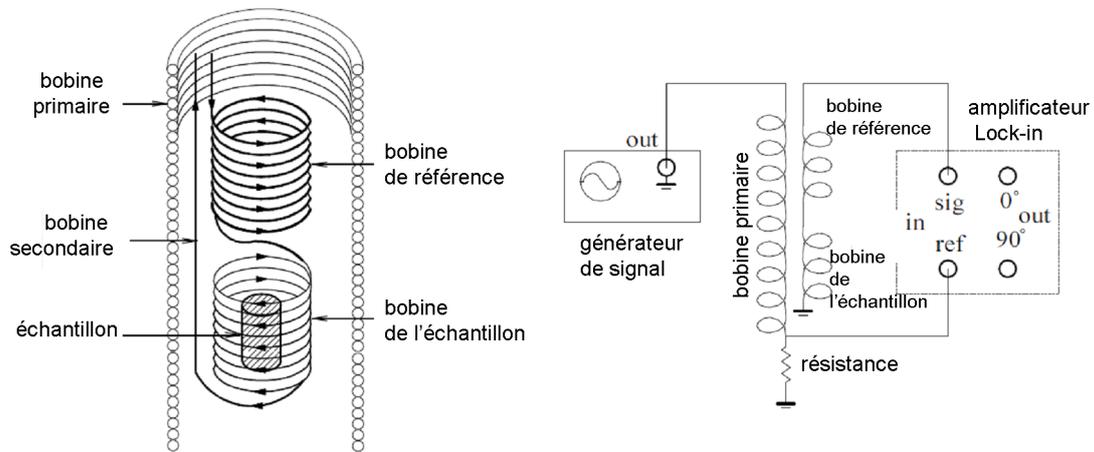


FIG. 8.1: À gauche: Schéma d'un magnétomètre AC standard. À droite: Équivalent circuit du générateur, du magnétomètre AC et de l'amplificateur lock-in.

2 Notions théoriques

Les marches d'aimantation correspondent à un changement brutal (un saut) de la courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, dû à un changement de l'état fondamental du système en fonction du champ magnétique appliqué (voir figure 8.2). En effet, lors du changement de l'état fondamental en H_c , le moment magnétique $\mu = -\frac{dE}{dH}$ du système change également, passant de μ_1 à μ_2 , avec $\mu_2 > \mu_1$. Ainsi l'aimantation totale de l'échantillon $M = N\mu$, avec N le nombre de systèmes dans l'échantillon, présente lui aussi un saut au point H_c .

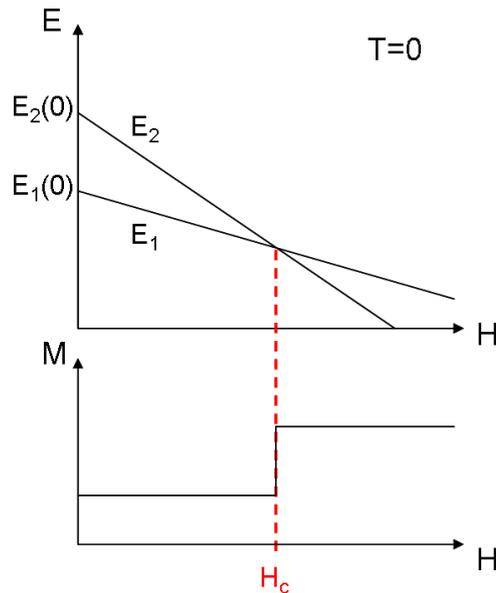


FIG. 8.2: En haut: Diagramme d'énergie des deux plus basses valeurs d'énergie d'un système quelconque en fonction du champ magnétique H . En bas: Courbe d'aimantation correspondant au diagramme d'énergie ci-dessus. Au point H_c , on observe une marche d'aimantation.

Comme nous allons le voir par la suite, les marches des courbes d'aimantation issues de l'étude de DMS proviennent d'interactions entre le champ magnétique avec des agrégats magnétiques de petite taille.

Nous allons à présent discuter des modèles et des courbes d'aimantation en champ magnétique intense pour les différents agrégats qui nous intéressent (voir Annexe D), à savoir les ions magnétiques isolés ou *singles*, les paires premiers voisins, et les paires à plus grande distance [229].

Dans le cas d'un ion isolé, l'hamiltonien de spin correspondant peut se mettre sous la forme,

$$H = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} + DS_z^2 \quad (8.4)$$

avec D constante d'anisotropie axiale. Le diagramme d'énergie correspondant par exemple à un ion isolé de spin $S = 3/2$ est représenté figure 8.3. Prenant l'hypothèse que \mathbf{H} est parallèle à l'axe z , la courbe $M(H)$ présente alors une seule marche d'aimantation lorsque $g\mu_B H_c = 2D$, correspondant au changement d'état fondamental de $|-1/2\rangle$ à $|-3/2\rangle$. Comme on le précisera plus tard, la marche d'aimantation ne peut être observée qu'à condition que $k_B T$ soit petit devant D .

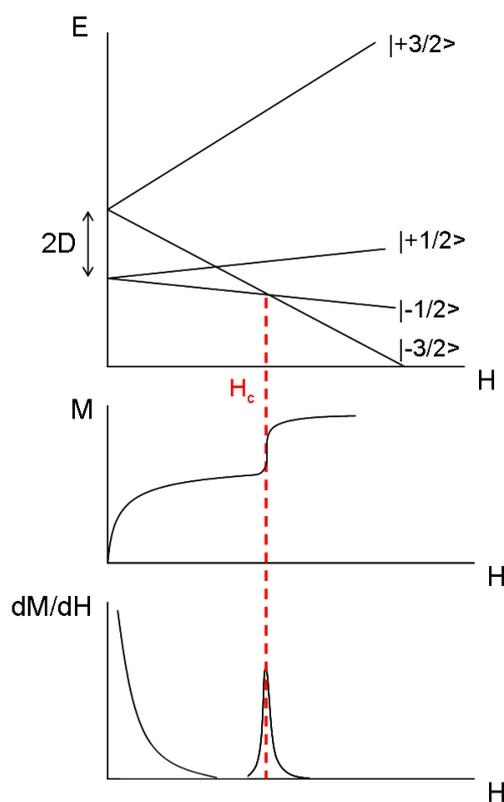


FIG. 8.3: De haut en bas sont représentés le diagramme d'énergie $E(H)$ d'un ion isolé $S = 3/2$, la courbe d'aimantation $M(H)$ correspondante, et la dérivée de celle-ci dM/dH . \mathbf{H} est supposé parallèle à l'axe z .

Pour une paire, en faisant l'hypothèse que $D = 0$, et que le champ magnétique est appliqué selon l'axe z , on peut écrire l'hamiltonien de spin de ce système de la manière

suivante,

$$H = g\mu_B(S_{1z} + S_{2z})H - 2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (8.5)$$

ce qui donne comme valeurs propres pour $S_1 = S_2 = S$ et $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_T$,

$$E = g\mu_B m_{S_T} H - J[S_T(S_T + 1) - 2S(S + 1)] . \quad (8.6)$$

Pour $J < 0$, le changement de l'état fondamental et donc l'apparition d'une marche d'aimantation se produit chaque fois que l'égalité suivante est vérifiée,

$$g\mu_B H_n = 2n|J| \quad (8.7)$$

avec $n=1,2,\dots,2S$. En l'occurrence pour $S = 3/2$, on a $n = 1, 2, 3$ (voir figure 8.4). La hauteur de la marche d'aimantation ΔM pour chacune des marches est la même, puisqu'elle correspond à chaque fois à $|\Delta m_{S_T}| = 1$. Cette fois on note que pour que la marche d'aimantation soit correctement observable, on doit se placer sous les conditions suivantes $k_B T \ll |J|$.

Cependant, il est à noter que ce modèle, ne prenant en compte que les paires premiers voisins, s'il constitue une bonne approximation, peut se voir attribuer une légère correction dans certains cas à cause de la présence non négligeable d'autres agrégats magnétiques. La correction qu'on effectue alors généralement est la suivante,

$$g\mu_B H_n = 2n|J| + \Delta \quad (8.8)$$

Ainsi pour trouver $|J|$ on se sert alors de la relation suivante, plus précise,

$$g\mu_B(H_{n+1} - H_n) = 2|J| \quad (8.9)$$

Le modèle ne prenant en compte que la constante d'échange premier voisin J_1 , correspondant à la plus grande constante d'échange en valeur absolue $J^{(1)}$, i.e. $J_1 = J^{(1)}$, est appelé modèle $J^{(1)}$. Ce modèle fait également l'hypothèse que toutes les anisotropies magnétiques sont ignorées et que les ions magnétiques sont distribués aléatoirement dans le cristal. On obtient ainsi une courbe d'aimantation pour les ions $S = 3/2$ du type de celle représentée figure du haut 8.5. Le premier saut d'aimantation de grande amplitude correspond aux ions isolés, et les trois suivants aux paires premiers voisins.

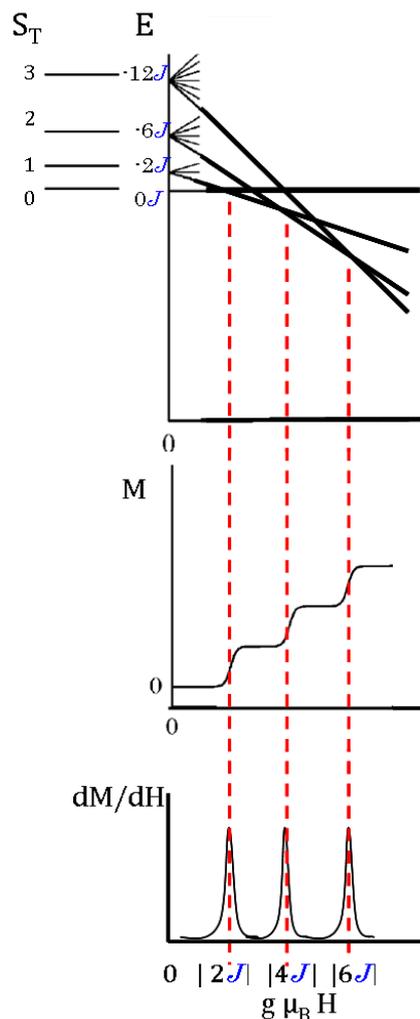


FIG. 8.4: De haut en bas sont représentés le diagramme d'énergie $E(H)$ d'une paire isolée d'ions $S = 3/2$ premiers voisins, la courbe d'aimantation $M(H)$ correspondant, et la dérivée de celle-ci dM/dH .

Nous allons à présent discuter de la prise en compte dans le modèle de constantes d'échanges correspondant à des agrégats magnétiques plus éloignés.

Précédemment nous avons étudié le modèle $J^{(1)}$, nous allons nous intéresser maintenant à un modèle prenant en compte cette fois $J^{(1)}$ et $J^{(2)}$, i.e. les deux plus grandes constantes d'échange en valeur absolue, $|J^{(1)}| > |J^{(2)}|$. Pour les clusters, par exemple les paires, ayant une interaction magnétique régie par $J^{(2)}$, l'hamiltonien de spin et les valeurs propres s'écrivent de la même manière que précédemment pour les plus proches voisins, et ainsi dans les équations $J^{(2)}$ apparaîtra à la place de $J^{(1)}$. Par conséquent, la principale caractéristique permettant de distinguer les marches provenant de $J^{(2)}$ ou celles provenant de $J^{(1)}$ sera leur position relative. $|J^{(1)}| > |J^{(2)}|$, il vient que les marches de $J^{(2)}$

doivent précéder celles de $J^{(1)}$ (voir figure du bas 8.5). Pour pouvoir observer correctement à présent les MSTs provenant de l'interaction magnétique d'échange de valeur $J^{(2)}$, il faut à présent descendre en température et avoir $k_B T \ll |J^{(2)}|$. A cette température théoriquement on devrait pouvoir voir, pour les agrégats de couplage magnétique $J^{(1)}$, pour chaque marche d'aimantation de petites marches correspondant pour la plus grande aux paires, et pour l'autre à des triplets ouverts (voir figure du bas 8.5).

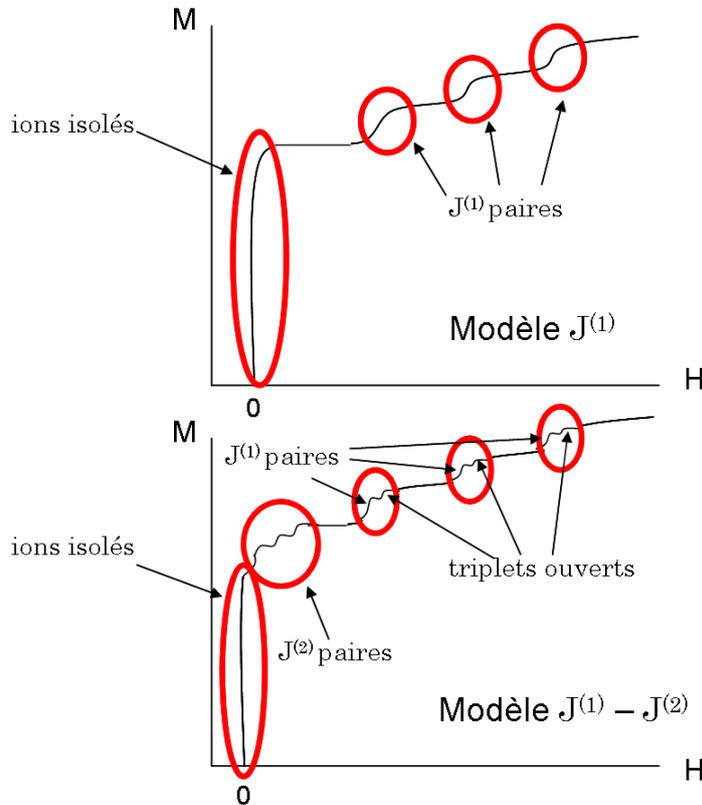


FIG. 8.5: De haut en bas sont représentées la courbe d'aimantation $M(H)$ correspondant au modèle $J^{(1)}$ décrivant les interactions magnétiques dues à la plus grande constante d'échange $J^{(1)}$ pour des ions magnétiques $S = 3/2$, et la courbe d'aimantation $M(H)$ correspondant au modèle $J^{(1)} - J^{(2)}$ décrivant les interactions magnétiques dues aux deux plus grandes constantes d'échange $J^{(1)}$ et $J^{(2)}$ pour des ions magnétiques $S = 3/2$.

Une telle analyse est reproductible de manière identique au fur et à mesure que l'on augmente le nombre de constantes d'échange prises en compte. Il est à noter que l'ordre décroissant en valeur absolue des constantes d'échanges ne correspond pas forcément à celui de l'ordre croissant de la distance entre ions magnétiques. Ainsi par exemple, l'ordre $J^{(1)} - J^{(2)} - J^{(3)} - J^{(4)}$ tel que $|J^{(1)}| > |J^{(2)}| > |J^{(3)}| > |J^{(4)}|$, ne correspond pas forcément

à $J_1 - J_2 - J_3 - J_4$ (1, 2, 3, 4 désignant 1NN, 2NN, 3NN, 4NN). Pour plus d'explications voir Annexe D.

Comme on l'a précisé tout au long de notre explication pour voir les marches d'aimantation il ne suffit pas d'avoir un champ magnétique intense à sa disposition, il faut en plus maintenir l'échantillon à une très faible température. En effet, pour voir des marches dues au changement d'état fondamental d'un agrégat magnétique soumis à une interaction magnétique de constante d'échange $|J|$, il faut que la température du système soit telle que $k_B T \ll |J|$ (voir illustration figure 8.6).

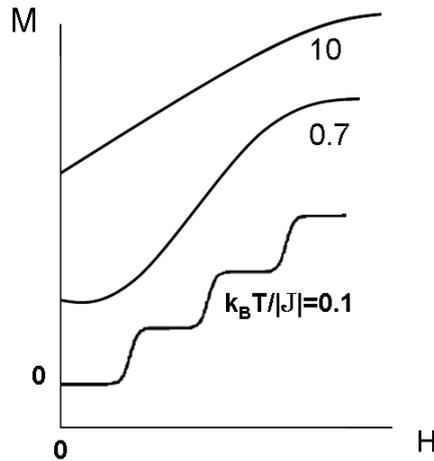


FIG. 8.6: Courbes d'aimantation de paires composées d'ions magnétiques de spin $S = 3/2$, pour différentes valeurs de $k_B T / |J|$.

Dans le cas de DMSs dopés Co ou Mn l'ordre de grandeur de la constante d'échange premiers voisins $J^{(1)}$ est connu et est respectivement en valeur absolue de $\sim 40 K$ pour le Co et de $\sim 10 K$ pour le Mn. Les ordres de grandeurs des constantes d'échange plus éloignées sont au moins dix fois plus faibles. Aussi pour les premiers voisins la température T doit être de l'ordre de $4 K$ pour le Co et de $1K$ pour le Mn, puis pour l'observation de constantes d'échange plus éloignées il faut descendre au minimum à $0,4 K$ pour le Co et $0,1 K$ pour le Mn, ce qui demande donc un système de cryogénie suffisamment performant pour descendre à de telles températures. Pour réussir à atteindre ces températures, on utilise notamment des systèmes de réfrigération à dilution utilisant de He^4 et de He^3 .

3 Travaux existants

Nous allons à présent faire un état de l'art des travaux expérimentaux réalisés sur les DMS II-VI dopés Co et Mn. Il s'agit de rappeler ce qui a été fait afin de mettre en perspective nos résultats originaux. Les principaux travaux réalisés dans ce domaine ont été établis, dans la seconde moitié du XXI^{ème} siècle, par le groupe de Y. Shapira, au département de physique et astromie de l'université de Tufts dans le Massachusetts, et le groupe de V. Bindilatti, à l'institut de physique de l'université de Sao Paulo au Brésil.

3.1 Travaux réalisés sur les ions isolés

Ce qui peut être fait grâce à la méthode des MSTs sur les ions isolés dans les II-VI est très bien illustré dans les articles [230, 231, 232, 233] concernant le CdS:Co et le CdSe:Co.

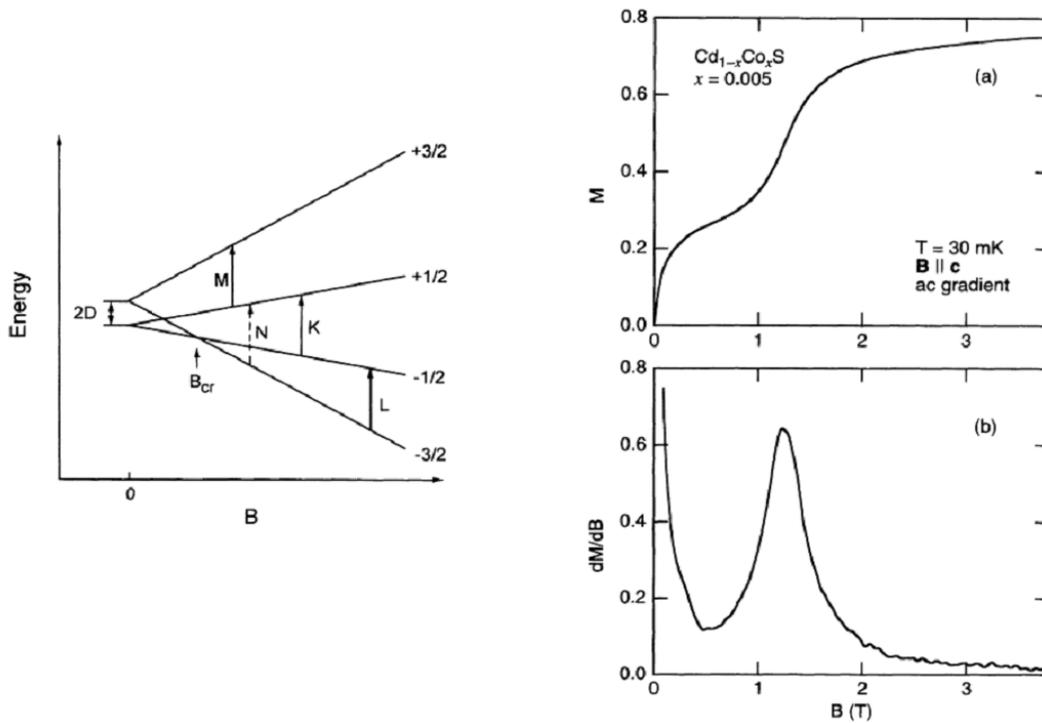


FIG. 8.7: À gauche: Diagramme d'énergie des plus bas niveaux pour un Co^{2+} isolé dans du CdS. Le champ magnétique B est dirigé selon l'axe c . À droite : a) La courbe d'aimantation de CdS:Co. b) La dérivée dM/dB obtenue numériquement à partir de la courbe a). [231]

A titre d'exemple nous avons choisi de discuter des résultats expérimentaux obtenus dans l'article [231] (voir figure 8.7), et dans l'article [232]. Dans les deux cas, les courbes expérimentales ont été obtenues *via* un magnétomètre AGFM, plongé dans un système de réfrigération à dilution.

Pour la figure 8.7, de la position de la marche à $B_{cr} = 1,25 \pm 0,04 T$, on déduit, d'après le modèle présenté précédemment et également utilisé dans l'article, que $2D = 1,32 \pm 0,04 cm^{-1}$ pour le CdS:Co. De la même manière pour le CdSe:Co, on a $B_{cr} = 8,9 \pm 0,2 kOe$, on peut donc en déduire que $2D = 0,95 \pm 0,02 cm^{-1}$.

3.2 Travaux réalisés sur les paires premiers voisins

Comme nous l'avons déjà signalé, les ordres de grandeur des constantes d'échange premiers voisins pour les II-VI dopés Co ou Mn sont connus. Pour le Co cette constante est de l'ordre de $40 K$ et pour le Mn et $10 K$. On comprend donc, qu'*a priori*, il soit plus simple d'obtenir J_{NN} pour le Mn, puisque le champ magnétique intense nécessaire sera quatre fois plus faible. Un article de revue sur l'ensemble des observations réalisées dans les DMS dopés Mn pour obtenir les constantes d'échange premiers voisins a d'ailleurs été éditée [234].

Aussi les articles donnant une observation des marches pour l'échange premier voisin entre Co^{2+} sont très peu nombreux, et ne permettent pas de mettre en évidence dans le cas d'une structure W de manière optimale, la présence de deux types de constantes d'échange premiers voisins *in-plane* et *out-plane* (voir figure 8.11), contrairement au cas de structures W dopées Mn (voir figures 8.9, et 8.10). D'où l'intérêt d'avoir utilisé précédemment une autre méthode, l'INS, pour mettre en évidence ces deux constantes d'échange premiers voisins dans le ZnO:Co.

Les principaux travaux réalisés sur les ZB II-VI dopés Mn sont résumés dans l'article [235] et les observations expérimentales essentielles réalisées sont reportées figure 8.8. Utilisant l'expression $g\mu_B(B_2 - B_1) = 2|J_{NN}|$, on obtient pour les différents composants les valeurs de J_{NN} suivantes: pour CdTe:Mn $J_{NN} = -6,2 \pm 0,2 K$, pour ZnSe:Mn $J_{NN} = -12,2 \pm 0,2 K$, pour ZnTe:Mn $J_{NN} = -9,0 \pm 0,2 K$, et pour CdSe:Mn $J_{NN} = -7,6 \pm 0,2 K$.

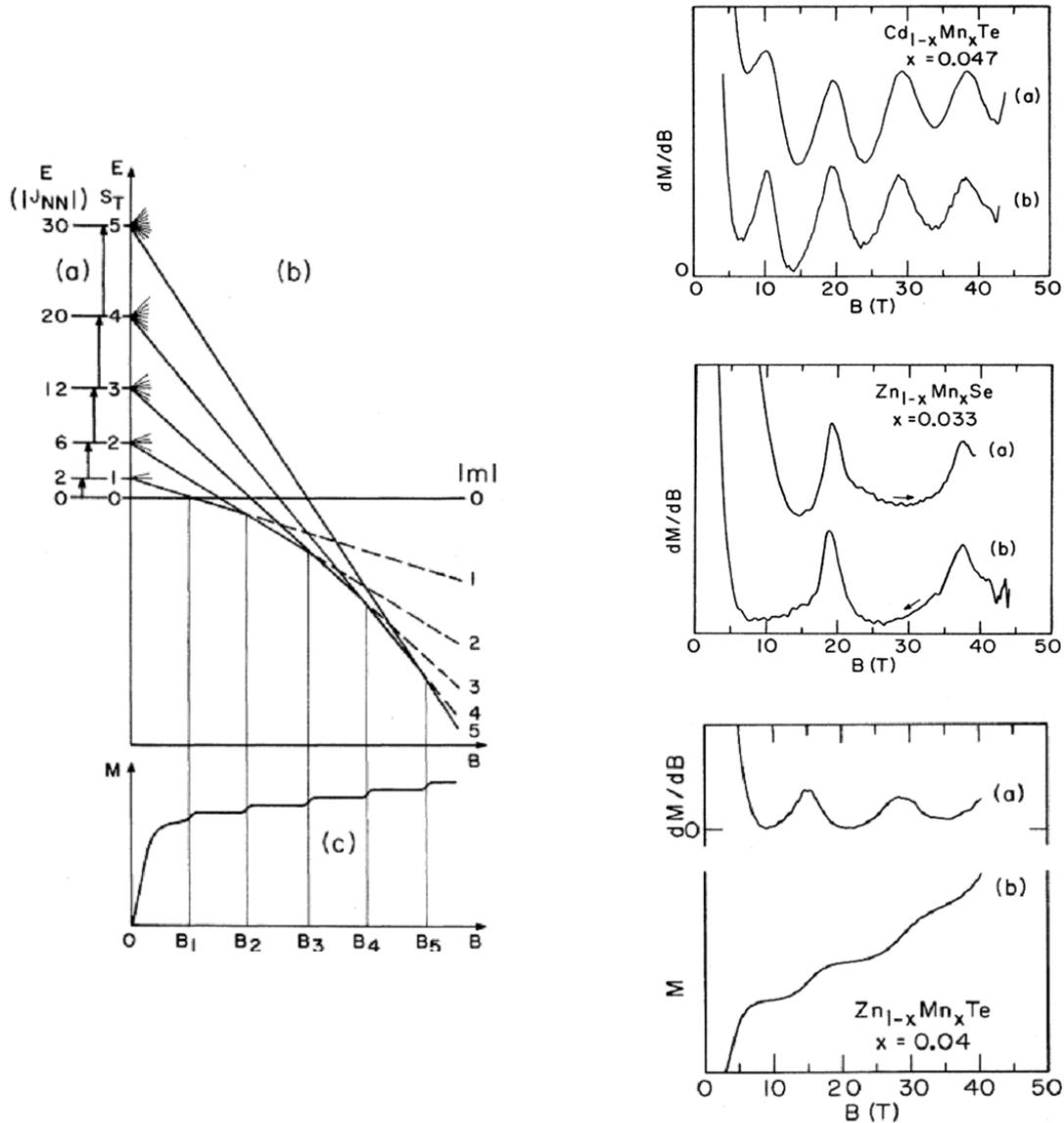


FIG. 8.8: À gauche: b) Diagramme d'énergie pour une paire isolée de Mn^{2+} $S=5/2$. c) Courbe d'aimantation théorique correspondante. À droite: Courbes observées dM/dB pour différents composés dopés Mn dans un champ magnétique pulsé. [235]

Pour les structures W II-VI dopées Mn, les deux principaux articles sur l'étude de tels échantillons sont [236] et [237]. Il s'agit de l'étude du CdS:Mn et du CdSe:Mn. Les observations des dérivées dM/dB faites dans ces articles et reportées figures 8.9, et 8.10, nous donnent à voir l'existence de deux constantes d'échange premiers voisins, comme attendu. On a alors pour CdS:Mn $J_{NN} = -9,65 \pm 0,2 K$ et $-11,0 \pm 0,2 K$, et pour CdSe:Mn $J_{NN} = -6,99 \pm 0,2 K$ et $-8,12 \pm 0,2 K$. Ces études ont toutes deux été réalisées en champ magnétique pulsé.

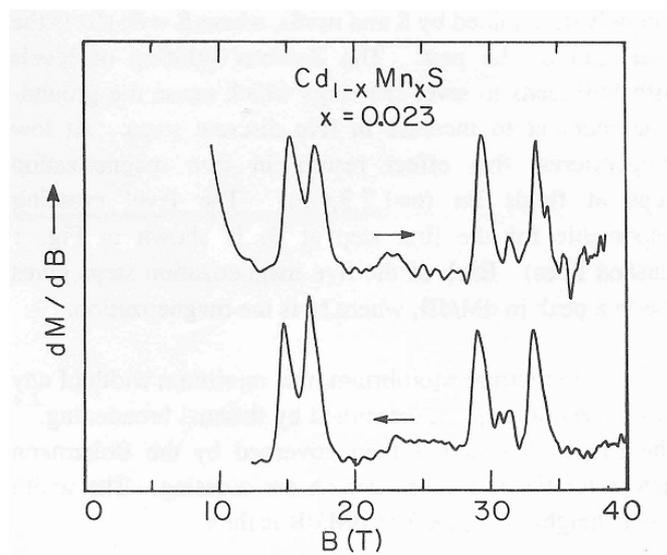


FIG. 8.9: Observation de dM/dB en champ magnétique pulsé. L'échantillon est plongé dans un bain d'hélium liquide permettant d'atteindre la température de $T = 1,4 K$. [236]

Des études similaires ont été réalisées sur les structures W CdS et CdSe dopées cette fois Co [238]. Les courbes observées lors de ces études sont représentées figure 8.11. Comme déjà annoncé, l'observation de deux pics correspondant à deux valeurs distinctes de J_{NN} est beaucoup moins évidente à mesurer, et d'ailleurs dans ces travaux seul J_{NN} moyen est extrait des observations. Pour *CdSe : Co* $J_{NN} = -31,0 \pm 2K$, et pour *CdS : Co* $J_{NN} = -30,6 \pm 1,7K$ pour une concentration de $x=0,036$ et $J_{NN} = -32,1 \pm 1,7K$ pour une concentration de $x=0,064$.

Cependant la largeur du pic observé qui s'étend, pour CdS:Co comme pour CdSe:Co, sur $20 T$, nous permet de réinterpréter de telles observations, en considérant que ce pic aussi large cacherait deux pics de plus faibles amplitudes. Ainsi, au lieu d'avoir un pic principal autour de $45 T$ (voir figure du bas 8.11), on aurait plutôt un pic autour de $40 T$ et un autre autour de $50 T$, ce qui correspondrait à un $J_{NN} \simeq 27 K$ et un autre $J_{NN} \simeq 34 K$. On note que c'est l'interprétation que nous avons retenu pour établir les valeurs expérimentales de $J^{(1)}$ et $J^{(2)}$ dans le tableau 4.2 de la partie I.

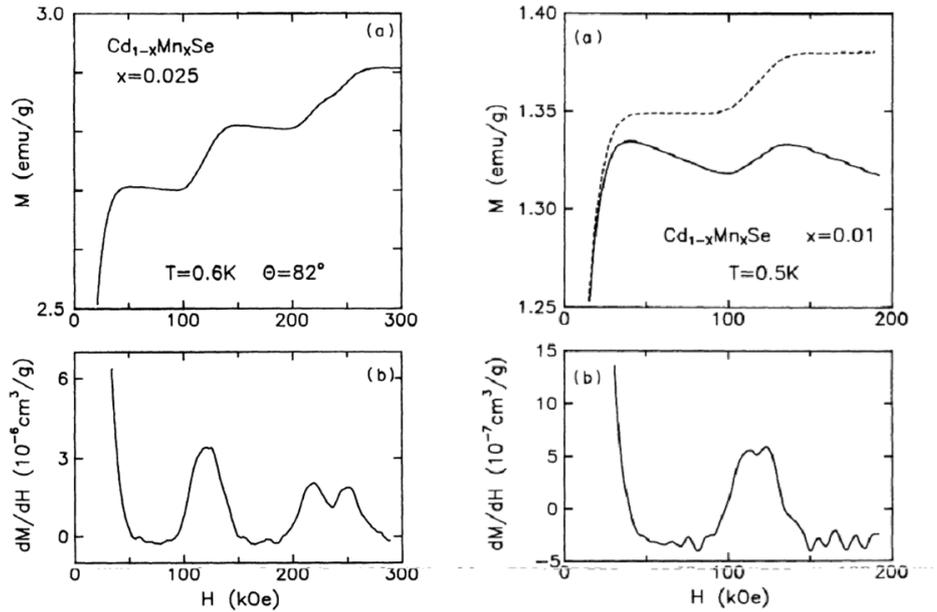


FIG. 8.10: À gauche: a) Mesure de la courbe d'aimantation $M(H)$ du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ avec $x=0,025$. b) Dérivée dM/dH obtenue numériquement à partir de la courbe $M(H)$. À droite: a) Mesure de la courbe d'aimantation $M(H)$ du $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ avec $x=0,01$. La courbe en pointillé correspond à la courbe en trait plein à laquelle on a apporté une correction due au diamagnétisme de l'échantillon. b) Dérivée dM/dH obtenue numériquement à partir de la courbe $M(H)$. [237]

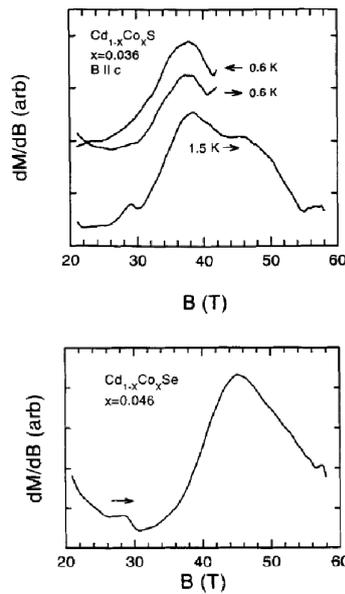


FIG. 8.11: En haut: Courbe dM/dB obtenue par champ magnétique pulsé pour CdS:Co . En bas: Courbe dM/dB obtenue par champ magnétique pulsé pour CdSe:Co . [238]

3.3 Travaux réalisés sur les paires éloignées

Pour les travaux concernant cette fois l'étude des constantes d'échange de paires éloignées, il est *a priori* plus facile de l'étudier dans le cas de DMS dopés Co que Mn. En effet, les constantes d'échange J_{DN} correspondent, pour les plus grandes, à un dixième de J_{NN} , ainsi pour pouvoir les observer dans des DMS dopés Mn avec $k_B T \ll |J_{DN}|$ il faudra descendre beaucoup plus bas en température que pour l'observation de ces constantes d'échange dans le Co celles-ci étant en moyenne quatre fois plus grandes que pour le Mn.

Les principales études dans l'observation des J_{DN} réalisées sur les DMS II-VI dopés Co sont référencées [239, 240, 241]. Les principales courbes expérimentales obtenues sont représentées figures 8.12, 8.13 et 8.14.

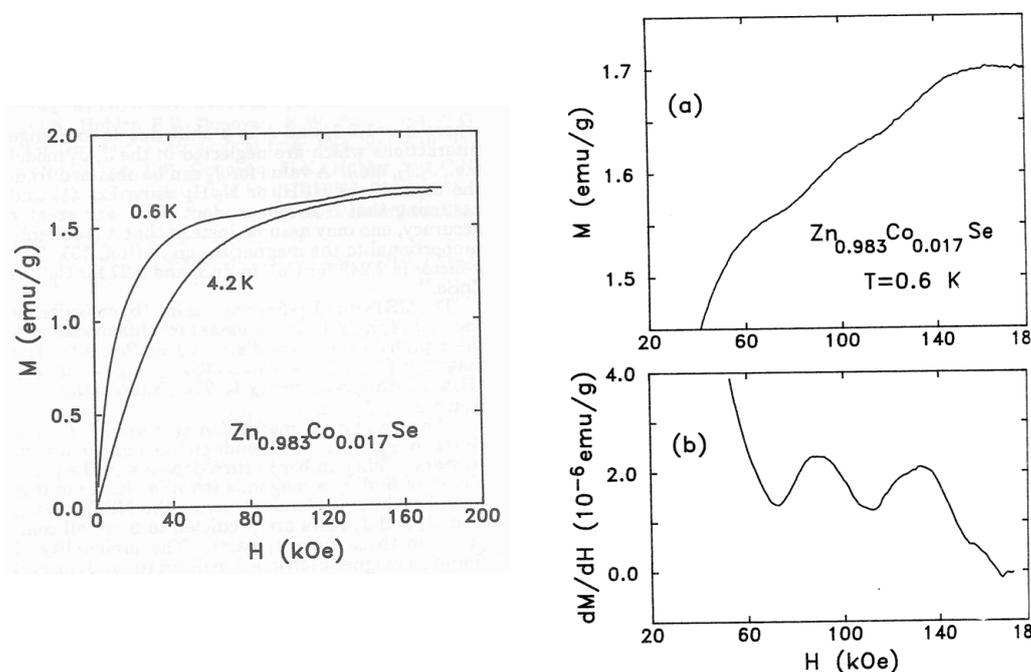


FIG. 8.12: À gauche: Courbe d'aimantation $M(H)$ de ZnSe:Co pour $T = 4, 2$ K et $T = 0, 6$ K. Ces courbes ont été réalisées en champ magnétique statique. À droite: a) Zoom de la courbe $M(H)$ entre 20 et 180 kOe à $T = 0, 6$ K. b) Dérivée numérique dM/dH de la courbe a).[239]

Sur les courbes de la figure 8.12, on observe deux pics un à $90, 3 \pm 1$ kOe et l'autre à $131, 7 \pm 1$ kOe. Ces deux pics correspondraient au deuxième et troisième de la série de trois pics correspondant à la signature des paires, gouvernées par l'interaction magné-

tique d'échange de constante $J^{(2)}$. On en déduit alors la valeur $J^{(2)} = -3,04 \pm 0,1 K$. De la même manière, sur les courbes de la figure 8.13, on observe trois marches d'aimantation autour de $30 kOe$, $60 kOe$ et $90 kOe$. On en déduit d'après les modèles présentés précédemment et utilisés également comme moyen d'interprétation par les auteurs, que ces trois marches seraient la signature de paires gouvernées par l'interaction magnétique d'échange de constante $J^{(2)}$. On peut alors en déduire la valeur de $J^{(2)} = -2,25 \pm 0,2 K$.

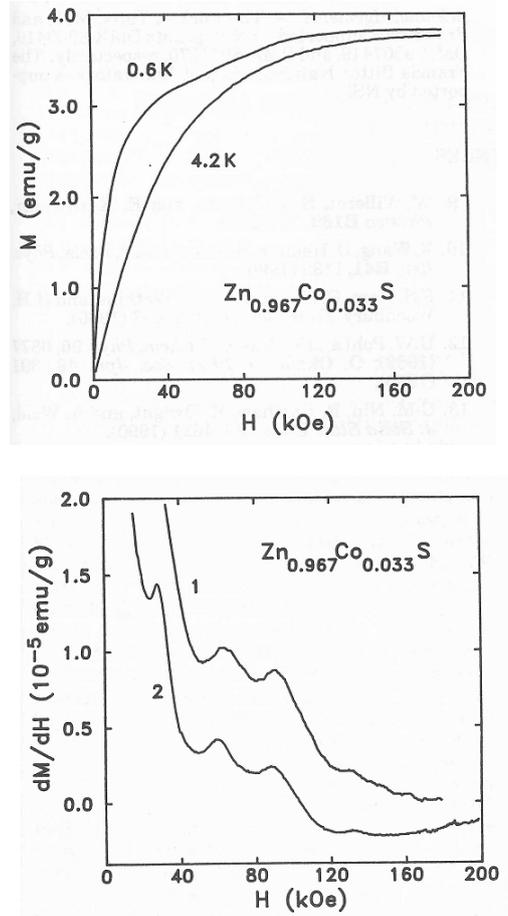


FIG. 8.13: En haut: La courbe d'aimantation $M(H)$ de $ZnS:Co$ pour $T = 4,2 K$ et $T = 0,6 K$. Ces courbes ont été réalisées en champ magnétique statique. En bas: La courbe 1 est la dérivée numérique dM/dH de la courbe $M(H)$ de $ZnS:Co$ à $T = 0,6 K$. La courbe 2 est la dérivée dM/dH du même échantillon mais directement mesuré par champ magnétique pulsé, l'échantillon étant plongé dans un système cryogénique à bain liquide maintenu à $0,6 K$. [239]

Nous analysons à présent les courbes expérimentales de la figure 8.14. L'argument, issu du modèle de paires présenté précédemment, consistant à dire que les pics d'une même sé-

rie (i.e. signature de la même constante d'échange) doivent se trouver à égale distance et tel que environ $H_2 = 2H_1$, $H_3 = 3H_1$, etc est une première méthode nous permettant d'identifier deux séries distinctes observables. L'autre argument portant sur l'amplitude des pics, dont les rapport pour des DMS fortement dopés est proche du rapport des nombres de coordination dans le réseau considéré, est un autre argument confirmant ici la présence de deux séries. On en déduit, pour ZnTe:Co que $J^{(2)} = -5,7 \pm 0,6 K$ et $J^{(3)} = -2,7 \pm 0,3 K$.

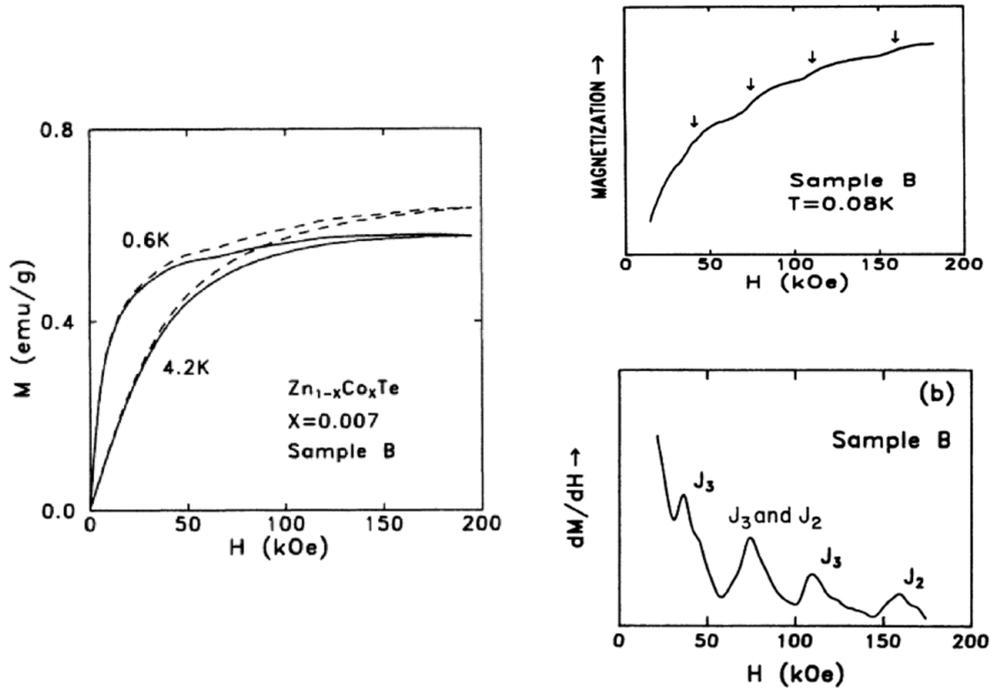


FIG. 8.14: À gauche: La courbe d'aimantation $M(H)$ de ZnTe:Co en champ magnétique constant pour $T = 4,2 K$ et $0,6 K$. La courbe en pointillé correspond à une correction due à la susceptibilité diamagnétique de l'échantillon. À droite en haut: La courbe d'aimantation $M(H)$ de ZnTe:Co à $T = 0,08 K$. À droite en bas: La dérivée numérique dM/dH à $T = 0,08 K$ obtenue à partir de la courbe du dessus. [240]

Bien que plus difficiles à observer, des constantes d'échange à longue distance dans les DMS II-VI dopés Mn ont été mesurées par la méthode MST [241, 242, 243, 244, 245]. Ici nous présenterons pour exemple les courbes obtenues pour le ZnS:Mn et le ZnO:Mn, car ce sont les deux études ayant permis d'obtenir jusqu'à quatre constantes d'échange AFM.

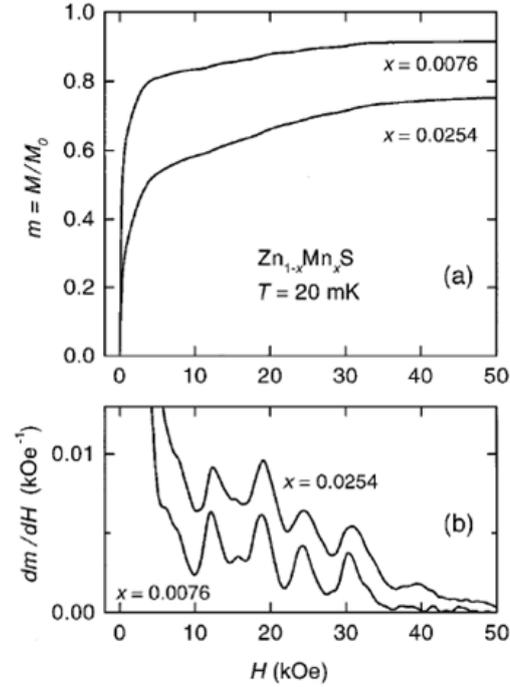


FIG. 8.15: En haut: La courbe d'aimantation $M(H)$ pour ZnS:Mn à $T = 20 \text{ mK}$. Cette courbe a été corrigée du diamagnétisme présent dans l'échantillon et renormalisée en fonction de la vraie valeur de saturation M_0 connue. En bas: La dérivée dM/dH obtenue numériquement à partir de la courbe $M(H)$ du haut.[241]

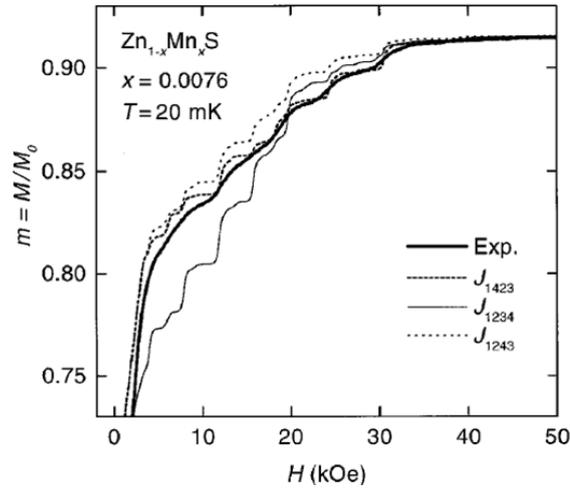


FIG. 8.16: Comparaison entre la courbe d'aimantation observé et différentes simulations. La notation J_{jklm} signifiant $|J_j| > |J_k| > |J_l| > |J_m|$ avec J_i correspondant à l'échange entre ions magnétiques, caractérisés par la distance de la paire iNN (par exemple NN, 2NN, 3NN,...)[241]

Dans l'article [241], l'observation expérimentale et la simulation basée sur le modèle J_{1423} sont en bon accord. On en déduit ainsi les quatre plus grandes valeurs de constantes d'échange AFM, $J^{(1)} = J_1 = -16,9 K$, $J^{(2)} = J_4 = -0,41 K$, $J^{(3)} = J_2 = -0,27 K$, $J^{(4)} = J_3 = -0,04 K$.

Enfin nous allons discuter d'un des articles les plus récents sur le sujet, qui nous intéresse plus particulièrement, puisqu'il s'agit du composé ZnO dopé Mn. De la figure 8.17, on en déduit les valeurs des quatre constantes d'échange AFM de plus grande valeur absolue, grâce au bon accord entre la courbe expérimentale et la courbe de simulation $n=(1,2,4,6)$, figure 8.18, et 8.17. D'où, $J^{(1)} = J_1^{in} = -24,3 K$, $J^{(2)} = J_1^{out} = -18,2 K$, $J^{(3)} = J_{3'} = -0,543 K$, $J^{(5)} = J_3^{out} = -0,074 K$. Le $J^{(4)}$ nous est donné *via* la comparaison expérience-simulation réalisée figure 8.19 $J^{(4)} = J_{4'} = -0,082 K$.

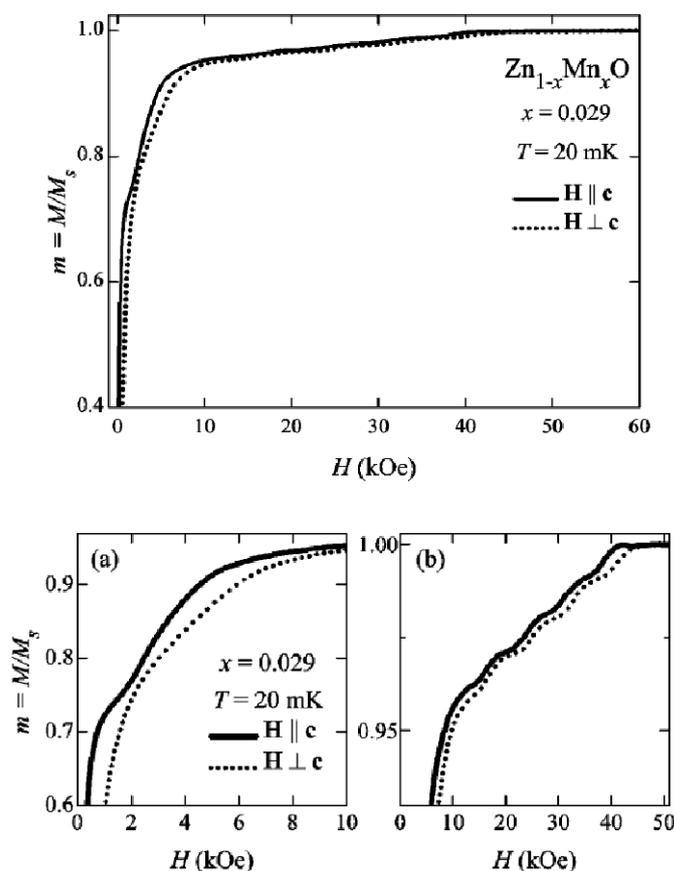


FIG. 8.17: En haut: La courbe d'aimantation normalisée $M/M_s(H)$ mesurée à $T = 20 mK$ pour ZnO:Mn. Les courbes d'aimantation ont été corrigées vis-à-vis du diamagnétisme présent dans l'échantillon. En bas: Zoom de la courbe d'aimantation du haut. [242]

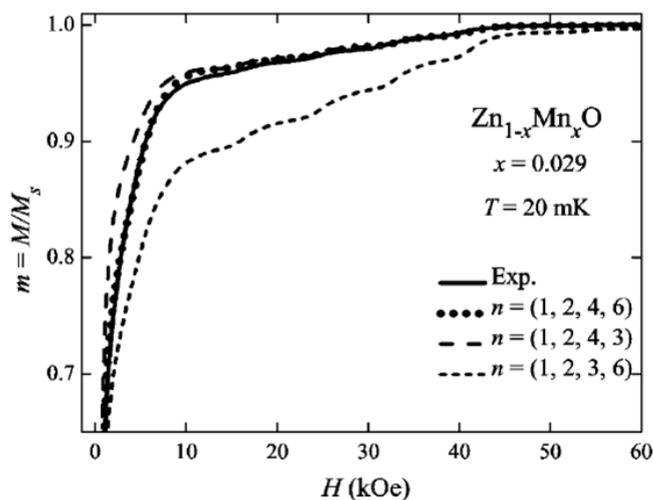


FIG. 8.18: Comparaison entre observation expérimentale de l'aimantation et différentes courbes de simulation basées sur les quatres premières constantes d'échange AFM associées dans la notation à leur classe $n=i,j,k,l$. [242]

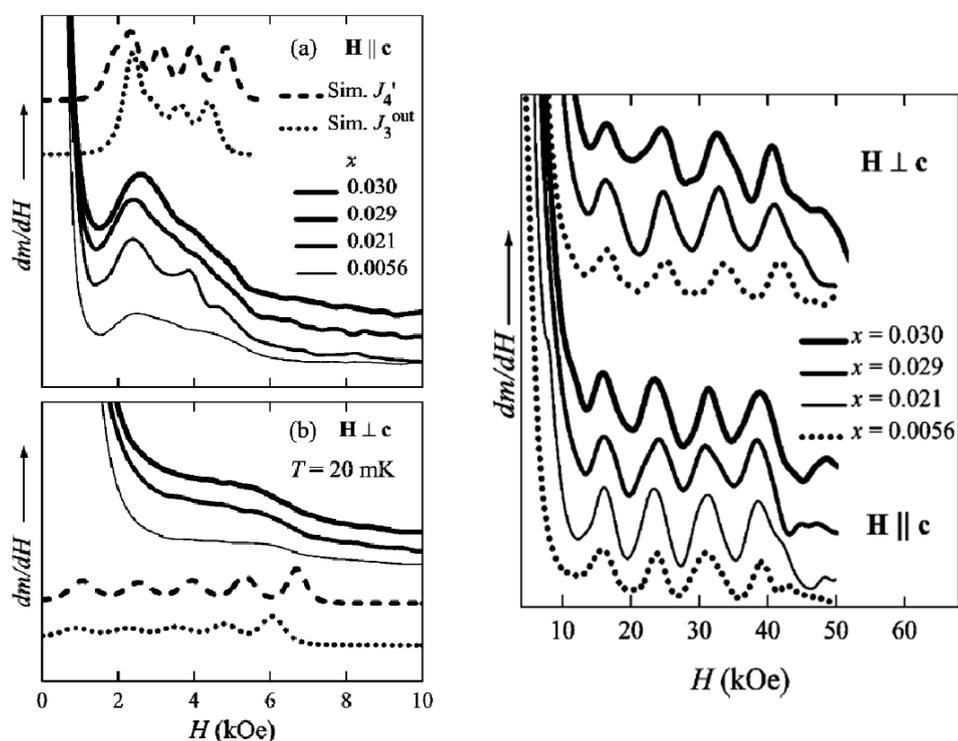


FIG. 8.19: À gauche: La dérivée numérique dm/dH avec $m = M/M_s$, pour différentes concentrations de Mn dans le ZnO à $T = 20 \text{ mK}$ sur $0 - 10 \text{ kOe}$, et la comparaison avec des courbes obtenues par simulation. À droite: La dérivée numérique dm/dH avec $m = M/M_s$, pour différentes concentrations de Mn dans le ZnO à $T = 20 \text{ mK}$ avec H allant jusqu'à 50 kOe . [242]

Chapitre 9

La spectroscopie EPR

1 Notions techniques

Dans ce chapitre nous traitons des informations techniques concernant la spectroscopie RPE en bande X et haute fréquence. Des informations complémentaires à celles données ici pourront être trouvées essentiellement dans les références [246, 247].

La technique EPR permet d'obtenir des spectres d'absorption micro-onde d'un échantillon donné. Pour cela, on envoie une fréquence d'excitation micro-onde fixe f_{ex} sur l'échantillon, celui-ci étant soumis également à un champ magnétique B constant, et on mesure le signal réfléchi par l'échantillon dans ces conditions. On effectue sur ce principe une série de mesure pour différentes valeurs de B. Le balayage en B permet ainsi d'obtenir un spectre d'absorption, encore appelé transmission puisqu'il s'agit de la mesure du signal micro-onde transmis par l'échantillon, en fonction du champ magnétique. Le spectromètre EPR haute fréquence, ou EPR-HF, quant à lui, correspond à un spectromètre EPR de source supérieure en terme de gamme de fréquence à la bande X. Nous allons dans un premier temps présenter en détail la technique EPR en bande X, puis nous expliquerons quelles sont les modifications à apporter pour passer à un EPR-HF.

1.1 EPR bande X

Les grandes parties constituant un spectromètre RPE en bande X sont les suivants: 1- le pont micro-onde dans lequel se trouvent, entre autres, la source et le détecteur micro-onde, 2- la cavité, ou résonateur, où est placé l'échantillon, 3- le guide d'onde, placé entre le pont micro-onde et la cavité, 4- l'échantillon est soumis en permanence à un champ magnétique extérieur produit par un électro-aimant dans le cas de l'EPR bande X, 5- la température de l'échantillon est gérée, entre autres, par un cryostat.

Dans le pont micro-onde se trouve principalement une source micro-onde (le plus souvent une diode Gunn [248]), un atténuateur (dispositif qui bloque une quantité variable de radiations micro-ondes) permettant ainsi de contrôler précisément la puissance radiative arrivant sur l'échantillon, ainsi qu'un détecteur. Le spectromètre mesure précisément les changements de quantité de radiations réfléchies vers le détecteur par la cavité micro-onde contenant l'échantillon. Afin que le détecteur ne voit que les radiations réfléchies par la cavité, on rajoute un circulateur. De cette manière, toutes les ondes provenant de la source, et uniquement celles-ci, arrivent sur l'échantillon, et toutes celles réfléchies par l'échantillon arrivent au détecteur. On a ainsi un sélecteur directionnel.

Le détecteur est une diode Schottky. Cette diode permet de convertir les radiations micro-ondes en un courant électrique. La meilleure sensibilité de la diode est atteinte avec un détecteur de courant réglé $\sim 200 \mu A$.

L'onde électromagnétique provenant de la source micro-onde, dite onde hyperfréquence, a une composante électrique \mathbf{e}_h et magnétique \mathbf{b}_h . Lorsque cette onde rentre dans la cavité la géométrie de celle-ci induit une répartition particulière de ces deux composantes. Si on prend l'exemple d'une cavité parallélépipédique, celle-ci nous permet d'obtenir au niveau de la position de l'échantillon une composante magnétique hyperfréquence maximum et une composante électrique nulle. Or, les cavités sont étudiées pour répondre à ce critère, car c'est le champ magnétique de l'onde hyperfréquence qui est responsable de l'absorption par l'échantillon d'une partie de l'énergie micro-onde émise. Ainsi, pour obtenir une sensibilité optimum sur le phénomène d'absorption convient-il de placer l'échantillon dans la zone où le champ magnétique est maximum et le champ électrique minimum.

La qualité des cavités est évaluée par une grandeur appelée facteur qualité, notée Q . Il indique avec quelle efficacité l'énergie des micro-ondes transmise à la cavité y reste piégée, c'est-à-dire avec quelle efficacité on élimine du signal le bruit dû à la cavité. Ainsi, plus Q est grand plus la sensibilité du spectromètre augmente. Le facteur Q est défini comme suit :

$$Q = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu} \quad (9.1)$$

où ν_{res} est la fréquence de résonance de la cavité et $\Delta\nu$ est la largeur à mi-hauteur de la résonance.

Par ailleurs, la cavité peut être décrite comme un circuit RLC dont l'impédance et la

fréquence de résonance sont,

$$Z(\omega) = R + iL_0\left(\frac{\omega^2 - \omega_{res}^2}{\omega}\right) \quad (9.2)$$

$$\omega_{res} = \frac{1}{\sqrt{L_0C}}. \quad (9.3)$$

Lorsque le couplage entre la cavité et le guide d'onde est critique, alors $\omega = \omega_{res}$ la cavité emmagasine de l'énergie et un équilibre électromagnétique s'établit. Si on place à présent l'échantillon au centre de la cavité, celui-ci modifie l'inductance de la cavité, et L devient,

$$L = L_0 + L_{ech} = L_0(1 + 4\pi\eta\chi) \quad (9.4)$$

où η est le taux de remplissage de l'échantillon dans la cavité ($0 < \eta < 1$), et $1 + 4\pi\chi$ sa perméabilité magnétique. L'impédance devient,

$$Z(\omega) = R + iL_0\left(\frac{\omega^2 - \omega_{res}^2}{\omega}\right) + iL_04\pi\eta\omega\chi \quad (9.5)$$

et en prenant une représentation complexe de χ on a,

$$Z(\omega) = R + 4\pi\eta\omega L_0\chi'' + i[4\pi\eta\omega L_0\chi' + L_0\left(\frac{\omega^2 - \omega_{res}^2}{\omega}\right)]. \quad (9.6)$$

À la résonance, on voit bien qu'un terme résistif proportionnel à χ'' s'ajoute à l'impédance, et qu'un terme réactif proportionnel à χ' modifie la fréquence propre de la cavité. Le décalage causé par χ' a pour conséquence l'apparition d'un déphasage ϕ de l'onde hyperfréquence par rapport au signal de référence du détecteur synchrone. Le signal enregistré est donc la combinaison d'un signal en phase, l'absorption $\chi''(\omega)$, et d'un signal en quadrature de phase, la dispersion $\chi'(\omega)$. Afin de supprimer cet effet, les spectromètres EPR sont équipés en général d'un système d'asservissement de la source micro-onde, dit *Automatic Frequency Control*, dont la fréquence suivra la fréquence propre de la cavité pendant tout le temps de mesure. Ainsi le signal observé sera uniquement dû à l'absorption $\chi''(\omega)$.

Le signal sortant du détecteur est extrêmement bruité. Pour éliminer ce bruit on utilise un système dit d'amplificateur *lock-in*, encore appelé détection synchrone. Cette méthode permet d'augmenter notablement le rapport signal sur bruit. La méthode de l'amplificateur *lock-in* est la suivante, au champ magnétique constant H_0 on rajoute une modulation sinusoïdale *via* deux bobines de modulation situées dans la cavité de part et

d'autre de l'échantillon. Cette modulation a une faible amplitude, h_{mod} étant de quelques mT, venant se rajouter au champ magnétique constant, et une fréquence de modulation fixée de l'ordre de $\nu_{mod} = 100kHz$ pour un spectromètre en bande X et jusqu'à quelques centaines de Hz pour un RPE-HF. De cette manière, on peut moduler l'amplitude du signal détecté à la même fréquence que celle délivrée par les bobines de modulation. La fréquence ν_{mod} sert également de fréquence de référence au détecteur synchrone qui mesure la variation de l'amplitude d'absorption $\Delta A = 2a_{mod}$ causée par la modulation du champ magnétique statique. Ces modulations d'amplitude sont suffisamment petites pour que le signal enregistré soit la dérivée de l'absorption en fonction du champ magnétique.

Dans un spectromètre EPR en bande X standard, le champ magnétique constant est fourni par un électro-aimant. Le champ magnétique atteint est alors de l'ordre de 1 T. Pour effectuer des mesures sur des échantillons à faibles températures, on utilise le plus souvent le plus simple des cryostats à hélium liquide 4He avec ou sans pompage en fonction des températures recherchées. Par ailleurs, il peut être souvent utile de faire des mesures pour différentes températures, on utilise alors un CTI ou *Control Temperature Insert*, permettant d'avoir des températures de 1,5 – 300 K. Ce système de chauffage à asservissement est fait à l'aide d'une résistante chauffante.

1.2 Passage de l'EPR bande X à l'EPR-HF

L'EPR bande X et HF fonctionnent sur le même principe. Cependant, si les dispositifs de base, énoncés précédemment, sont présents dans tous dispositifs EPR, la nature de ces composants varie d'un spectromètre à l'autre.

Aujourd'hui les spectromètres EPR en bande X utilisent tous, sauf exception, une diode Gunn. Les diodes Gunn sont également les principales sources micro-ondes actuelles des EPR-HF [248], et elles sont disponibles jusqu'à une fréquence 100 GHz.

Le guide d'onde permettant de transporter l'onde hyperfréquence jusqu'à la cavité est généralement, dans un spectromètre standard où la longueur d'onde du signal hyperfréquence $\lambda \approx 3\text{ cm}$, un guide d'onde parallélépipédique dit *cutoff*, correspondant à une aire de section transverse pour le guide de $\lambda^2/2$. Pour les plus hautes fréquences un tel guide d'onde entraîne trop de perte, aussi on lui préfère un autre guide dit *oversized*, i.e. dont les dimensions sont très grandes comparées à la longueur d'onde du signal hyperfréquence [249, 250].

Dans un spectromètre EPR standard, les cavités utilisées sont de type "mode fondamental". Ces cavités sont optimisées pour des fréquences λ inférieures ou égales à la dimension de la cavité. Ce type de cavité est également largement utilisé en EPR-HF [251, 252, 253].

Pour les détecteurs, on utilise souvent des simples diodes. Cependant à plus haute fréquence le bruit parasite qu'elles engendrent augmente, aussi on les remplace souvent par des bolomètres InSb refroidis à l'hélium liquide.

Une des différences majeures, entre un EPR standard et HF, réside dans la source de champ magnétique constante utilisée. En effet, si l'EPR bande X utilise un électro-aimant ne fournissant que quelques teslas, un EPR-HF, en revanche, utilise un champ magnétique beaucoup plus intense. Cette source magnétique intense constitue, d'ailleurs, le principal coût d'un spectromètre EPR-HF.

2 Notions théoriques

La spectroscopie EPR est un outil très puissant permettant de sonder, entre autres, comme nous allons le voir les propriétés des interactions magnétiques dans la matière. Pour pouvoir interpréter les spectres mesurés par spectroscopie EPR, il faut avoir des modèles suffisamment élaborés. Depuis la mise au point de cette technique expérimentale, un grand nombre d'avancées sur le traitement des signaux EPR ont été fait [254, 247, 255, 256, 257, 258].

Comme on la déjà vu dans le chapitre précédent, l'EPR est une méthode spectroscopique particulière qui repose sur un phénomène d'absorption. Cette absorption peut se comprendre de manière triviale par la loi de Planck (9.7).

$$\Delta E = h\nu \tag{9.7}$$

où h est la constante de Planck et ν la fréquence de radiation. Ainsi, l'absorption d'un photon peut-il provoquer une transition énergétique. Conventionnellement en spectroscopie, le spectre mesuré correspond à une courbe d'absorption en fonction de la fréquence de radiation. Nous allons à présent étudier en détail le phénomène d'absorption propre à la spectroscopie EPR.

Pour comprendre l'origine microscopique d'un signal EPR, étudions le cas le plus simple, à savoir celui d'un spin isolé $S=1/2$. En l'absence de champ magnétique, les niveaux énergétiques de ce système sont doublement dégénérés, mais lorsque ce spin est soumis à un champ magnétique statique $\mathbf{H} = H_0\mathbf{z}$, l'hamiltonien de Zeeman qui en résulte $H_{ze} = g\mu_B H_0 S_z$ va séparer les deux niveaux d'une énergie $g\mu_B H_0$. Une transition peut alors avoir lieu par l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega = g\mu_B H_0$ (voir figure 9.1).

Cependant pour observer une résonance, i.e un pic d'absorption, il ne suffit pas que la différence entre deux niveaux énergétiques du système pour une certaine valeur du champ magnétique soit égale à l'énergie de l'onde électromagnétique incidente, il faut également que les règles de sélection issues de la règle d'or de Fermi (donnant la probabilité de transition entre deux niveaux d'énergie) soit respectées. En effet, le taux d'absorption, i.e. la quantité d'énergie absorbée par le système par unité de temps s'exprime de la façon suivante,

$$T = h\nu W \delta n \tag{9.8}$$

avec ν la fréquence d'excitation, W la probabilité par unité de temps qu'une transition se produise entre deux niveaux énergétiques E_i et E_j , et $\delta n = n_i - n_j$ la différence de population électronique entre les deux niveaux i et j .

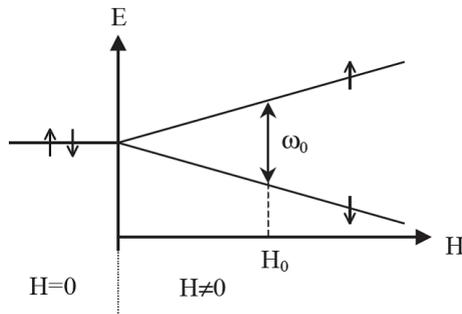


FIG. 9.1: Diagramme d'énergie d'un spin $S=1/2$ en présence ou non d'un champ magnétique H .

Dans notre cas, l'onde électromagnétique qui induit la transition est de faible amplitude et son hamiltonien $H_1 = g\mu_B \vec{h} \cdot \vec{S} \cdot \cos \omega t$, avec \vec{h} champ magnétique de l'onde micro-onde, peut donc être traité comme une perturbation. De ce fait, on peut utiliser la règle d'or de fermi et expliciter W . On trouve finalement les deux règles de sélection

suivantes: $\Delta S = 0$ et $\Delta m_S = \pm 1$.

La spectroscopie EPR permet également d'observer des structures hyperfines. L'hamiltonien de spin du système s'écrit alors:

$$H = \mu_B \tilde{g} \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \tilde{A} \cdot \mathbf{I} \quad (9.9)$$

avec \tilde{g} tenseur, \tilde{A} tenseur de couplage hyperfin, et \mathbf{I} l'opérateur du moment angulaire du spin nucléaire. On a alors comme règle de sélection, $\Delta S = 0$, $\Delta m_S = \pm 1$ et $\Delta m_I = 0$.

3 Travaux existants

Dans ce chapitre nous allons exposer les travaux les plus importants réalisés dans les DMS II-VI dopés Co et Mn, afin d'introduire au mieux nos travaux originaux exposés dans le chapitre suivant.

Les principaux travaux sur les DMS dopés concernent l'étude des ions magnétiques isolés, et seuls quelques articles traitent des paires. Nous commencerons ici par exposer les travaux réalisés sur les ions magnétiques isolés. Ces travaux concernent l'étude de la raie dite principale observée sur les spectres EPR. La grande majorité des ces études est réalisée sur de l'EPR en bande X: seules quelques courbes en EPR-HF existent, et ne servent qu'à confirmer des résultats déjà établis. Nous discuterons par la suite des quelques travaux concernant l'observation des paires. Ces travaux traitent des raies dites satellites, en raison de leur faible amplitude par rapport à la raie principale et de leur position (elles entourent la raie principale). Leur observation est réalisée le plus souvent avec des spectromètres EPR-HF car, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'interaction d'échange entre deux ions magnétiques entraîne une séparation en champ nul trop importante pour être observée en bande de X, surtout pour les paires les plus proches.

3.1 Travaux réalisés sur les ions isolés

Dans cette section nous traitons dans un premier temps des principaux résultats obtenus par spectroscopie en bande X, puis nous discuterons de ceux obtenus en HF.

EPR en bande X

Les travaux sur l'étude de la raie principale observée sur les DMS en spectroscopie EPR bande X commencent dès les années soixante. Concernant l'étude des DMS II-VI, on peut citer les articles suivants [259, 260, 261, 262].

On va s'intéresser ici en particulier au composé ZnO dopé Co et Mn. Sur le ZnO:Co le groupe de Estle est le premier, à notre connaissance, à avoir établi les paramètres caractéristiques de l'hamiltonien de spin de l'ion Co^{2+} isolé dans le ZnO, à savoir les facteurs g_{\parallel} , et g_{\perp} (composantes du tenseur \tilde{g}), le paramètre de structure hyperfine isotrope A , et la constante d'anisotropie axiale D [263, 222, 264].

Mais la première mesure directe de ces paramètres *via* l'analyse de la raie principale du ZnO:Co en spectroscopie EPR bande X, a été établie par P. Sati *et al.* [223]. La figure 9.2 montre à la fois les données expérimentales obtenues et le *fit* réalisé par *Easy Spin*

[265]. Ainsi, il a été établi que $D = +2,27\text{cm}^{-1}$. Par ailleurs, la figure 9.3 met en évidence l'anisotropie du tenseur \tilde{g} , et permet de déterminer les valeurs effectives de g_{\parallel} et g_{\perp} .

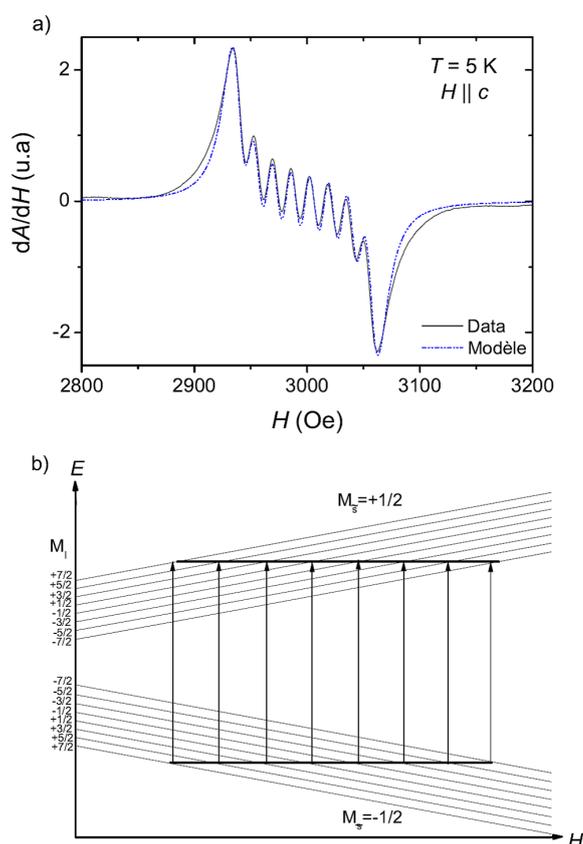


FIG. 9.2: a) Spectre expérimental et spectre calculé du film mince de ZnO:Co dopé à moins de 0,5%. La ligne noire représente le spectre expérimental pour $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ et $T = 5\text{ K}$. La ligne, en pointillé bleu, représente le spectre modélisé à partir de la somme de huit lorentziennes. b) Schéma du diagramme d'énergie d'un spin électronique effectif $\tilde{S} = 1/2$ couplé à un spin nucléaire $I=7/2$ comme cela est le cas pour un ion Co^{2+} . Les flèches représentent les $2I+1$ transitions autorisées par les règles de sélection EPR, à savoir $\Delta M_{\tilde{S}} = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$. [223]

Un an plus tard, un article rendant compte d'observations similaires, cette fois sur des nanofils de ZnO:Co, mais aussi de ZnO:Mn, a été publié [266]. Dans cet article, il est montré, également de façon distincte, sur un spectre, la présence de la structure hyperfine, pour le Co^{2+} de moment nucléaire $I=7/2$, on distingue 7 pics. On constate aussi une forte dépendance angulaire pour le ZnO:Co, comme décrit précédemment. D'autres travaux ont établi les mêmes observations [267, 268].

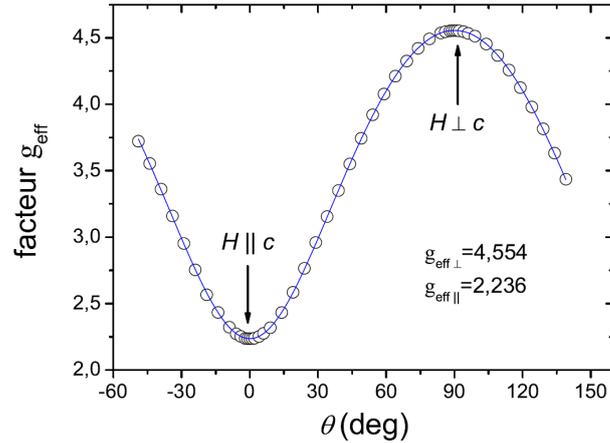


FIG. 9.3: Dépendance angulaire du facteur g effectif du film mince ZnO:Co dopé à moins de 0,5% à $T = 5\text{ K}$. $\theta = 0^\circ$ correspond à $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ et $\theta = 90^\circ$ correspond à $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$. [223]

EPR-HF

Les quelques travaux qui existent, en spectroscopie EPR-HF, sur l'étude des ions magnétiques isolés dans les DMS II-VI, n'apportent pas réellement d'informations nouvelles, mais confirment certains résultats.

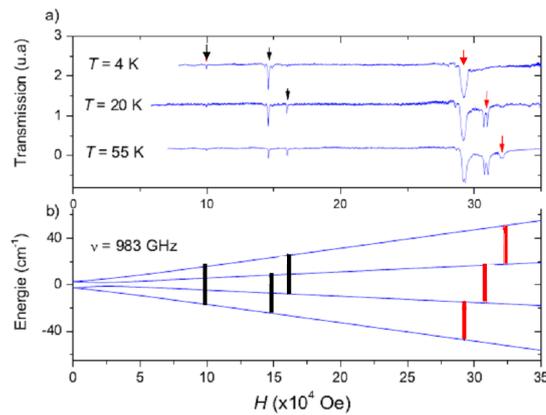


FIG. 9.4: a) Spectres expérimentaux en transmission à 983 GHz , pour 4 K , 20 K , et 55 K . b) Diagramme d'énergie des plus bas niveaux pour $\theta = 63^\circ$ déduit de l'hamiltonien de spin $S=3/2$ en fixant $D = 2,75\text{ cm}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2,238$ et $g_{\perp} = 2,277$. Sur les deux figures les traits et flèches rouges indiquent les transitions autorisées et les traits et flèches noires celles interdites.[223]

Ainsi dans l'article de P. Sati *et al.*, la valeur de la constante d'anisotropie D du ZnO:Co se voit confirmée par l'observation de spectres EPR-HF (voir figure 9.4). On

constate que, pour une certaine valeur de $D = 2,75 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2,238$ et $g_{\perp} = 2,277$, il y a une très bonne correspondance entre le diagramme énergétique, induisant une position précise des transitions énergétiques à la fréquence d'excitation 983 GHz , et les positions des raies observées sur les spectres. Cela permet, une fois encore, de confirmer les valeurs de D , g_{\parallel} , et g_{\perp} qui avaient été établies précédemment *via* la résonance en bande X.

Une autre expérience réalisée en résonance H-F est à signaler [269]. Elle concerne le CdS:Co, et vise à confirmer la valeur de sa constante d'anisotropie axiale déjà établie par MST. Cette expérience réalisée avec une fréquence de résonance de 96 GHz présente trois raies assez intenses, correspondant à la position des transitions M, K, et L d'après le diagramme d'énergie, et une raie mineur, de moindre intensité, notée N correspondant à la raie interdite. La cohérence, entre la position des pics donnée par le diagramme d'énergie et celle du spectre, permet de confirmer la valeur de D à $0,64 \text{ cm}^{-1}$ (voir figure 9.5).

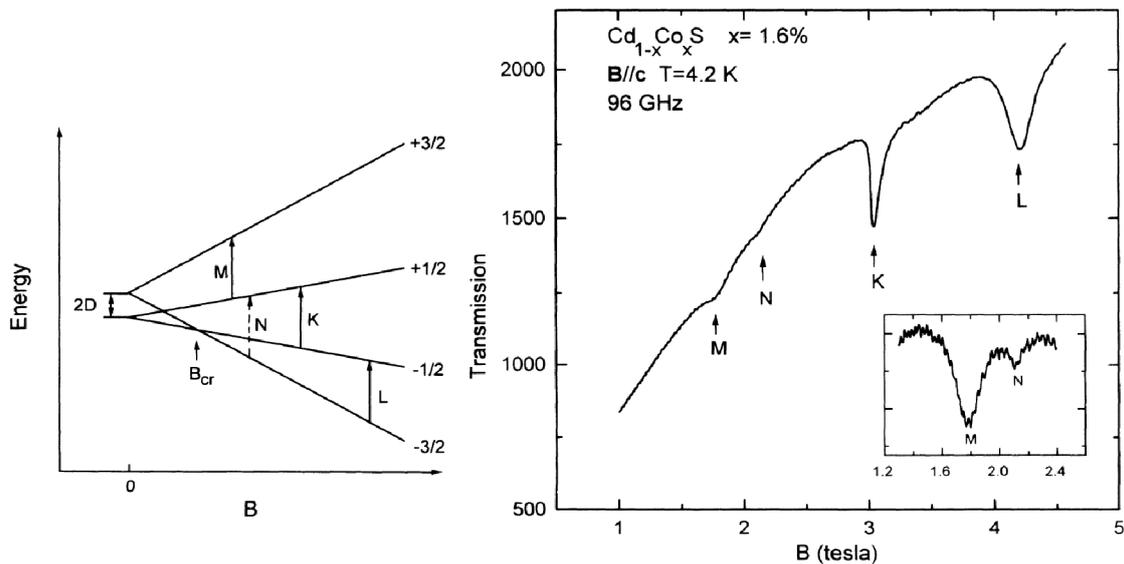


FIG. 9.5: À gauche : Diagramme d'énergie des plus bas niveaux d'un ion isolé Co^{2+} dans CdS. Le champ magnétique \mathbf{B} est selon l'axe c . Les flèches pleines K, L, M, correspondent aux transitions EPR autorisées. La flèche en pointillé notée N est une des transitions interdites. À droite : Spectre d'absorption EPR (en unité arbitraire) d'un échantillon CdS:Co dopé à 1,6%. La fréquence d'excitation est de 96 GHz , la température de $4,2 \text{ K}$, et le champ magnétique est dirigé selon l'axe c . La petite figure à l'intérieur montre l'absorption près des résonances M et N après qu'on ait soustrait la ligne de base.[269]

3.2 Travaux réalisés sur les paires

Nous discutons tout d'abord de l'article [270]. Dans cet article est présenté le spectre de plusieurs pics de transmission obtenus sur le CdTe:Mn par résonance magnétique H-F (voir figure 9.6). Plusieurs fréquences d'excitation ont été utilisées $f_{ex} = 245 \text{ GHz}$, $f_{ex} = 428.6 \text{ GHz}$, et $f_{ex} = 525.4 \text{ GHz}$, avec un champ magnétique pouvant atteindre 22 T .

Le modèle utilisé pour rendre compte de la position des pics est celui de l'hamiltonien de spin pour une paire d'ions magnétiques Mn^{2+} soumis à l'interaction d'échange premiers voisins. On a ainsi,

$$E_S = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{1}{2} J S(S+1)$$

avec $S=0, 1, 2, 3, 4, 5$ et S_z allant de $-S$ à S . Le diagramme d'énergie correspondant est donné figure 9.6 à gauche. Les pics observés sur la figure 9.6 à droite correspondent aux trois premières transitions représentées sur le diagramme d'énergie. On constate que le modèle J_{NN} est en bon accord avec ces observations. $J = J_{NN}$ valant ici dans les 10 K (soit 9 T), de telles observations ne peuvent être réalisées qu'avec un spectromètre EPR très haute fréquence.

Dans les articles [271, 272] les composés ZnSe:Mn, CdSe:Mn et ZnS:Co sont étudiés par EPR-HF avec des fréquences d'excitation allant environ de 95 GHz à 1000 GHz , et un champ magnétique pouvant atteindre 40 T . Le modèle utilisé cette fois pour rendre compte des observations est celui de l'hamiltonien de spin avec comme terme d'interaction en plus de l'effet Zeeman: l'interaction magnétique d'une paire d'ions. Mais contrairement à l'article présenté précédemment, ici cette interaction magnétique entre ions prend en compte non seulement la constante d'échange isotrope J , mais également la constante anisotrope D_{DM} (DM pour Dzyaloshinski-Moriya) et la constante dipolaire D_{dip} . L'hamiltonien de spin peut s'écrire,

$$H = g\mu_B (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot \mathbf{B} + S_1 \tilde{J}_{12} S_2$$

où le tenseur effectif \tilde{J}_{12} dépend de J , D_{DM} et D_{dip} .

Pour expliquer au mieux la largeur des pics de transmission, la prise en compte des constantes D_{DM} et D_{dip} s'avère importante et ces articles ont pour but principal de discuter de l'élargissement des raies observées. Aussi les diagrammes d'énergie établis pour

les différents composés dépendent du facteur g et de ces trois constantes J , D_{DM} et D_{dip} . Pour le ZnS:Co le diagramme énergétique et les transitions permises sont représentées figure 9.7 à gauche, avec $J = -47,5 K$, $D_{DM} = 1 K$ et $D_{dip} = 0,06 K$.

La prise en compte de l'anisotropie d'échange induit la présence d'une légère séparation entre les pics d'absorption du niveau fondamental vers le premier niveau excité et de celui-ci vers le deuxième, ce qui a pour conséquence d'augmenter la largeur de raie du pic contenant ces deux absorptions. Pour le ZnS:Co, on pourrait distinguer ainsi trois raies d'absorption élargies par la séparation due à l'anisotropie, une autour de $10 T$ avec une fréquence d'excitation de $890 \mu m$, une autre autour de $17 T$ avec une fréquence d'excitation de $570 \mu m$, et une autour de $32 T$ avec une fréquence d'excitation de $305 \mu m$. Comme montré sur la figure 9.7 à gauche, les deux pics positionnés à $10 T$ et $32 T$ sont bien mesurés.

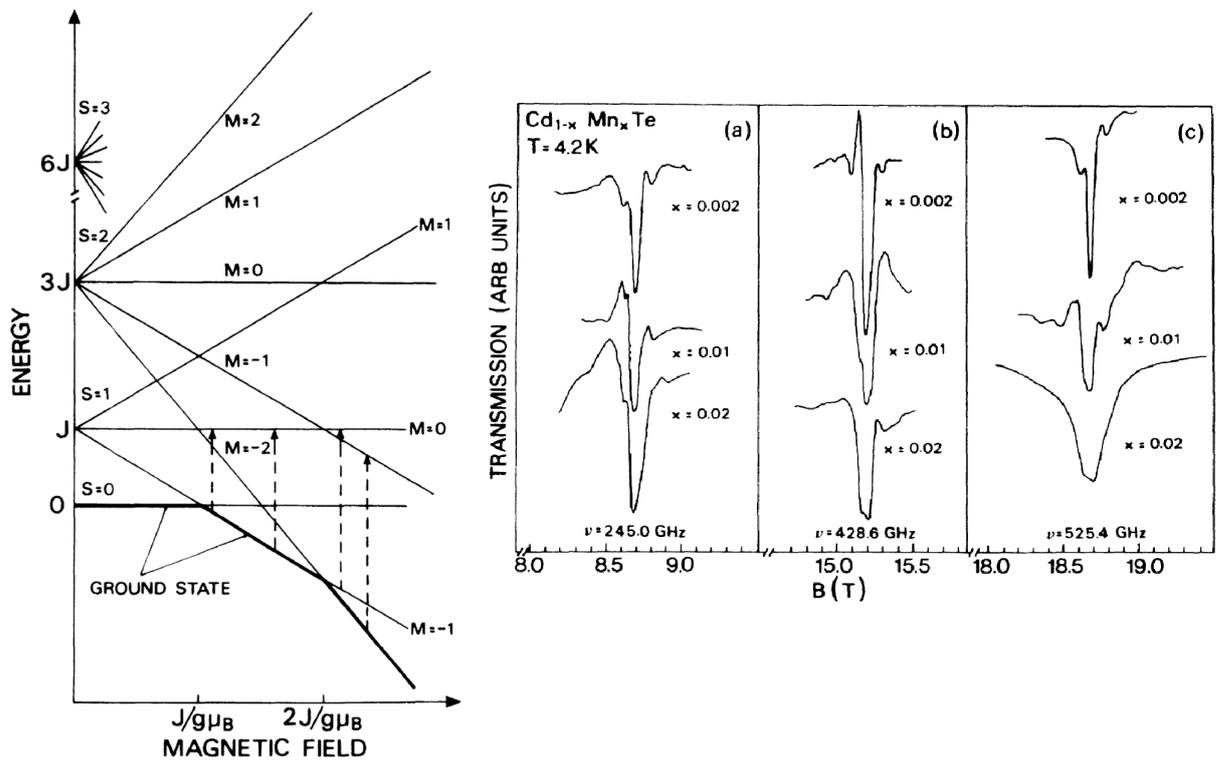


FIG. 9.6: À gauche: Diagramme d'énergie en fonction du champ magnétique pour une paire de spins $S=5/2$ couplés par l'interaction d'échange. Dans ce schéma $J/g\mu_B$ correspond environ à $9 T$. Les flèches en pointillé donnent les transitions optiques permises. À droite: Pics d'absorption du CdTe:Mn à $T = 4,2 K$ pour trois fréquences d'excitation infra-rouge IR différentes. Les pics de CdTe:Mn sont donnés pour trois concentrations différentes.[270]

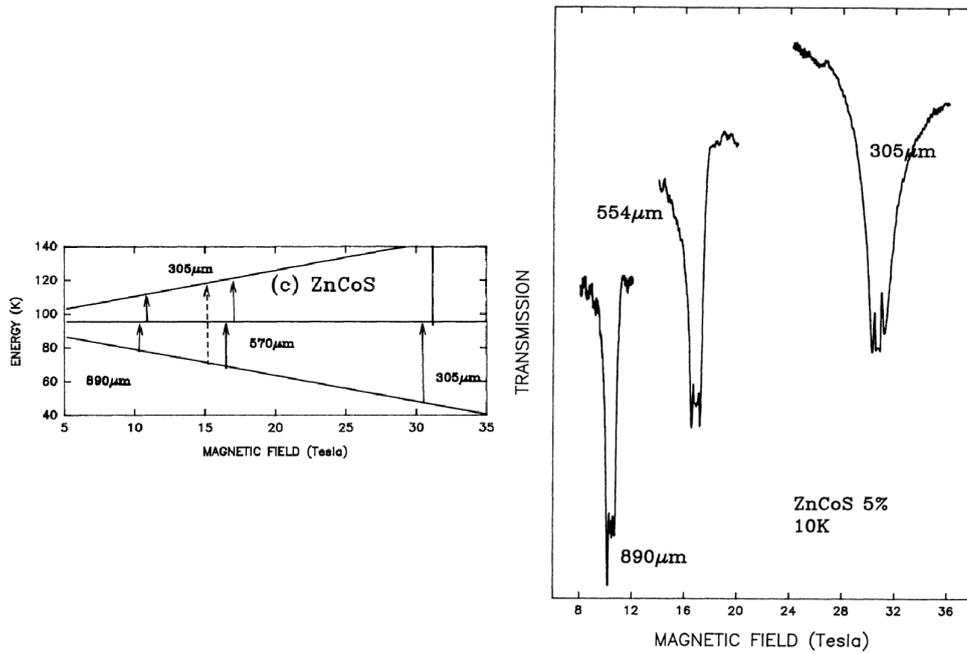


FIG. 9.7: À gauche: Diagramme d'énergie du ZnS:Co dans le modèle de paire avec $J = -47,5 K$, $D_{DM} = 1 K$ et $D_{dip} = 0,06 K$. À droite: Spectre d'absorption du ZnS:Co dopé à 5% à une température de 10 K pour différentes énergies d'excitation.[271]

Chapitre 10

Travaux originaux

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de nos études menées sur des échantillons de ZnO:Co, dopés à 2% et 0,1%, sous forme de monocristaux (*bulk*), à l'aide de la spectroscopie EPR-HF, EPR bande X, et de la méthode MST. Ces résultats, entre autres, ont été publiés dans Phys. Rev. B [2]. Ici, ils sont développés et repris en détail. Tout d'abord nous préciserons les dispositifs utilisés, puis nous montrerons les courbes obtenues par les différentes techniques, ainsi que les analyses permettant de les comprendre.

1 Dispositifs expérimentaux et cristaux utilisés

Le spectromètre EPR bande X utilisé est celui présent au laboratoire IM2NP dans l'équipe Magnétisme. Il s'agit d'un spectromètre commercial Bruker EMX. Comme la plupart des EPR, il fonctionne à fréquence fixe (entre 9 – 10 GHz) et peut balayer le champ magnétique de façon continue entre $-1,2 T$ et $+1,2 T$. Le cryostat est ici un tube en quartz entrant dans la cavité et entourant l'échantillon. En injectant un flux d'hélium He^4 liquide et en utilisant un contrôleur de température CTI, calibré à l'aide d'azote liquide. La température de l'échantillon peut être ainsi fixée dans une gamme allant de la température ambiante jusqu'à environ 4 K.

L'échantillon, quant à lui, est plongé au centre d'une cavité parallélépipédique à l'aide d'un support en plexiglass, la fixation sur ce support étant assurée par de la graisse de marque Apiezon N. Les deux matériaux que sont le plexiglass, et la graisse de marque Apiezon N sont un choix intéressant car ils ne donnent aucun signal EPR. La cavité utilisée ici possède un mode perpendiculaire TE_{102} , dont la fréquence de résonance est 9,4 GHz et l'amplitude de modulation peut atteindre 3 mT. Il est possible d'orienter l'échantillon grâce à un goniomètre offrant une précision d'un quart de degré. Deux bobines

de modulation fournissent un champ alternatif de fréquence $\nu_{mod} = 100kHz$ et de faible amplitude h_{mod} de l'ordre de quelques milliteslas qui vient s'ajouter au champ statique H .

Le dispositif EPR-HF, et celui de la méthode MST utilisés ont été construits à l'institut de physique de Francfort (Physikalishes Institut, Johann Wolfgang Goethe Universitat, FOR412, Postfach 111932, 60054 Frankfurt am Main, Allemagne). Il s'agit en réalité de la même installation de base pour les deux techniques, seuls la puissance de l'aimant ainsi que le système de cryogénie changent selon qu'on travaille en méthode MST ou spectroscopie EPR-HF. Ce dispositif de base est représenté figure 10.1.



FIG. 10.1: Photo du dispositif de base présent au à l'institut de physique de Francfort, et servant, entre autres, pour la spectroscopie EPR-HF, et la méthode MST.

Pour ce qui est du spectromètre RPE-HF, il travaille à fréquence fixe à l'aide de plusieurs diodes Gunn allant de 9,4 à 90 GHz (sur un nombre fini de fréquences) avec un champ magnétique appliqué allant jusqu'à 6T. Un guide d'onde rectangulaire multimode envoie les micro-ondes sur l'échantillon à étudier. Le cristal est placé au centre de la cavité rectangulaire comme précédemment dans un porte échantillon en plexiglass, et collé par de la graisse de marque Apiezon N. Il est possible d'orienter l'échantillon par rapport au champ magnétique depuis l'extérieur. Le spectromètre fonctionne en transmission et la détection ne se fait plus par modulation du champ magnétique mais par un dispositif qui coupe par intermittence l'arrivée des micro-ondes et dont la fréquence sert de référence au détecteur synchrone. De ce fait, nous mesurons directement l'intensité transmise et non

sa dérivée. Le porte échantillon est placé dans une enceinte lui-même plongé dans une bobine résistive baignant dans de l'hélium liquide. La cavité est ici entièrement plongée dans le cryostat ce qui assure une grande stabilité de la température et un facteur de qualité qui augmente lorsque la température diminue. Un schéma détaillé indiquant le nom de chacun des composants utilisés est représenté figure 10.2.

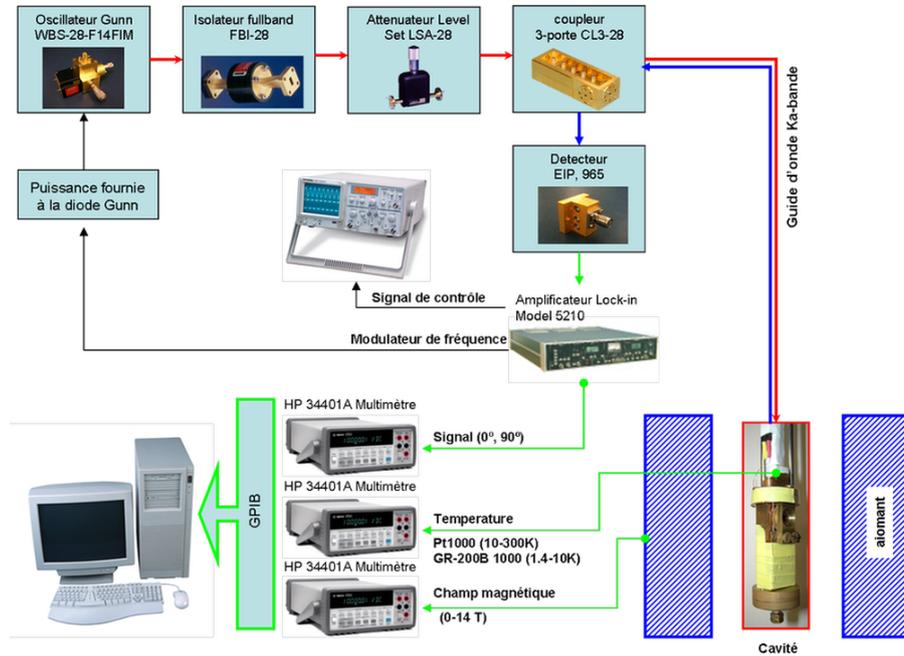


FIG. 10.2: Schéma du spectromètre EPR multifréquence de l'institut de physique de Francfort, avec le détail des différents composants utilisés.

Enfin pour ce qui est de la méthode MST la bobine résistive permet, comme déjà indiqué, de créer un champ magnétique statique pouvant atteindre 6 T. Pour mesurer l'aimantation, on utilise un magnétomètre en courant alternatif, ou magnétomètre AC, entourant l'échantillon et donnant directement dM/dH . Le système cryogénique utilisé, nommé réfrigérateur à dilution, utilisant un mélange $He^3 - He^4$, permet de descendre en température jusqu'à environ 30 mK.

Nous utilisons dans ces expériences deux types d'échantillon. L'un est un monocristal de ZnO:Co dopé à 2% et réalisé par Z. Golacki à l'institut de physique de Pologne, l'autre est également un monocristal de ZnO:Co mais dopé à 0,1% et réalisé, cette fois, par K. Graszka au même institut. Ces deux échantillons sont réalisés en utilisant la méthode de croissance par transport de vapeur chimique, ou *Chemical Vapor Transport* (CVT) [220, 221], avec du chlore comme agent de transport.

2 Courbes expérimentales et résultats obtenus

Nous rapportons ici les spectres obtenus par spectroscopie EPR-HF, EPR bande X, et enfin par méthode MST. Dans chaque cas nous apportons une analyse détaillée, nous permettant d'interpréter les différents pics observés.

2.1 Spectroscopie EPR-HF

Nous présentons figure 10.3 le spectre du monocristal $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ obtenu par l'EPR-HF avec une fréquence $\nu = 34,9 \text{ GHz}$ à une température $T = 1,5 \text{ K}$. Le champ magnétique B appliqué est tel que $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

Le spectre figure 10.3 présente un pic principal de forte amplitude positionné à environ $1,11 \text{ T}$, puis des pics satellites de plus faible amplitude répartis de façon symétrique de part et d'autre du pic principal.

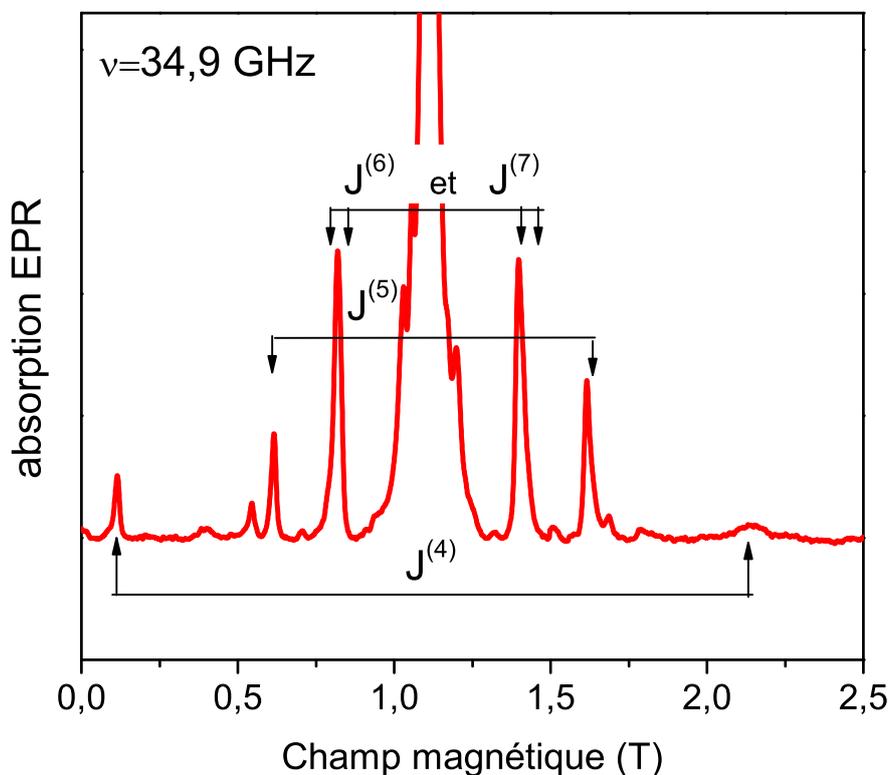


FIG. 10.3: Spectre EPR du monocristal $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$ avec $\nu = 34,9 \text{ GHz}$, $T = 1,5 \text{ K}$, et $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Les flèches indiquent les positions des raies satellites correspondant aux transitions énergétiques pour des paires Co^{2+} .

Le spectre d'un ion Co^{2+} isolé dans le ZnO est bien connu. Pour $h\nu \ll D$ quand on applique $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ un pic seul apparaît dû au passage de l'état $|3/2, -1/2\rangle \longrightarrow |3/2, +1/2\rangle$, écrit en notation $|S, m_S\rangle$. Cela correspond, figure 10.3, au pic principal.

A faible température $T \ll D$, le spectre EPR des paires Co^{2+} doit présenter des raies satellites de faible amplitude de part et d'autre du pic principal provenant des transitions entre les quatre plus bas niveaux d'énergie des paires Co^{2+} . Nous pouvons décrire ces niveaux par une paire de spins effectifs $\tilde{s} = 1/2$. Ce qui donne en notation $|\tilde{S}, M_{\tilde{S}}\rangle$, un singulet correspondant à $|0, 0\rangle$, et un triplet composé de $|1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |1, 1\rangle$. En utilisant l'hamiltonien de spin,

$$H = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) + g_{\parallel}\mu_B(S_{1z} + S_{2z})B, \quad (10.1)$$

et en ne considérant que les quatre plus bas niveaux d'énergie, nous obtenons un diagramme d'énergie en fonction du champ magnétique appliqué du type de celui représenté figure 10.4 pour une paire Co^{2+} couplée par un échange AFM ($J < 0$), avec $D \gg |J|$.

On remarque qu'à $B = 0$, on retrouve l'hamiltonien de spin utilisé partie II dans l'interprétation des travaux originaux (voir équation (7.2)). Cependant contrairement au cas traité dans la partie INS, ici $D \gg |J|$. Ainsi, si les valeurs exactes de ΔE_1 et ΔE_2 (ne correspondant plus ici à des transitions permises mais simplement à des niveaux d'énergie) restent les mêmes, en revanche leur développement limité diffère. Pour éviter toute confusion on ne parle plus ici de ΔE_1 et ΔE_2 , mais de E_1 et E_2 . On obtient alors comme développement limité au second ordre,

$$E_1 \simeq 5|J| - 10\frac{J^2}{D} \quad (10.2)$$

$$E_2 \simeq 8|J| \quad (10.3)$$

et,

$$E_2 - E_1 \simeq 3|J| + 10\frac{J^2}{D} \quad (10.4)$$

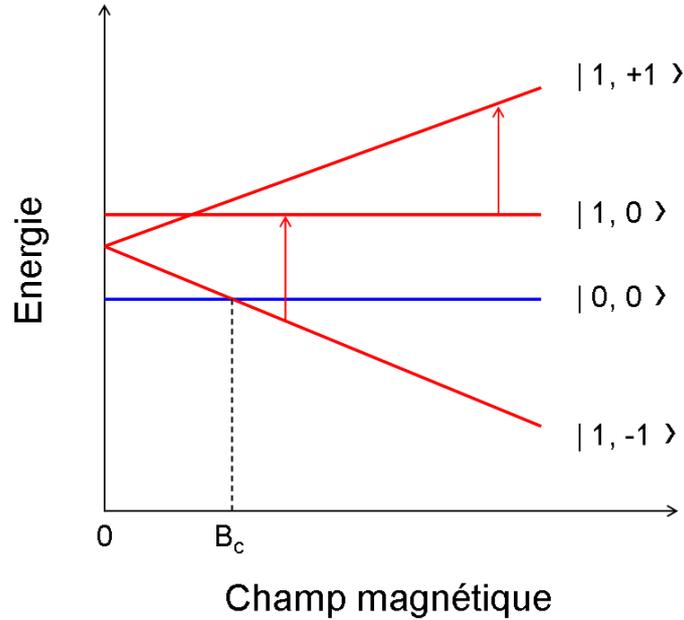


FIG. 10.4: Diagramme d'énergie en fonction du champ magnétique appliqué pour une paire Co^2 couplée AFM et avec $D \gg |J|$. Les flèches rouges représentent les transitions autorisées. La position correspondant au changement d'état fondamental est notée B_c .

Le spectre nous donne deux informations majeures pour chaque pic, une sur sa position et une autre sur son amplitude. Par ailleurs, l'amplitude d'un pic dépend de trois facteurs : 1) la probabilité de transition entre les niveaux énergétiques du système, décrit par les règles de sélection, 2) la statistique rendant compte du peuplement des différents niveaux énergétiques en fonction de la température, décrit ici par la distribution de Maxwell-Boltzmann, 3) la probabilité d'avoir dans l'échantillon l'agrégat magnétique considéré, qui est proportionnel à faible concentration, comme c'est le cas ici, au nombre de coordination z_n de cet agrégat (voir Annexe D section 2 sous-section 2).

En spectroscopie EPR, la transition entre les états $\tilde{S} = 0$ et $\tilde{S} = 1$ étant interdite, il est aisé de voir que pour un J donné, si la fréquence EPR est supérieure à $\nu = (E_2 - E_1)/h \approx (3|J| + 10J^2/D)/h$, alors on peut observer les deux transitions permises dans le triplet, $|1, -1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$ et $|1, 0\rangle \rightarrow |1, +1\rangle$ également espacées de part et d'autre du pic principal. La différence de position des deux raies satellites appartenant au même $J^{(n)}$, et leur intensité relative à une température T et une fréquence ν données, nous permet d'évaluer la valeur et le signe de $J^{(n)}$. Pour cela on simule, à T et ν fixés, les spectres EPR en utilisant la bibliothèque de fonctions fournie par *EasySpin* sur Matlab [265].

Une fois la valeur de $J^{(n)}$ obtenue, un autre paramètre pour chaque constante d'échange est intéressant à établir, il s'agit du nombre de coordination $z_n(J^{(n)})$ qu'on peut déduire de l'amplitude relative des pics à T et ν fixé (voir Annexe D). Ce nombre $z_n(J^{(n)})$, en effet, en comparaison avec celui des constantes d'échange deuxième, troisième, ... voisins connus, va nous permettre, en général, d'attribuer la valeur d'échange $J^{(n)}$ à sa classe (i.e. d'attribuer cet échange à un échange seconds voisins, troisièmes voisins, etc).

Partant de ces considérations, nous prenons le cas des raies satellites observées sur le spectre 10.3. Nous commençons par simuler celles notées $J^{(4)}$ et positionnées à $B = 0,1 T$ pour la raie à faible champ notée LFS (Low Field Satellite), et à $B = 2,1 T$ pour la raie à champ fort notée HFS (High Field Satellite). On essaie alors de simuler la position de ces deux raies par un modèle de paire Co^{2+} . Deux possibilités existent, l'une pour une paire Co^{2+} couplée par un échange AFM de valeur $J^{(4)} = -0,382 K$, l'autre pour une paire Co^{2+} couplée par un échange FM de valeur $J^{(4)} = +1,320 K$ (voir figures 10.5 et 10.6). Cependant sur le spectre 10.3 l'intensité du pic LFS est plus grande que celui du pic HFS ($I_{LFS} > I_{HFS}$), or seul un des deux modèles permet de vérifier une telle observation, il s'agit du modèle AFM. En effet, d'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, la transition énergétique permise entre les deux niveaux énergétiques les plus bas sera celle de plus grande amplitude. On peut donc en conclure que $J^{(4)} = -0,382 K$.

Les mêmes arguments sont à présent utilisés dans le cas des raies satellites correspondant à des transitions énergétiques pour des paires Co^{2+} notées sur le spectre 10.3 $J^{(5)}$. Les deux raies sont positionnées respectivement à $B = 0,615 T$ pour le pic LFS et $B = 1,615 T$ pour le pic HFS. Les deux modèles de couplage d'une paire Co^{2+} dans ce cas correspondent au couplage AFM avec $J^{(5)} = -0,211 K$ et au couplage FM avec $J^{(5)} = +0,347 K$ (voir figures 10.7 et 10.8). Cependant sur le spectre 10.3 l'intensité du pic LFS est plus petit que celui du pic HFS, $I_{LFS} < I_{HFS}$ avec $I_{LFS}/I_{HFS} \simeq 0,47$, or seul un des deux modèles permet de vérifier une telle observation, il s'agit cette fois du modèle FM, le modèle AFM donnant en effet $I_{LFS}/I_{HFS} \simeq 4$. On peut donc en conclure que $J^{(5)} = +0,347 K$. Enfin on constate que le nombre de coordination $z_n(J^{(5)}) \simeq z_n(J^{(4)})$.

Les conclusions sur la valeur de $J^{(4)} = -0,382 K$ et de $J^{(5)} = +0,347 K$ ont été confirmées par l'analyse d'autres spectres EPR mesurés pour des températures T et des fréquences ν différentes.

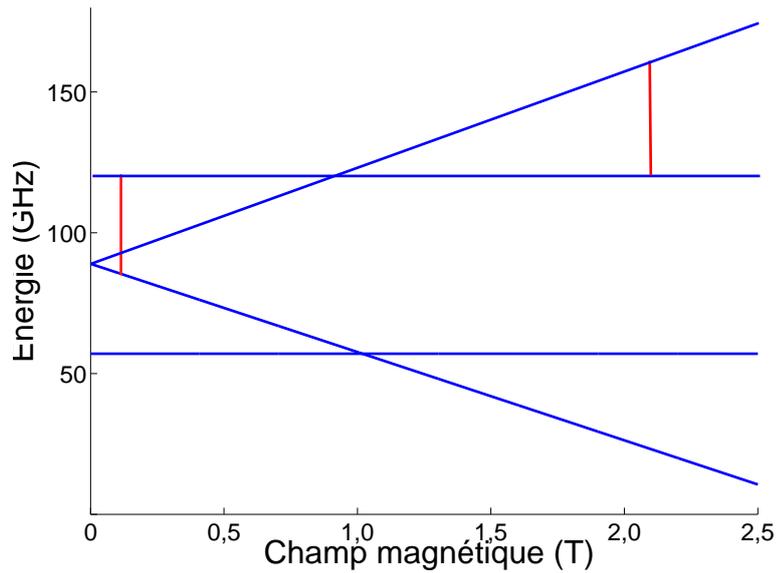


FIG. 10.5: Diagramme d'énergie des quatre plus bas niveaux en fonction du champ magnétique appliqué pour une paire Co^{2+} couplée AFM par une constante $J^{(4)} = -0,382 \text{ K}$. Les transitions EPR possibles pour une fréquence $\nu = 34,9 \text{ GHz}$ sont indiquées par un trait vertical en rouge.

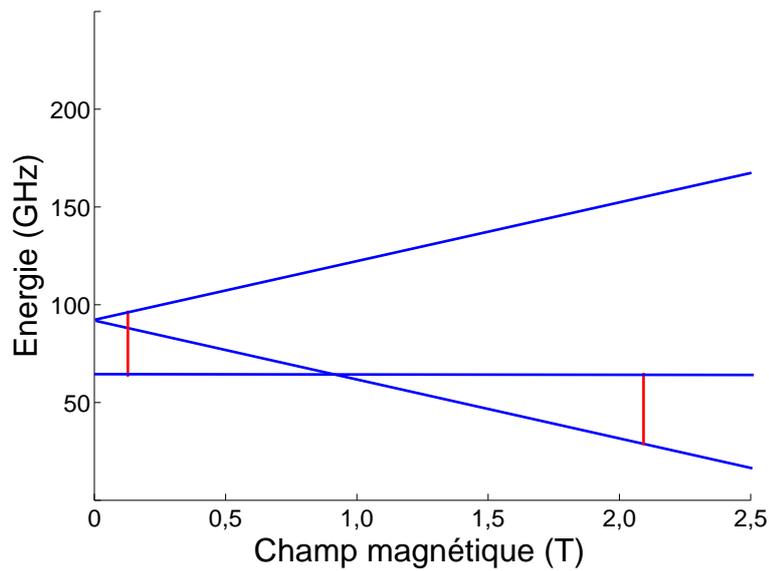


FIG. 10.6: Diagramme d'énergie des trois plus bas niveaux en fonction du champ magnétique appliqué pour une paire Co^{2+} couplée FM par une constante $J^{(4)} = +1,320 \text{ K}$. Les transitions EPR possibles pour une fréquence $\nu = 34,9 \text{ GHz}$ sont indiquées par un trait vertical en rouge.

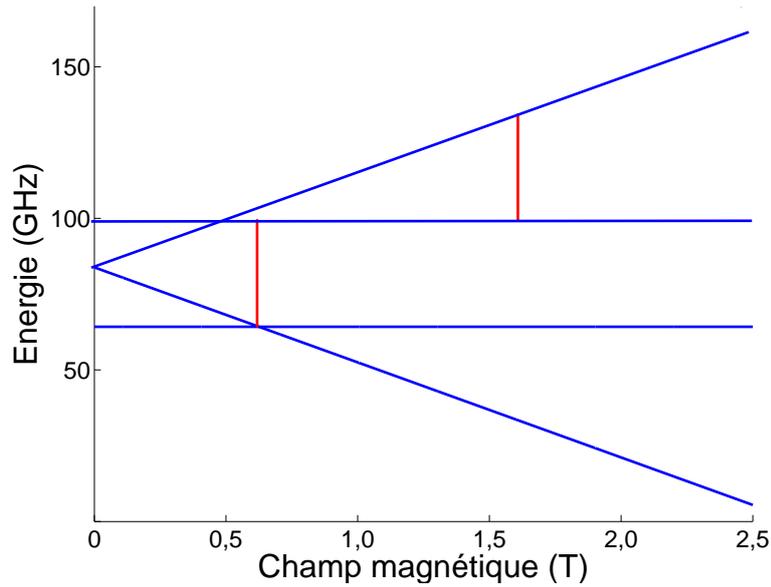


FIG. 10.7: Diagramme d'énergie des quatre plus bas niveaux en fonction du champ magnétique appliqué pour une paire Co^{2+} couplée AFM par une constante $J^{(5)} = -0,211 K$. Les transitions EPR possibles pour une fréquence $\nu = 34,9 GHz$ sont indiquées par un trait vertical en rouge.

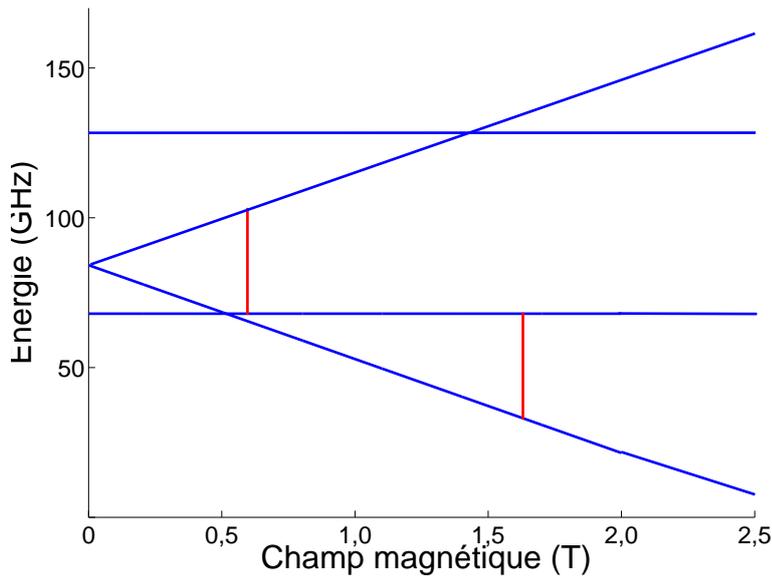


FIG. 10.8: Diagramme d'énergie des quatre plus bas niveaux en fonction du champ magnétique appliqué pour une paire Co^{2+} couplée FM par une constante $J^{(5)} = +0,347 K$. Les transitions EPR possibles pour une fréquence $\nu = 34,9 GHz$ sont indiquées par un trait vertical en rouge.

Comme nous allons le voir à présent, la simulation des deux raies satellites figure 10.3 notées $J^{(6)}$ et $J^{(7)}$ est plus complexe que les précédentes. Pour aller plus loin dans notre analyse, il nous faut alors utiliser la spectroscopie EPR en bande X.

2.2 Spectroscopie EPR bande X

Nous présentons figure 10.9 une partie du spectre du monocristal $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $x=0,001$, obtenu par EPR bande X avec une fréquence $\nu = 9,4 \text{ GHz}$ à une température $T = 4 \text{ K}$. Le champ magnétique B appliqué est tel que $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

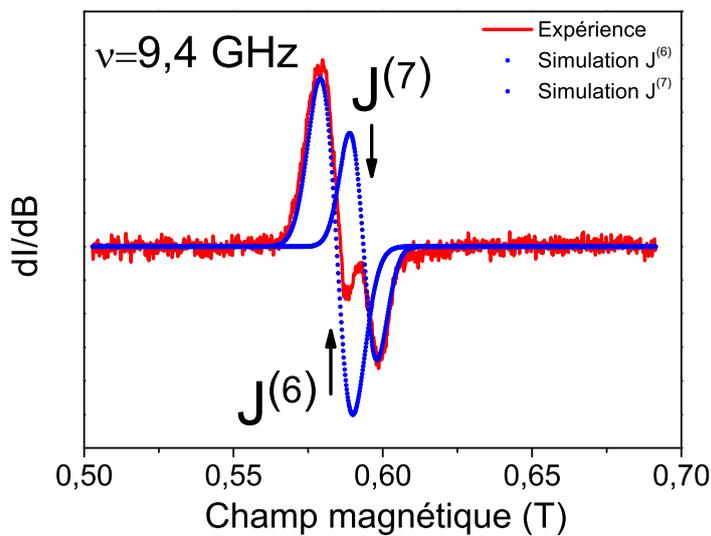


FIG. 10.9: Une partie du spectre EPR du monocristal $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $x=0,001$ avec $\nu = 9,4 \text{ GHz}$, $T = 4 \text{ K}$, et $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Les flèches indiquent les contributions des paires Co^{2+} couplées par $J^{(6)}$ et $J^{(7)}$. Le spectre représenté ici correspond aux raies satellites HFS.

La figure 10.9 illustre la structure fine du LFS représentée par la simulation d'*EasySpin* en bleu (la courbe rouge correspondant aux mesures expérimentales). Le signal mesuré pour être "fitté" au mieux se décompose donc en deux pics très proches avec pour ratio d'intensité $I(J^{(6)})/I(J^{(7)}) \simeq 2$. L'un des pics est issu du couplage de paires Co^{2+} avec une constante d'échange $J^{(6)} = +0,168 \text{ K}$ et l'autre est issu du couplage de paires Co^{2+} avec une constante d'échange $J^{(7)} = -0,134 \text{ K}$. On a de plus le nombre de coordination $z_n(J^{(7)}) \simeq z_n(J^{(5)})$, et $z_n(J^{(6)}) \simeq 2z_n(J^{(5)})$.

Pour compléter notre étude nous présentons la figure 10.10 correspondant à une partie du spectre du monocristal $Zn_{1-x}Co_xO$, $x=0,02$, obtenu par EPR bande X avec une fréquence $\nu = 9,4 \text{ GHz}$, et à une température $T = 4 \text{ K}$, le champ magnétique \mathbf{B} appliqué est tel que $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

En simulant le spectre 10.10 par *EasySpin*, nous obtenons la valeur de trois constantes d'échange additionnels $J^{(8)} = -0,040 \text{ K}$, $J^{(9)} = -0,027 \text{ K}$, et $|J^{(10)}| = 0,013 \text{ K}$. Il est à noter, cependant, qu'à ces gammes d'énergie de l'ordre de quelques dizaines de millikelvins, des mécanismes, autres que l'échange, pourraient être responsables des pics observés. Cependant par souci de clarté, nous conservons la même notation $J^{(n)}$.

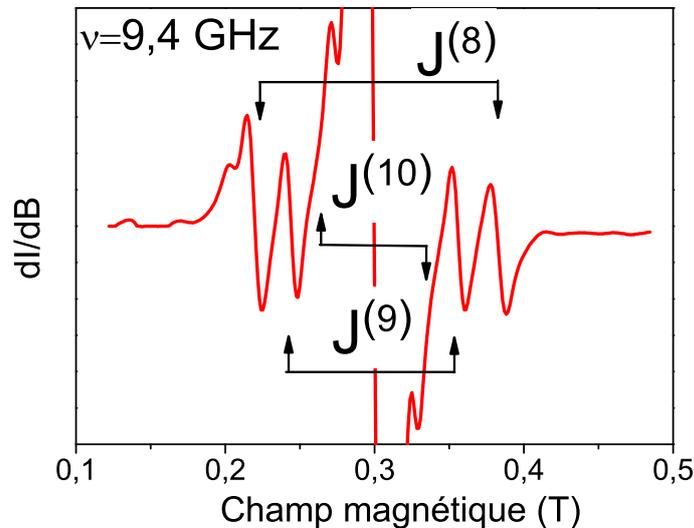


FIG. 10.10: Une partie du spectre EPR du monocristal $Zn_{1-x}Co_xO$, $x=0,02$ avec $\nu = 9,4 \text{ GHz}$, $T = 4 \text{ K}$, et $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. Les flèches indiquent les contributions des paires Co^{2+} couplées par $J^{(8)}$, $J^{(9)}$, et $J^{(10)}$.

En plus des pics observés sur le spectre 10.3, dont les raies satellites les plus proches du pic principal n'ont pu être mis en évidence et "fittées" correctement qu'en spectroscopie EPR bande X, on a pu observer à des fréquences supérieures à 60 GHz , un spectre d'amplitude beaucoup plus faible caractérisé par un gap d'énergie entre les états $|1, \pm 1\rangle$ et $|1, 0\rangle$ à $B = 0$. On attribue cette observation aux paires Co^{2+} couplées par une constante d'échange $J^{(3)} = -1,070 \text{ K}$. Pour préciser cette observation de très faible amplitude, on

décide cette fois d'établir un spectre d'aimantation par méthode MST.

2.3 Méthode MST

La figure 10.11 représente la mesure de la susceptibilité magnétique AC, notée dM/dB , en fonction du champ magnétique pour un monocristal $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ à $T = 50 \text{ mK}$ avec un champ magnétique appliqué tel que $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$. On observe trois pics de dM/dB à $B = 0,41 \text{ T}$, $B = 1,05 \text{ T}$, et $B = 2,07 \text{ T}$. Il est à noter qu'aucun autre signal n'a été observé jusqu'à $B = 6 \text{ T}$.

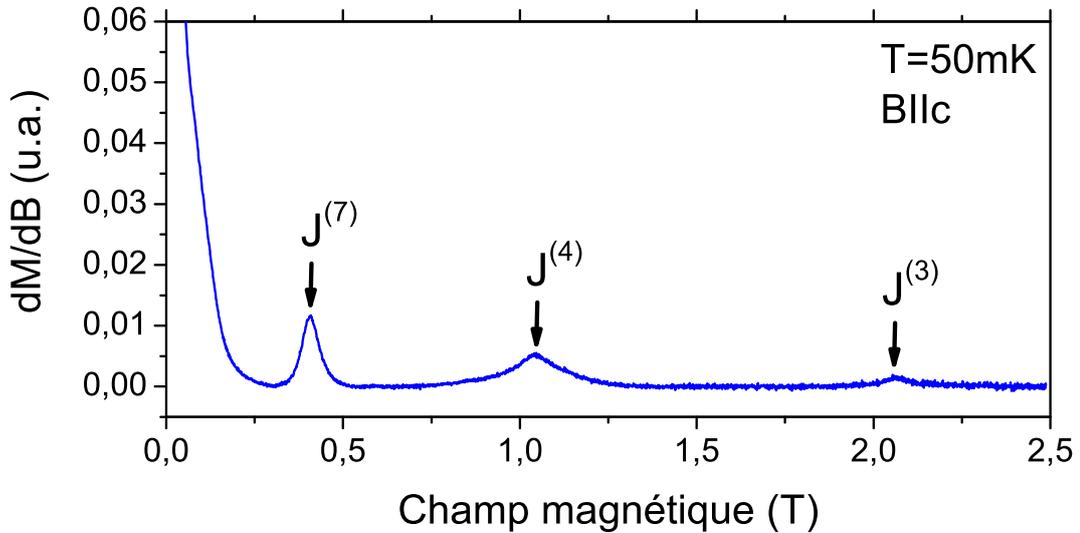


FIG. 10.11: Mesure de la susceptibilité magnétique AC en fonction du champ magnétique pour un monocristal $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ à $T = 50 \text{ mK}$ avec un champ magnétique appliqué tel que $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$.

Ces trois pics peuvent être interprétés comme le changement d'état fondamental d'une paire Co^{2+} (point noté B_c figure 10.4), celui-ci passant de l'état $|1, 0\rangle$ à $|1, -1\rangle$. En comparant la position de ces trois pics aux valeurs suivantes de B_c obtenues par spectroscopie EPR, $B_c(J^{(7)}) = 0,41 \text{ T}$, $B_c(J^{(4)}) = 1,05 \text{ T}$, et $B_c(J^{(3)}) = 1,91 \text{ T}$, on en déduit que les pics de susceptibilité AC correspondent au changement d'état fondamental des paires Co^{2+} couplées AFM, respectivement par $J^{(7)}$, $J^{(4)}$, et $J^{(3)}$. On confirme ainsi la valeur de $J^{(3)} = -1,070 \text{ K}$, et on établit son nombre de coordination $z_n(J^{(4)}) = 3z_n(J^{(3)})$.

2.4 Classification des constantes d'échange obtenues

Les différentes constantes d'échange pour des paires Co^{2+} dans le $\text{ZnO}:\text{Co}$ obtenues expérimentalement ainsi que leur nombre de coordination associé sont récapitulés table 10.1.

	Paramètre d'échange (K)	Nombre de coordination
$J^{(1)}$	-25,6 \pm 0,3	6
$J^{(2)}$	-8,5 \pm 0,4	6
$J^{(3)}$	-1,070 \pm 0,003	2
$J^{(4)}$	-0,382 \pm 0,002	6
$J^{(5)}$	+0,347 \pm 0,002	6
$J^{(6)}$	+0,168 \pm 0,002	12
$J^{(7)}$	-0,134 \pm 0,002	6
$J^{(8)}$	-0,040 \pm 0,001	6
$J^{(9)}$	+0,027 \pm 0,001	12
$ J^{(10)} $	0,013 \pm 0,001	12

TAB. 10.1: Ensemble des constantes d'échange obtenues expérimentalement pour des paires Co^{2+} dans le $\text{ZnO}:\text{Co}$, ainsi que leur nombre de coordination associé.

On peut établir une classification des paires en fonction de leur distance. On a ainsi la constante d'échange des premiers voisins NN traitée partie I et II, puis vient les seconds voisins 2NN, les troisièmes 3NN,... Pour la structure W le nombre de coordination de chaque classe d'échange est connu, voir tableau 10.2, et figure 10.12.

voisins	distance	z_n	échange
NN	a	$6^{in}, 6^{out}$	J_1^{in}, J_1^{out}
2NN	$a\sqrt{2}$	6	J_2
3NN	$a\sqrt{8/3}$	2	J_3'
4NN	$a\sqrt{3}$	$6^{in}, 12^{out}$	J_3^{in}, J_3^{out}
5NN	$a\sqrt{11/3}$	6	J_4'

TAB. 10.2: Classification des constantes d'échange d'une paire en fonction de la distance séparant les ions magnétiques pour une structure W idéale.

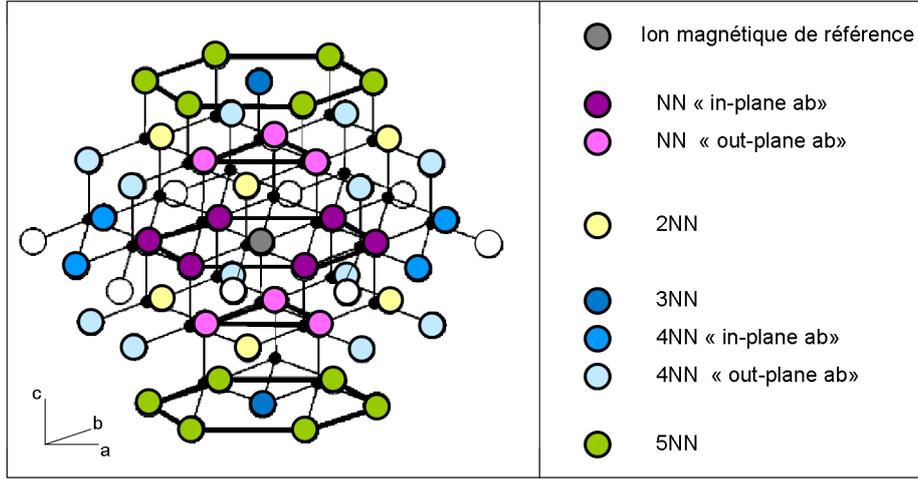


FIG. 10.12: Représentation de la structure W idéale. Les petites sphères noires correspondent aux anions et les grandes sphères blanches ou colorées aux cations ou aux ions magnétiques de dopage dans le cas d'un DMS.

En comparant le tableau 10.1 et 10.2, on peut en déduire certaines affirmations. Il apparaît en effet que $J^{(3)} = -1,070 K$ correspond à la constante d'échange 3NN notée J'_3 , puisque parmi les sept plus grandes constantes d'échange seule celle-ci présente un nombre de coordination $z_n = 2$. De la même manière, on établit que $J^{(6)} = 0,168 K$ correspond à la constante d'échange 4NN notée J_3^{out} , car parmi les sept plus grandes constantes d'échange seule celle-ci présente un nombre de coordination $z_n = 12$. De plus dans les parties I et II, il a été établi que $J^{(1)} = -25,6 K$ et $J^{(2)} = -8,5 K$ correspondent respectivement aux constantes d'échange NN, notées J_1^{in} et J_1^{out} .

Pour les constantes d'échange $J^{(4)}$, $J^{(5)}$ et $J^{(7)}$ leur nombre de coordination étant le même $z_n = 6$, seule des hypothèses sur leur classification pouvant être soumises à discussion sont données ici. Nous attribuons ainsi $J^{(4)}$ à J_2 , $J^{(5)}$ à J_3^{in} et $J^{(7)}$ à J'_4 . La classification en particulier de $J^{(5)}$ est motivée par l'hypothèse que $J_1^{in}/J_1^{out} = J_3^{in}/J_3^{out}$, or $J^{(1)}/J^{(2)} \simeq J^{(5)}/J^{(6)} \simeq 3$. Si $J^{(5)}$ est classifié comme correspondant à J_3^{in} , il apparaît alors plus probable que $J^{(4)}$ corresponde à J_2 et $J^{(7)}$ à J'_4 .

2.5 Conclusion

L'utilisation concomitante de la spectroscopie EPR-HF, de la spectroscopie EPR bande X et enfin des mesures de susceptibilité magnétique AC avec l'utilisation de la méthode MST, nous a permis de mettre en évidence huit constantes d'échange DN. En additionnant les deux constantes d'échange NN mises en évidence par INS, nous avons donc finalement obtenu les dix plus grandes constantes d'échange $J^{(n)}$ ainsi que leur nombre de coordination associé z_n par comparaison relative des intégrales des différents pics observés. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau 10.1.

Par ailleurs, en plus d'avoir établi pour la première fois à notre connaissance les dix plus grandes constantes d'échange $J^{(n)}$ dans le ZnO:Co, nous avons pu les classer en partie. Ainsi, en plus d'avoir établi partie I et II la correspondance entre $J^{(1)}$, $J^{(2)}$ et respectivement les échanges NN J_1^{in} , et J_1^{out} , nous avons ici mis en évidence que $J^{(3)}$ correspondait au 3NN J'_3 et $J^{(6)}$ au 4NN J_4^{out} .

L'importante observation faite ici sur l'ensemble des constantes d'échange établies dans le ZnO:Co, concerne leur changement de signe. Sur la série des dix paramètres d'échange certains sont positifs, ou FM, d'autres négatifs, ou AFM. Cette oscillation du signe de l'échange, bien connue dans les métaux, n'avait pour lors jamais été observée dans un isolant magnétique.

La mise en évidence de constantes d'échange DN positifs, i.e. de nature FM, nous indique qu'un mécanisme FM est à l'œuvre dans l'interaction d'échange et que le superéchange seul ne peut pas suffire à expliquer les mesures expérimentales établies.

Par ailleurs pour confirmer notre analyse et établir au mieux un modèle d'échange pour les DN prenant en compte un mécanisme FM, il serait des plus intéressants d'analyser et de confronter des données expérimentales complémentaires portant sur des études magnétiques et magnéto-optiques qui nécessitent pour leur interprétation le modèle du superéchange.

Chapitre 11

Conclusion générale

1 Bilan des travaux présentés

Les travaux originaux présentés ici sur les intégrales d'échange dans le ZnO:Co comportent deux volets, l'un théorique, et l'autre expérimental.

Sur le plan théorique, afin de mettre en évidence les valeurs quantitatives des constantes d'échange NN dans le ZnO:Co, il a été développé un modèle basé sur le superéchange d'Anderson dans l'ensemble de la série des DMS II-VI dopés Mn et Co. Ce modèle, contrairement à celui développé précédemment entre autres par Larson, permet de traiter de l'ensemble des dopants TMI, et établit une constante d'échange J_{NN} ne dépendant que des trois paramètres U , Δ , et $(pd\sigma)$ accessibles par spectroscopie PE.

Ce modèle de superéchange, nous permet ainsi de mettre en évidence, pour la série II-VI dopée Mn, le très bon accord quantitatif existant entre J_{NN} théorique et expérimental. En particulier l'anisotropie spatiale calculé, $J_1^{in} \neq J_1^{out}$ dans la structure W, correspond bien aux valeurs expérimentales, et est expliquée par la présence d'un chemin sous forme de boucle présent uniquement pour la paire *out-plane*.

En ce qui concerne la série II-VI dopée Co, si notre modèle donne des valeurs de J_1^{in} en bon accord quantitatif avec l'expérience, en revanche l'anisotropie spatiale mesurée pour les structures W, comme le ZnO:Co, n'est pas entièrement expliquée par le calcul du superéchange. Pour obtenir un accord quantitatif sur l'anisotropie spatiale du ZnO:Co, il faudrait prendre en compte un mécanisme additionnel FM donnant une contribution dans le calcul de J_1^{out} de l'ordre de 20 % de $|J_1^{in}|$.

Sur le plan expérimental, afin de mettre en évidence le plus grand nombre de constantes d'échange dans le ZnO:Co, la méthode originale choisie ici a été de réaliser de façon concomitante des expériences sur des dispositifs divers fonctionnant dans des gammes d'énergies très différentes afin de couvrir le spectre le plus large possible en énergie. Ainsi, la spectroscopie INS a permis d'établir les deux plus grandes constantes d'échange $J^{(1)}$ et $J^{(2)}$, puis la combinaison de la spectroscopie EPR-HF, EPR bande X, et des mesures de susceptibilité AC par méthode MST, nous ont permis d'établir huit constantes d'échange supplémentaires.

En spectroscopie INS pour établir avec certitude $J^{(1)}$ et $J^{(2)}$, il nous a fallu réaliser une étude systématique des structures en double pic associées aux paires Co^{2+} , afin de s'assurer qu'il ne s'agissait pas notamment d'excitations dues aux phonons. Pour ce faire, nous avons établi des spectres pour chaque double structure à Q fixé pour différents T , puis à T fixée pour différents Q . Une fois ces données recueillies, les amplitudes des pics ainsi obtenues ont été comparées à celles attendues par le modèle phénoménologique associé, la bonne correspondance nous a ainsi permis d'établir avec certitude l'origine de ces pics et d'en déduire les valeurs de $J^{(1)} = -25,6 \pm 0,3 \text{ K}$ et $J^{(2)} = -8,5 \pm 0,4 \text{ K}$. Par ailleurs, ces valeurs peuvent être attribuées respectivement à J_1^{in} et J_1^{out} . Une telle observation n'avait jamais été établie dans le ZnO:Co. En particulier, ce type de structure en double pic, dû à une forte anisotropie axiale, n'avait jamais été observé ($D = 2,76 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ pour le ZnO:Co).

Pour les huit constantes d'échange supplémentaires, une seule technique n'a pas suffi à établir leur valeur, les informations complémentaires de la spectroscopie EPR-HF, EPR bande X et de la mesure de la susceptibilité AC par méthode MST ont été, en effet, nécessaires. Nous avons ainsi pu établir, $J^{(3)} = -1,070 \pm 0,003 \text{ K}$ principalement grâce à la méthode MST, $J^{(4)} = -0,382 \pm 0,002 \text{ K}$, et $J^{(5)} = 0,347 \pm 0,002 \text{ K}$ principalement par EPR-HF, $J^{(6)} = 0,168 \pm 0,002 \text{ K}$, et $J^{(7)} = -0,134 \pm 0,002 \text{ K}$ principalement par EPR bande X, et finalement $J^{(8)} = -0,040 \pm 0,001 \text{ K}$, $J^{(9)} = -0,027 \pm 0,001 \text{ K}$, et $|J^{(10)}| = 0,013 \pm 0,001 \text{ K}$ exclusivement par EPR bande X. De plus, grâce au calcul de l'intégrale des différents pics observés, on a pu mettre en évidence le nombre de coordination z_n propre à chaque constante d'échange, et ainsi leur donner une classification. Il apparaît ainsi de façon certaine que $J^{(3)}$ correspond à la constante d'échange des paires 3NN, et $J^{(6)}$ à celle des paires 4NN *out-plane*.

Une remarque très importante à souligner ici est la présence dans les dix constantes d'échange d'une oscillation du signe de ces valeurs correspondant à un couplage, tantôt AFM, tantôt FM. Cette oscillation du signe de l'échange n'avait jusqu'alors jamais été mis en évidence dans un isolant magnétique. On comprend ainsi l'importance de l'utilisation d'une méthode autre que la MST pour établir les constantes d'échange DN, cette dernière ne pouvant mesurer que des constantes d'échange AFM.

L'observation de constantes d'échange FM, grâce aux mesures réalisées en EPR, remet en question l'idée d'un modèle théorique de calcul de l'échange ne prenant en compte que le mécanisme du superéchange. On peut, en effet, constater, ici encore, qu'un mécanisme additionnel de nature FM existe et doit être pris en considération dans le calcul des constantes d'échange DN.

Nous allons, à présent, développer brièvement les perspectives qui s'offrent à nous, en deux volets, l'un théorique, et l'autre expérimental.

2 Perspectives théoriques

Les perspectives théoriques visent essentiellement à améliorer et à compléter notre modèle de calcul des constantes d'échange. Pour cela plusieurs pistes s'offrent à nous. Nous décidons ici de discuter, en particulier, trois d'entre elles.

La première perspective d'amélioration de notre modèle, qui découle directement des conclusions précédentes, concerne l'ajout d'un mécanisme additionnel FM. Le candidat le plus probable serait, sans doute, l'échange direct FM $p-d$, souvent noté K_{pd} , qui a déjà été l'objet d'un grand nombre de discussions, notamment dans la physique des cuprates [273]. Il a été montré, entre autres, qu'il s'agit d'un processus hybride dans lequel le saut virtuel est combiné avec un échange direct traditionnel $p-d$, ce qui a pour conséquence d'amener une contribution FM additionnelle à la constante d'échange $d-d$ de l'ordre de $J^{FM} \sim K_{pd}(t_{pd}^2/\Delta^2)$ qui peut atteindre jusqu'à 50 % de la contribution AFM totale du superéchange. Or, il a été établi précédemment, dans le cas du ZnO:Co, que pour que la valeur calculée J_1^{out} reproduisent bien la valeur expérimentale, il faudrait lui rajouter ~ 20 % de $|J_1^{in}|$. Le mécanisme K_{pd} pourrait donc bien être le mécanisme manquant, et sa prise en compte pourrait permettre de rétablir l'accord entre la valeur de J_1^{out} calculée et

attendue.

Une autre piste à explorer, afin de compléter notre modèle, serait de prendre en compte le terme de Dzyaloshinski-Moryia, $\mathbf{D}_{DM} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$. S'il existe un travail relativement important réalisé sur ce sujet par Larson et Ehrenreich [274], cette unique étude reste insuffisante. L'ajout dans notre modèle du terme de Dzyaloshinski-Moryia est, par ailleurs, motivé par le travail réalisé dans l'Annexe C sections 2 et 3, où il est mis en évidence que la prise en compte du terme de Dzyaloshinski-Moryia permettrait d'expliquer la distance séparant les deux pics associés respectivement aux transitions énergétiques des paires Co^{2+} couplées par $J^{(1)}$, et par $J^{(2)}$.

Enfin un dernier point particulièrement ambitieux, nous a été directement suggéré par Hideo Aoki, professeur à l'université de Tokyo, avec qui durant ma recherche de postdoc j'ai eu le privilège de m'entretenir. Des travaux expérimentaux récents ont mis au point un nouveau DMS, le $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$, présentant des propriétés extrêmement intéressantes [275]. Ce composé a, en effet, une température de Curie $T_C = 180 \text{ K}$, comparable à la plus haute valeur de T_C jamais obtenue pour un DMS, dans le cas du GaAs:Mn (170 K). Ce ferromagnétique $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ présente, de plus, la même structure cristalline que celle du semi-conducteur BaZn_2As_2 , du cristal AFM BaMn_2As_2 , et du supraconducteur $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, ce qui fait d'eux des composés extrêmement prometteurs dans le développement de dispositifs futurs multifonctions. Il serait donc des plus intéressants, de partir d'un modèle basé sur l'hybridation $p - d$, comme cela a été fait pour les DMS II-VI, et d'étudier par ce biais le magnétisme et la supraconductivité des matériaux cités.

3 Perspectives expérimentales

En ce qui concerne les perspectives expérimentales, trois points vont également être discutés, ici. Le premier point concerne, en écho à une des perspectives théoriques présentée ci-dessus, la mesure de la constante de Dzyaloshinski-Moryia D_{DM} dans le $\text{ZnO}:\text{Co}$. Cette perspective reste très ambitieuse, car même dans les cuprates où, au contraire des DMS, beaucoup de travaux existent sur ce sujet, aucune mesure claire de la constante de Dzyaloshinski-Moriya n'a pu être établie. Notre volonté de mesurer une telle constante dans le $\text{Zn}:\text{Co}$ est motivée par une observation fine faite sur le spectre INS 7.1, présent dans nos travaux originaux partie II. En effet, sur ce spectre deux structures en double

pic sont présentes, or *a priori* la distance séparant les deux raies constituant le double pic devrait être strictement égale pour les deux structures, ce qui n'est pas le cas. Pour expliquer cette anomalie une des hypothèses serait précisément la présence du terme de Dzyaloshinski-Moryia (voir Annexe C sections 2 et 3). Pour aller plus loin et essayer de quantifier cette constante D_{DM} de Dzyaloshinski-Moryia, une des possibilités serait d'effectuer une mesure d'aimantation à très fort champ magnétique. Nous avons à ce titre fait une première série de mesures au laboratoire de champ magnétique intense de Dresden en Allemagne, et avons déposé un second *proposal* pour effectuer des mesures complémentaires au laboratoire de champ magnétique intense de Nimègue au Pays-bas.

Le second point que nous voudrions discuter ici est un point très important concernant les applications dans la spintronique du ZnO:Co. En effet, aujourd'hui la mise en évidence du comportement paramagnétique d'un tel matériau, et de ses échanges premiers voisins antiferromagnétiques rendent ce composé de moins en moins intéressant du point de vue industriel. Le principal défi, pour redonner un intérêt, autre que celui de la compréhension fondamentale de la physique de ce matériau, serait d'arriver à le doper fortement p. Cependant le *gap* du ZnO ($E_g \sim 3,3 \text{ eV}$), et son dopage naturel de type n ($n \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) rend cette tâche extrêmement difficile. À l'heure actuelle, le meilleur dopage réalisé permettrait tout juste de compenser le dopage n. D'ailleurs chaque année, des conférences consacrées exclusivement à ce sujet ont lieu.

Face à la difficulté de réaliser du ZnO fortement dopé p, certaines équipes tentent des solutions alternatives. Une des plus intéressantes a été tout récemment réalisée par l'équipe d'Ohno [276]. Celui-ci présente la possibilité d'avoir du ZnO:Co FM au dessus de la température ambiante lorsque le ZnO est dopé à plus de 20 % de Co. Ce phénomène serait dû, toujours d'après cet article, à l'hydrogène piégé dans l'échantillon. Il serait donc intéressant de travailler également dans ce sens, afin de confirmer ou d'infirmer une telle analyse.

Annexe A

Calcul détaillé de J_{dd} au quatrième ordre

Le calcul analytique de J_{dd} , noté simplement J ici, part de l'expression suivante:

$$J = -\frac{1}{2\sqrt{S_1 S_2}} \langle f | \hat{H} | i \rangle$$

et plus précisément du calcul de $\langle f | \hat{H} | i \rangle$.

L'hamiltonien du système se met sous la forme $H = H_0 + T_{pd}$, T_{pd} étant un terme perturbatif. Le calcul de $\langle f | \hat{H} | i \rangle$ est alors obtenu par théorie perturbative au quatrième ordre:

$$J = -\frac{1}{2\sqrt{S_1 S_2}} \sum_{I_1, I_2, I_3 \in CTE} \frac{\langle f | T_{pd} | I_1 \rangle \langle I_1 | T_{pd} | I_2 \rangle \langle I_2 | T_{pd} | I_3 \rangle \langle I_3 | T_{pd} | i \rangle}{(E_0 - E_{I_1})(E_0 - E_{I_2})(E_0 - E_{I_3})} \quad (\text{A.1})$$

où $I_i \in CTE$, avec CTE signifiant *Charge Transfer Excitation*, ce qui indique que les états intermédiaires pris en compte sont des états excités dus à un transfert de charge.

Nous allons à présent calculer (A.1). Pour simplifier nos calculs, on se place en convention trou. On rappelle que dans une base de fonctions réelles, la transformation trou-électron se traduit par $a_{m,-s}^+ \equiv c_{m,s}$, où $a_{m,-s}^+$ est l'opérateur création d'un électron d'orbitale m et de spin $-s$, et $c_{m,s}$ l'opérateur destruction d'un trou d'orbitale m et de spin s . Par ailleurs, on s'intéresse ici uniquement aux TMI de nombre de trous $N \leq 5$. On note que Mn^{2+} avec $N = 5$, et Co^{2+} avec $N = 3$ sont bien pris en compte dans notre étude. De plus, le ligand pris en considération dans notre modèle est, à l'état initial, entièrement

rempli par des électrons, comme c'est le cas pour les DMS II-VI, dont il est question dans la thèse.

On introduit l'état fondamental $|G\rangle \equiv |S_1, S_2\rangle$. On a alors:

$$|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S_2}} \hat{S}_2^- |G\rangle \text{ et } |f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S_1}} \hat{S}_1^- |G\rangle \quad (\text{A.2})$$

À partir de l'état initial $|i\rangle$, quatre sauts se succèdent, amenant le système jusqu'à un état final $|f\rangle$. Cet état final, par rapport à l'état initial, présente alors un échange de deux particules entre les TMI considérés. Ces étapes successives sont représentées, de façon schématique, figure A.1, dans le cas d'un système constitué de deux TMI $3d^1$ et d'un ligand $2p^0$, en convention trou.

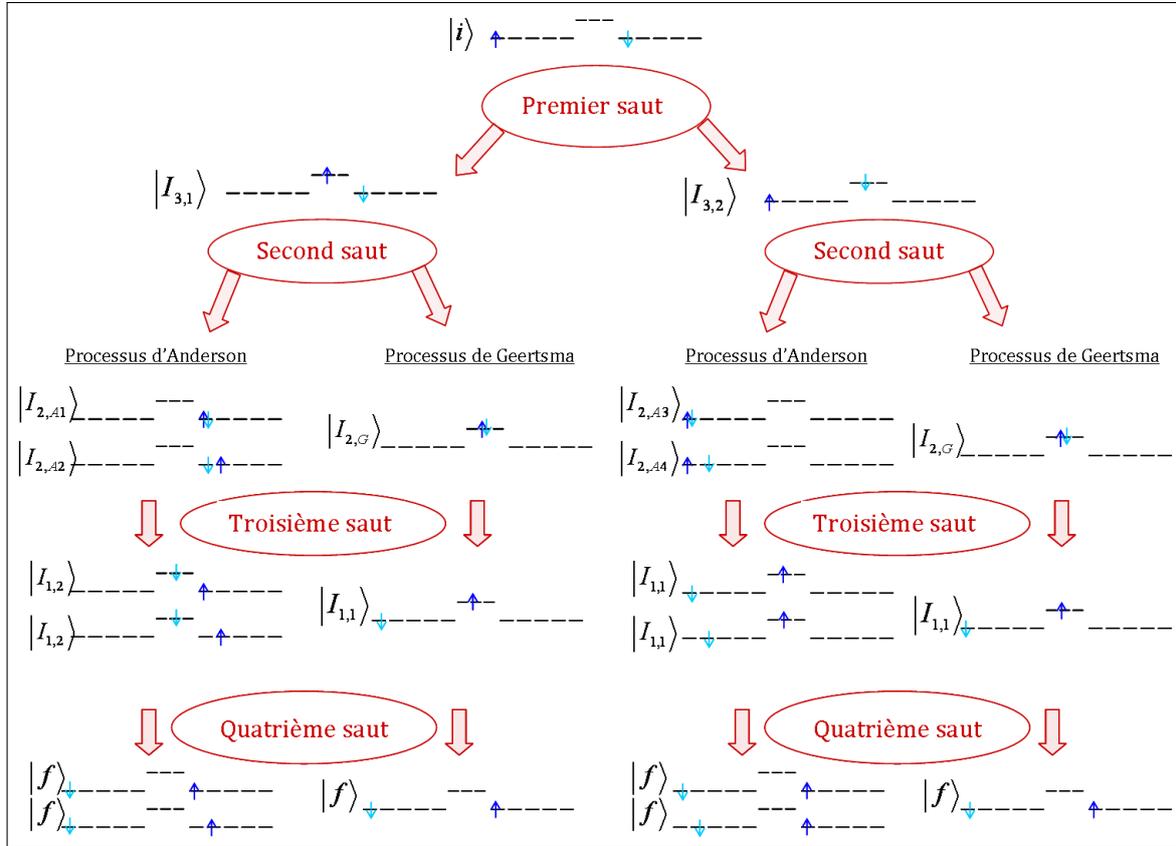


FIG. A.1: Étapes successives amenant le système constitué de deux TMI $3d^1$ et d'un ligand $2p^0$, en convention trou, d'un état initial à un état final. Dans le cas où les deux TMI sont identiques $|I_{2,A1}\rangle = |I_{2,A3}\rangle$ et $|I_{2,A2}\rangle = |I_{2,A4}\rangle$.

1 Le premier saut

La première action de l'opérateur

$$\hat{T}_{pd} = \sum_{n,m,\alpha,\beta,s} t_{\alpha m \beta n} (d_{\alpha m s}^\dagger p_{\beta n s} + p_{\beta n s}^\dagger d_{\alpha m s})$$

sur l'état initial conduit à un transfert de trou entre un TMI et un ligand.

Pour le premier saut deux possibilités existent, soit un trou de projection de spin *up* peut sauter du premier TMI vers le ligand ($d^n p^0 d^n \rightarrow d^{n-1} p^1 d^n$), soit un trou de projection de spin *down* peut sauter du second TMI vers le ligand ($d^n p^0 d^n \rightarrow d^n p^1 d^{n-1}$).

Ainsi, les états intermédiaires $|I_3\rangle$, après le premier saut, sont de deux types (voir figure A.1)

$$|I_{3,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S_2}} p_{\beta, n_1 \uparrow}^\dagger d_{1m_1 \uparrow} \hat{S}_2^- |G\rangle \quad (\text{A.3})$$

$$\text{ou } |I_{3,2}\rangle = p_{\beta, n_1 \downarrow}^\dagger d_{2m_1 \uparrow} |G\rangle \quad (\text{A.4})$$

On peut écrire alors

$$\sum_{I_3 \in \text{CTE}} \frac{|I_3\rangle \langle I_3 | \hat{T}_{pd} \hat{S}_2^- |G\rangle}{(E_0 - E_{I_3})} \equiv |G_3\rangle = |G_{31}\rangle + |G_{32}\rangle \quad (\text{A.5})$$

$$(\text{A.6})$$

avec

$$|G_{3,1}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2S_2}} \sum_{n_1, m_1, \beta} \frac{t_{1, m_1, \beta, n_1}}{\Delta_{1\beta n_1}} p_{\beta, n_1 \uparrow}^\dagger d_{1m_1 \uparrow} \hat{S}_2^- |G\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$|G_{3,2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2S_2}} \sum_{n_1, m_1, \beta} \frac{t_{2, m_1, \beta, n_1}}{\Delta_{2\beta n_1}} p_{\beta, n_1 \downarrow}^\dagger d_{2m_1 \uparrow} |G\rangle \quad (\text{A.8})$$

et

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha\beta n} &\equiv \epsilon_{p\beta n} + E(S_\alpha - 1/2, N_\alpha - 1) - E(S_\alpha, N_\alpha) \\ &= \epsilon_{p\beta n} - \epsilon_{d\alpha} - (U_{d\alpha} - 3J_{Hd\alpha})(N_\alpha - 1) \\ &= \Delta_\alpha + \delta_{\beta n} + J_{Hd\alpha} \frac{7}{9} (N_\alpha - 1) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

2 Le second saut

Nous allons à présent déterminer les états intermédiaires $|I_2\rangle$, après le second saut. Ces états sont de deux types. Le premier correspond à deux trous sur le ligand p , $d^{n-1}p^1d^n \rightarrow d^{n-1}p^2d^{n-1}$, c'est le processus dit de Geertsma [142, 143] (voir figure A.1). Le second correspond au transfert du trou du ligand p sur le second TMI, $d^{n-1}p^1d^n \rightarrow d^{n-1}p^0d^{n+1}$, c'est le processus dit d'Anderson [68] (voir figure A.1).

Comme nous allons le voir à présent par le calcul, le processus d'Anderson donne à la fois des contributions FM et AFM.

2.1 Le processus d'Anderson

On commence par considérer le cas $\hat{T}_{pd}|I_{3,1}\rangle$, qui donne des fonctions de la forme $d_{1m_1\uparrow}d_{2m_3\uparrow}^\dagger\hat{S}_2^-|G\rangle$. Or ces fonctions ne sont pas des fonctions propres de \hat{H}_0 dans le cas général. Nous introduisons alors deux fonctions auxiliaires,

$$|I_{2,A1}\rangle \equiv d_{2m_3\downarrow}^\dagger\hat{n}_{2m_3\uparrow}|G\rangle \quad (\text{A.10})$$

et

$$|I_{2,A2}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2S_2}}d_{2m_3\uparrow}^\dagger\hat{S}_2^-(1-\hat{n}_{2m_3\uparrow})|G\rangle \quad (\text{A.11})$$

qui correspondent respectivement au cas où le trou additionnel sur le TMI se met sur une orbitale m_3 occupée ou vide (voir figure A.1). On note que

$$\langle I_{2,A1}|I_{2,A1}\rangle = b_{01}^2 = \langle G|\hat{n}_{2m_3\uparrow}|G\rangle \equiv n_{2m_3\uparrow} \quad (\text{A.12})$$

et

$$\langle I_{2,A2}|I_{2,A2}\rangle = b_{02}^2 = 1 - n_{2m_3\uparrow} \quad (\text{A.13})$$

L'état $|I_{2,A1}\rangle$ du processus d'Anderson

Après calculs on obtient

$$\begin{aligned} \hat{W} |I_{2,A1}\rangle &= E_0 |I_{2,A1}\rangle + \left(U_{d2} - \frac{5J_{Hd2}}{2} \right) N_2 |I_{2,A1}\rangle \\ &\quad - J_{Hd2} \left[d_{2m_3\downarrow}^\dagger \hat{S}_2^z + d_{2m_3\uparrow}^\dagger \hat{S}_2^- + d_{2m_3\uparrow} \hat{P}^\dagger - d_{2m_3\downarrow}^\dagger \right] \hat{S}_2^- \hat{n}_{2m_3\uparrow} |G\rangle \\ &= [E_0 + (U_{d2} - 2J_{Hd2}) N_2 + 2J_{Hd2}] |I_{2,A1}\rangle + J_{Hd2} \sqrt{5 - N_2} |i_{2,A1}\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$|i_{2,A1}\rangle \equiv -\frac{1}{\sqrt{5 - N_2}} d_{2m_3\uparrow} \hat{P}^\dagger \hat{n}_{2m_3\uparrow} |G\rangle \quad (\text{A.15})$$

avec $\hat{P}^\dagger \equiv \sum_m d_{m,\uparrow}^\dagger d_{m,\downarrow}^\dagger$.

On en déduit donc que $\hat{W} |I_{2,A1}\rangle$ est couplé par l'interaction de Hund avec un autre état que $|I_{2,A1}\rangle$ quand $N_2 < 5$. Si $N=5$ par contre, comme c'est le cas pour Mn^{2+} , seul le terme dépendant de l'état $|I_{2,A1}\rangle$ subsiste. On remarque que

$$\langle i_{2,A1} | i_{2,A1} \rangle = \frac{\langle G | \hat{P} \hat{n}_{2m_3\uparrow} \hat{P}^\dagger | G \rangle}{5 - N_2} = n_{2m_3\uparrow} \quad (\text{A.16})$$

et

$$\langle I_{2,A1} | i_{2,A1} \rangle = 0 \quad (\text{A.17})$$

On note la projection de la fonction (A.14) sur $|I_{2,A1}\rangle$ de la façon suivante:

$$\begin{aligned} a_{01} &\equiv \frac{1}{b_{01}^2} \langle I_{2,A1} | \hat{W} | I_{2,A1} \rangle \\ &= E_0 + (U_{d2} - 2J_{Hd2}) N_2 + 2J_{Hd2} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

avec

$$E_0 = \langle G | \hat{W} | G \rangle = \sum_{\alpha} (U_{d\alpha} - 3J_{Hd\alpha}) \frac{N_{\alpha} (N_{\alpha} - 1)}{2} \quad (\text{A.19})$$

On calcule alors l'action de l'hamiltonien de Coulomb sur $|i_{2,A1}\rangle$

$$\begin{aligned} \hat{W} |i_{2,A1}\rangle &= -\frac{n_{2m_3\uparrow}}{\sqrt{5 - N_2}} \left\{ d_{2m_3\uparrow} \hat{P}^\dagger \hat{W} \right\} \\ &\quad + \left[\hat{W}, d_{2m_3\uparrow} \right] \hat{P}^\dagger + d_{2m_3\uparrow} \left[\hat{W}, \hat{P}^\dagger \right] |G\rangle \\ &= \{ E_0 + U_{d2} N_2 - 3J_{Hd2} (N_2 - 2) \} |i_{2,A1}\rangle + J_{Hd2} \sqrt{5 - N_2} |I_{2,A1}\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Ainsi, dans le sous-espace défini par $|i_{2,A1}\rangle$ et $|I_{2,A1}\rangle$, quand $n_{2m_3\uparrow} = 1$, l'hamiltonien de Coulomb prend la forme suivante,

$$W = \begin{pmatrix} a_{01} & b_{11} \\ b_{11} & a_{11} \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

où

$$a_{11} = E_0 + U_{d2}N_2 - 3J_{Hd2}(N_2 - 2), \quad (\text{A.22})$$

$$b_{11} = J_{Hd2}\sqrt{5 - N_2} \quad (\text{A.23})$$

Les valeurs propres de la matrice (A.21) sont alors

$$W_{1\nu} = \epsilon_1 + \nu R_1, \quad \nu = \pm 1 \quad (\text{A.24})$$

$$\epsilon_1 \equiv \frac{a_{01} + a_{11}}{2}, \quad R_1 \equiv \sqrt{\frac{D_1^2}{4} + b_{11}^2} \quad (\text{A.25})$$

$$D_1 \equiv a_{01} - a_{11} = J_{Hd2}(N_2 - 4) \quad (\text{A.26})$$

En substituant les valeurs de a_{0n} , et b_{11} on obtient

$$D_1 = J_{Hd2}(N_2 - 4) \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{J_{Hd2}}{2} \sqrt{(N_2 - 4)^2 + (5 - N_2)} \\ &= \frac{J_{Hd2}}{2} (6 - N_2) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Les vecteurs propres, quant à eux, sont donnés par

$$|\psi_{1\nu}\rangle = u_{1\nu} |I_{2,A1}\rangle + v_{1\nu} |i_{2,A1}\rangle \quad (\text{A.29})$$

$$= \left(u_{1\nu} d_{2m_3\downarrow}^\dagger - \frac{v_{1\nu}}{\sqrt{5 - N_2}} d_{2m_3\uparrow} \hat{P}^\dagger \right) \hat{n}_{2m_3\uparrow} |G\rangle \quad (\text{A.30})$$

avec

$$u_{1\nu} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{\nu D_1}{2R_1}}, \quad v_{1\nu} = \frac{\nu}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{\nu D_1}{2R_1}} \quad (\text{A.31})$$

et $\nu = \pm 1$.

L'état $|I_{2,A2}\rangle$ du processus d'Anderson

De la même manière que précédemment, après calculs on obtient

$$\begin{aligned} \hat{W} |I_{2,A2}\rangle &= E_0 |I_{2,A2}\rangle + \left(U_d - \frac{5J_{Hd2}}{2} \right) N_2 |I_{2,A2}\rangle \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2S_2}} J_{Hd2} \left[d_{2m_3\uparrow}^\dagger \hat{S}_2^z + d_{2m_3\downarrow}^\dagger \hat{S}_2^+ - d_{2m_3\downarrow} \hat{P}^\dagger - d_{2m_3\uparrow}^\dagger \right] \hat{S}_2^- (1 - \hat{n}_{2m_3\uparrow}) |G\rangle \\ &= [E_0 + U_{d2} N_2 - J_{Hd2} (3N_2 - 1)] |I_{2,A2}\rangle + J_{Hd2} \sqrt{N_2} |i_{2,A2}\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

$$|i_{2,A2}\rangle \equiv -d_{2m_3\downarrow}^\dagger (1 - \hat{n}_{2m_3\uparrow}) |G\rangle \quad (\text{A.33})$$

De la même manière que précédemment, $\hat{W} |I_{2,A2}\rangle$ est couplé par l'interaction de Hund à $|i_{2,A2}\rangle$ quand $N < 5$. On remarque que

$$\langle i_{2,A2} | i_{2,A2} \rangle = 1 - n_{2m_3\uparrow} \quad \text{et} \quad \langle I_{2,A2} | i_{2,A2} \rangle = 0 \quad (\text{A.34})$$

La projection de la fonction (A.32) sur $|I_{2,A2}\rangle$ est notée

$$\begin{aligned} a_{02} &\equiv \langle I_{2,A2} | \hat{W} |I_{2,A2}\rangle / \langle I_{2,A2} | I_{2,A2} \rangle \\ &= E_0 + U_{d2} N_2 - J_{Hd2} (3N_2 - 1) \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

A présent, on peut calculer $\hat{W} |i_{2,A2}\rangle = [E_0 + (U_d - 2J_{Hd2}) N_2] |i_{2,A2}\rangle + J_{Hd2} \sqrt{N_2} |I_{2,A2}\rangle$ et voir que $|I_{2,A2}\rangle$ et $|i_{2,A2}\rangle$ forment un sous-espace invariant de \hat{W} . Ainsi finalement on a

$$\begin{aligned} a_{12} &= \langle i_{2,A2} | \hat{W} |i_{2,A2}\rangle / \langle i_{2,A2} | i_{2,A2} \rangle \\ &= E_0 + (U_d - 2J_{Hd2}) N_2 \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

$$b_{12} = J_{Hd2} \sqrt{N_2} \quad (\text{A.37})$$

La matrice W a la même forme que (A.21). Les valeurs propres et les vecteurs propres auront également des formes analogues à (A.24) et (A.29) respectivement. Les valeurs propres s'écrivent donc

$$W_{2\nu} = \epsilon_2 + \nu R_2, \quad \nu = \pm 1 \quad (\text{A.38})$$

$$\epsilon_2 \equiv \frac{a_{02} + a_{12}}{2}, \quad R_1 \equiv \sqrt{\frac{D_2^2}{4} + b_{12}^2} = \frac{J_{Hd2}}{2} (N_2 + 1) \quad (\text{A.39})$$

$$D_2 \equiv a_{02} - a_{12} = -J_{Hd2} (N_2 - 1) \quad (\text{A.40})$$

Les vecteurs propres, quant à eux, s'écrivent

$$\begin{aligned} |\psi_{2\nu}\rangle &= u_{2\nu} |I_{2,A2}\rangle + v_{2\nu} |i_{2,A2}\rangle \\ &= \left(\frac{u_{2\nu}}{\sqrt{N_2}} d_{2m_3\uparrow}^\dagger \hat{S}_2^- - v_{2\nu} d_{2m_3\downarrow}^\dagger \right) (1 - \hat{n}_{2m_3\uparrow}) |G\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

où $u_{2\nu}$, et $v_{2\nu}$ ont une forme similaire à (A.31) avec les changements d'indices adéquats.

L'état $|I_{2,A3}\rangle$ et $|I_{2,A4}\rangle$ du processus d'Anderson

L'action de \hat{T}_{pd} sur $|I_{3,2}\rangle$ génère des fonctions de la forme

$$d_{2m_1\uparrow} d_{1m_3\downarrow}^\dagger |G\rangle = d_{2m_1\uparrow} d_{1m_3\downarrow}^\dagger (\hat{n}_{1m_3\uparrow} + 1 - \hat{n}_{1m_3\uparrow}) |G\rangle$$

En analogie avec les cas précédemment traités on introduit

$$|\tilde{I}_{2,A1}\rangle \equiv d_{1m_3\downarrow}^\dagger \hat{n}_{1m_3\uparrow} |G\rangle \quad (\text{A.42})$$

$$|\tilde{I}_{2,A2}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N_1}} d_{1m_3\uparrow}^\dagger \hat{S}_1^- (1 - \hat{n}_{1m_3\uparrow}) |G\rangle \quad (\text{A.43})$$

$$|\tilde{i}_{2,A1}\rangle \equiv -\frac{1}{\sqrt{5 - N_1}} d_{1m_3\uparrow}^\dagger \hat{P}^\dagger \hat{n}_{1m_3\uparrow} |G\rangle \quad (\text{A.44})$$

$$|\tilde{i}_{2,A2}\rangle \equiv -d_{1m_3\downarrow}^\dagger (1 - \hat{n}_{1m_3\uparrow}) |G\rangle \quad (\text{A.45})$$

La diagonalisation de la matrice \hat{W} donne alors

$$\begin{aligned} |\psi_{3\nu}\rangle &= u_{3\nu} |\tilde{I}_{2,A1}\rangle + v_{3\nu} |\tilde{i}_{2,A1}\rangle, \\ &= \left(u_{3\nu} d_{1m_3\downarrow}^\dagger - \frac{v_{3\nu}}{\sqrt{5 - N_1}} d_{1m_3\uparrow}^\dagger \hat{P}^\dagger \right) \hat{n}_{1m_3\uparrow} |G_1\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

$$\begin{aligned} |\psi_{4\nu}\rangle &= u_{4\nu} |\tilde{i}_{2,A2}\rangle + v_{4\nu} |\tilde{I}_{2,A2}\rangle \\ &= \left(-u_{4\nu} d_{1m_3\downarrow}^\dagger + \frac{v_{4\nu}}{\sqrt{N_1}} d_{1m_3\uparrow}^\dagger \hat{S}_1^- \right) (1 - \hat{n}_{1m_3\uparrow}) |G_1\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

où $u_{i\nu}$, et $v_{i\nu}$ ont la même forme que (A.31) avec pour paramètres $D_3 = J_{Hd1} (N_1 - 4)$, et $R_3 = J_{Hd1} (6 - N_1) / 2$, calculés de la même manière que dans les équations (A.26), et (A.25). Pour D_4 , et R_4 , on calcule de la même manière \tilde{a}_{02} , \tilde{b}_{12} , et \tilde{a}_{12} , on a alors $D_4 \equiv \tilde{a}_{11} - \tilde{a}_{01} = J_{Hd1} (N_1 - 1)$, et $R_4 = J_{Hd1} (N_1 + 1) / 2$.

À présent, on peut écrire les différentes expressions des états $|I_2\rangle$, issus du processus

d'Anderson après le second saut, ce qui donne

$$|I_{2,Ai\nu}\rangle \equiv d_{1m_1\uparrow} |\psi_{i\nu}\rangle, \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.48})$$

$$|I_{2,Aj\nu}\rangle \equiv d_{2m_1\uparrow} |\psi_{j\nu}\rangle, \quad j = 3, 4 \quad (\text{A.49})$$

et leur énergie respective vaut

$$\begin{aligned} E_{2,A1\nu} = & E_0 + \epsilon_{d,2} - \epsilon_{d,1} - (U_{d1} - 3J_{Hd1})(N_1 - 1) \\ & + U_{d2}N_2 - J_{Hd2} \left(\frac{5}{2}N_2 - 4 \right) + \nu R_1 \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

$$\begin{aligned} E_{2,A2\nu} = & E_0 + \epsilon_{d,2} - \epsilon_{d,1} - (U_{d1} - 3J_{Hd1})(N_1 - 1) \\ & + U_{d2}N_2 - J_{Hd2} \left(\frac{5}{2}N_2 - \frac{1}{2} \right) + \nu R_2 \end{aligned} \quad (\text{A.51})$$

$$\begin{aligned} E_{2,A3\nu} = & E_0 + \epsilon_{d,1} - \epsilon_{d,2} - (U_{d2} - 3J_{Hd2})(N_2 - 1) \\ & + U_{d1}N_1 - J_{Hd1} \left(\frac{5}{2}N_1 - 4 \right) + \nu R_3 \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

$$\begin{aligned} E_{2,A4\nu} = & E_0 + \epsilon_{d,1} - \epsilon_{d,2} - (U_{d2} - 3J_{Hd2})(N_2 - 1) \\ & + U_{d1}N_1 - J_{Hd1} \left(\frac{5}{2}N_1 - \frac{1}{2} \right) + \nu R_4 \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

Nous sommes, à présent, en mesure de calculer les éléments de matrices et les différences d'énergie dans l'équation (A.1), pour la contribution d'Anderson. On a ainsi

$$\langle I_{2,A1\nu} | \hat{T}_{pd} | I_{3,1} \rangle = t_{2m_3\beta n_1} \frac{u_{1\nu}}{\sqrt{N_2}} n_{1m_1\uparrow} n_{2m_3\uparrow} \quad (\text{A.54})$$

$$\langle I_{2,A2\nu} | \hat{T}_{pd} | I_{3,1} \rangle = -t_{2m_3\beta n_1} u_{2\nu} n_{1m_1\uparrow} (1 - n_{2m_3\uparrow}) \quad (\text{A.55})$$

$$\langle I_{2,A3\nu} | \hat{T}_{pd} | I_{3,2} \rangle = -t_{1m_3\beta n_1} u_{3\nu} n_{2m_1\uparrow} n_{1m_3\uparrow} \quad (\text{A.56})$$

$$\langle I_{2,A4\nu} | \hat{T}_{pd} | I_{3,2} \rangle = t_{1m_3\beta n_1} u_{4\nu} n_{2m_1\uparrow} (1 - n_{1m_3\uparrow}) \quad (\text{A.57})$$

On déduit très facilement les états $|I_1\rangle$ à partir des états $|I_3\rangle$ (voir équations (A.3), et (A.4)) en changeant les indices des opérateurs d ($1 \leftrightarrow 2$).

On obtient ainsi

$$|I_{1,1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_1}} p_{\beta_4 n_4\uparrow}^\dagger d_{2m_4\uparrow} \hat{S}_1^- |G\rangle \quad (\text{A.58})$$

$$|I_{1,2}\rangle = p_{\beta_4 n_4\downarrow}^\dagger d_{1m_4\uparrow} |G\rangle \quad (\text{A.59})$$

L'action de \hat{T}_{pd} donne

$$\begin{aligned}\hat{T}_{pd} |I_{1,1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_1}} \left[\sum_m t_{1m\beta_4 n_4} d_{1m\uparrow}^\dagger d_{2m_4\uparrow} \hat{S}_1^- |G\rangle + \sum_{m,\beta,n} t_{1m\beta n} p_{\beta n\downarrow}^\dagger d_{1m\downarrow} p_{\beta_4, n_4\uparrow}^\dagger d_{2m_4\uparrow} \hat{S}_1^- |G\rangle \right] \\ \hat{T}_{pd} |I_{1,2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N_1}} \left[\sum_m t_{2m\beta_4 n_4} d_{2m\downarrow}^\dagger d_{1m_4\uparrow} |G\rangle + \sum_{m,\beta,n} t_{2m\beta n} p_{\beta n\uparrow}^\dagger d_{2m\uparrow} p_{\beta_4, n_4\downarrow}^\dagger d_{1m_4\uparrow} |G\rangle \right]\end{aligned}$$

et ainsi

$$\langle I_{1,2} | \hat{T}_{pd} | I_{2,A1\nu} \rangle = -t_{2m_3\beta_4 n_4} u_{1\nu} \delta_{m_1 m_4} n_{1m_1\uparrow} n_{2m_3\uparrow} \quad (\text{A.60})$$

$$\langle I_{12} | \hat{T}_{pd} | I_{2,A2\nu} \rangle = t_{2m_3\beta_4 n_4} v_{2\nu} \delta_{m_1 m_4} n_{1m_1\uparrow} (1 - n_{2m_3\uparrow}) \quad (\text{A.61})$$

$$\langle I_{11} | \hat{T}_{pd} | I_{2,A3\nu} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_1}} t_{1m_3\beta_4 n_4} u_{3\nu} \delta_{m_1, m_4} n_{2m_1\uparrow} n_{1m_3\uparrow} \quad (\text{A.62})$$

$$\langle I_{11} | \hat{T}_{pd} | I_{2,A4\nu} \rangle = -t_{1m_3\beta_4 n_4} v_{4\nu} \delta_{m_1, m_4} n_{2m_1\uparrow} (1 - n_{1m_3\uparrow}) \quad (\text{A.63})$$

On écrit donc finalement

$$\begin{aligned}& \sum_{I_2, I_3 \in \text{CTE}} \frac{|I_2\rangle \langle I_2 | \hat{T}_{pd} | I_3\rangle \langle I_3 | \hat{T}_{pd} \hat{S}_2^- | G\rangle}{(E_0 - E_{I_2})(E_0 - E_{I_3})} = \\ & - \sum_{n_1, \beta, \nu} \sum_{m_1}^{\text{occ}} \left\{ \left[\sum_{m_3}^{\text{occ}} |I_{2,A1\nu}\rangle \frac{t_{2m_3\beta n_1} u_{1\nu}}{\sqrt{N_2} (E_0 - E_{21\nu})} - \sum_{m_3}^{\text{unocc}} |I_{2,A2\nu}\rangle \frac{t_{2m_3\beta n_1} u_{2\nu}}{(E_0 - E_{2,A2\nu})} \right] \frac{t_{1m_1\beta n_1}}{\Delta_{1\beta n_1}} \right. \\ & \left. + \left[- \sum_{m_3}^{\text{occ}} |I_{2,A3\nu}\rangle \frac{t_{1m_3\beta n_1} u_{3\nu}}{(E_0 - E_{2,A3\nu})} + \sum_{m_3}^{\text{unocc}} |I_{2,A4\nu}\rangle \frac{t_{1m_3\beta n_1} u_{4\nu}}{(E_0 - E_{2,A4\nu})} \right] \frac{t_{2m_1\beta n_1}}{\Delta_{2\beta n_1} \sqrt{N_2}} \right\} \quad (\text{A.64})\end{aligned}$$

La contribution totale du processus d'Anderson

Des étapes de calculs intermédiaires ci-dessus, on en déduit finalement que la contribution du processus d'Anderson dans la valeur de la constante d'échange est

$$\begin{aligned}
 J_A = & \\
 & -\frac{1}{2\sqrt{S_1 S_2}} \sum_{\beta, \beta', n, n', \nu} \sum_{m_1}^{occ} \left\{ \frac{t_{1m_1\beta n}}{\sqrt{N_1} \Delta_{1\beta n}} \left[\sum_{m_3}^{occ} \frac{t_{2m_3\beta n} t_{2m_3\beta' n'} u_{1\nu}^2}{\sqrt{N_2} (E_{2,A1\nu} - E_0)} + \sum_{m_3}^{inocc} \frac{t_{2m_3\beta n} t_{2m_3\beta' n'} v_{2\nu} u_{2\nu}}{(E_{2,A2\nu} - E_0)} \right] \frac{t_{1m_1\beta' n'}}{\Delta_{1\beta' n'}} \right. \\
 & \left. + \frac{t_{2m_1\beta n}}{\Delta_{2\beta n}} \left[\sum_{m_3}^{occ} \frac{t_{1m_3\beta n} t_{1,m_3\beta' n'} u_{3\nu}^2}{\sqrt{N_1} (E_{2,A3\nu} - E_0)} + \sum_{m_3}^{inocc} \frac{t_{1m_3\beta n} t_{1m_3\beta' n'} v_{4\nu} u_{4\nu}}{(E_{2,A4\nu} - E_0)} \right] \frac{t_{2m_1\beta' n'}}{\sqrt{N_2} \Delta_{2\beta' n'}} \right\} \quad (A.65)
 \end{aligned}$$

Dans notre modèle, $E_{2,Ai,\nu}$, $u_{i\nu}$, et $v_{i\nu}$ ne dépendent pas de l'orbitale m_3 , donc pour chaque indice i on peut écrire

$$\sum_{\nu} \frac{u_{i\nu}^2}{\Delta_{2i} + \nu R_i} = \frac{\Delta_{2i} - D_i/2}{\Delta_{2i}^2 - R_i^2}, \quad i = 1, 3 \quad (A.66)$$

$$\sum_{\nu} \frac{u_{2\nu} v_{2\nu}}{\Delta_{22} + \nu R_2} = -\frac{|b_{12}|}{\Delta_{22}^2 - R_2^2} \quad (A.67)$$

ici on a noté $\Delta_{2i} + \nu R_i \equiv E_{2i\nu} - E_0$. L' expression pour $i = 4$ a la même forme que (A.67), mais avec $\tilde{b}_{12} = J_{Hd1} \sqrt{N_1}$ au dénominateur.

On remarque ici que pour une paire Mn^{2+} ($N_1 = N_2 = 5$), les orbitales des deux TMI dans $|G\rangle$ sont occupées par des trous en position up . Alors, $b_{11} = b_{31} = 0$, et $|I_{2,A2}\rangle = |i_{2,A2}\rangle = |\tilde{i}_{2,A2}\rangle = |\tilde{I}_{2,A2}\rangle = 0$. Ce qui signifie que les états intermédiaires à prendre en compte sont $|I_2\rangle = d_{1m_1\uparrow} |I_{2,A1}\rangle$ et $d_{2m_1\uparrow} |\tilde{I}_{2,A1}\rangle$. Leur énergie est

$$\begin{aligned}
 E_{2,A1}(N=5) &= (U_{d1} - 3J_{Hd1}) \left[\frac{(N_1 - 1)(N_1 - 2)}{2} - \frac{N_1(N_1 - 1)}{2} \right] + a_{01} \\
 &= E_0 + (U_{d2} - 2J_{Hd2}) N_2 + 2J_{Hd2} - (U_{d1} - 3J_{Hd1}) (N_1 - 1) \quad (A.68)
 \end{aligned}$$

et $E_{2,A3}$ est obtenue par un changement d'indice $\alpha = 1 \leftrightarrow 2$. Ces valeurs doivent être substituées au dénominateur des sommes sur les états occupés dans (A.65), $u_{i\nu} = 1$, et les sommes sur les orbitales inoccupées seront absentes.

2.2 Le processus de Geertsma

Le processus de Geertsma [142, 143] (voir exemple figure A.1) est représenté par les états $|I_{2,G}\rangle$ et les énergies $E_{2,G}$ pouvant être obtenus par des méthodes de calculs similaires à celles utilisées précédemment. On en déduit ainsi

$$J_G = -\frac{1}{4S_1S_2} \sum_{\beta,\beta'n,n'} \sum_{m,m'}^{occ} t_{1m\beta n} t_{2m'\beta n} t_{1m\beta'n'} t_{2m'\beta'n'} \times \left\{ \frac{1}{\Delta_{1\beta n} + \Delta_{2\beta'n'} + U_p \delta_{\beta\beta'}} \left(\frac{1}{\Delta_{1\beta n}} + \frac{1}{\Delta_{2\beta'n'}} \right) \left(\frac{1}{\Delta_{2\beta n}} + \frac{1}{\Delta_{1\beta'n'}} \right) \right\} \quad (\text{A.69})$$

où les dénominateurs sont

$$\begin{aligned} \Delta_{\alpha\beta n} &\equiv \epsilon_{p\beta n} + E(S_\alpha - 1, N_\alpha - 1) - E(S_\alpha, N_\alpha) \\ &= \epsilon_{p\beta n} - \epsilon_{d\alpha} - (U'_{d\alpha} - J_{Hd\alpha})(N_\alpha - 1) - J_{Hd\alpha} p_\alpha \\ &= \Delta_\alpha + \delta_{\beta n} + J_{Hd\alpha} \left[\frac{7}{9}(N_\alpha - 1) - p_\alpha \right] \end{aligned} \quad (\text{A.70})$$

et on pose

$$\epsilon_{p\beta n} = \epsilon_{p0} + \delta_{\beta n}, \quad (\text{A.71})$$

$\delta_{\beta n}$ se réfère à la levée de dégénérescence des orbitales p du ligand, due au champ cristallin.

3 L'expression complète du superéchange J

Les équations (A.65) et (A.69) nous permettent d'obtenir l'expression complète de la constante de superéchange:

$$J = J_A + J_G \quad (\text{A.72})$$

Lorsque les deux TMI considérés sont identiques, les équations précédentes se simplifient. On obtient alors

$$J = K_1 \sum_{m,m'}^{occ} \tau_{mm'}^2 + K_2 \sum_m^{occ} \sum_{m'}^{inocc} (\tau_{mm'}^2 + \tau_{m'm}^2) \quad (\text{A.73})$$

avec

$$K_1 = -\frac{1}{2S^2 \Delta_{eff}^2} \left(\frac{\Delta_{21} - D_1/2}{\Delta_{21}^2 - R_1^2} + \frac{1}{\Delta_{eff}} \right) \quad (\text{A.74})$$

$$K_2 = \frac{1}{2S \Delta_{eff}^2} \frac{J_{Hd}}{\Delta_{22}^2 - R_2^2} \quad (\text{A.75})$$

et

$$\tau_{mm'} = \sum_{\beta,n} t_{1m\beta n} t_{2m'\beta n} \quad (\text{A.76})$$

$$\Delta_{eff} = \Delta + J_{Hd} \frac{7}{9} (N - 1) \quad (\text{A.77})$$

$$\Delta_{21} = U_d + J_{Hd} \left(\frac{N}{2} + 1 \right) \quad (\text{A.78})$$

$$\Delta_{22} = U_d + J_{Hd} \left(\frac{N - 5}{2} \right) \quad (\text{A.79})$$

$$R_1 = \frac{J_{Hd}}{2} (6 - N), \quad R_2 = \frac{J_{Hd}}{2} (N + 1) \quad (\text{A.80})$$

$$D_1 = J_{Hd} (N - 4), \quad D_2 = -D_4 = J_{Hd} (N - 1) \quad (\text{A.81})$$

ce qui donne finalement

$$K_1 = -\frac{1}{2S^2\Delta_{eff}^2} \left(\frac{1}{\Delta_{eff}} + \frac{r^2}{U_{eff}} \right) \quad (\text{A.82})$$

$$K_2 = \frac{J_{Hd}}{2S\Delta_{eff}^2(U_d - 3J_{Hd})(U_d + (N - 2)J_{Hd})} \quad (\text{A.83})$$

avec

$$U_{eff} = \frac{(U_d + 4J_{Hd})(U_d + (N - 2)J_{Hd})}{U_d + 3J_{Hd}} \quad (\text{A.84})$$

et r est un facteur de réduction de la répulsion coulombienne dans les configurations excitées.

La constante d'échange J dépend donc globalement de deux termes: le premier est proportionnel à K_1 , le deuxième à K_2 . Du signe de K_1 ($K_1 < 0$) et de K_2 ($K_2 > 0$), on en déduit que le premier terme de J dans l'équation (A.73) apporte une contribution AFM notée J_{AFM} , et le second une contribution FM notée J_{FM} . Cependant le rapport $|K_2/K_1| \sim 0.1$, car la contribution AFM est de l'ordre de $J_{AFM} \sim \tau^2/U_d$, alors que la contribution FM, elle, est de l'ordre de $J_{FM} \sim J_{Hd}\tau^2/U_d^2 \sim J_{AFM}J_{Hd}/U_d$. Aussi la constante d'échange J reste finalement AFM, sauf dans le cas particulier où J_{AFM} s'annule.

4 Calcul des sauts d'amplitudes

Après avoir obtenu la formule (A.73), il nous reste à calculer les amplitudes de saut $t_{\alpha,\beta}$ (A.76) qui dépendent de la géométrie des liaisons TMI-ligand-TMI et des paramètres d'hybridation ($pd\sigma$) et ($pd\pi$). Pour cela on utilise la relation suivante,

$$t_{\alpha,\beta} = ED_\phi T^{-1} \quad (\text{A.85})$$

avec

$$t_{\alpha,m,\beta,n} = t_{\beta,m,\alpha,n} = \sum_{pq} E_{np} D_{pq} (T)_{qm}^{-1} \quad (\text{A.86})$$

où $t_{\alpha,\beta}$ est la matrice de saut, et $t_{\alpha,m,\beta,n}$ les éléments de cette matrice. E est la matrice de Slater-Koster, avec E_{np} ses coefficients établis dans les années cinquante [277] (voir tableau A.1). D_ϕ est la matrice rotation d'angle ϕ , et d'éléments D_{pq} (voir la matrice (A.87)). T est la matrice de changement de repère entre les orbitales d dans une configuration cubique ¹ et celles dans une configuration trigonale ² d'éléments T_{qm} (voir la matrice (A.88)).

Par ailleurs, les coefficients de Slater-koster sont de la forme $E_{p,d}$ avec $p = x, y, z$ et $d = xy, yz, zx, x^2 - y^2, x^2 - y^2$, selon l'orbitale p et d dont il est question. Chaque $E_{p,d}$ dépend des coefficients directeurs (l, m, n) qui établissent la configuration géométrique du lien entre l'orbitale p et d considérée. $E_{p,d}$ dépend également de ($pd\sigma$) et ($pd\pi$) qui représentent respectivement une hybridation moléculaire de type σ ou π entre les deux orbitales atomiques p et d . Si les coefficients (l, m, n) peuvent être déterminés en fonction de la structure cristalline étudiée, ($pd\sigma$) reste établi grâce aux données expérimentales de la spectroscopie PE, et ($pd\pi$), quant à lui, est déterminé par rapport à ($pd\sigma$) *via* la relation de Harrison [278], ($pd\sigma$)/($pd\pi$) $\simeq -2, 16$.

Lorsque la structure cristalline étudiée induit la présence d'un angle de rotation entre les deux ions magnétiques considérés, la matrice D_ϕ permet alors de rendre compte de cette réalité. De plus lorsque on a affaire à des ions magnétiques évoluant dans une symétrie cristalline trigonale, comme c'est le cas dans une structure W et en particulier dans le ZnO, l'angle de rotation existant entre les deux ions magnétiques ne peut être déterminé qu'une fois les orbitales d exprimées dans la base trigonale. D'où l'importance du changement de base T . La matrice T est obtenue, de plus, à partir des relations (A.89).

¹Repère constitué d'axes de symétrie tétragonale, i.e. d'ordre quatre.

²Repère constitué d'axes de symétrie trigonale, i.e. d'ordre trois.

$E_{x,xy}$	$= \sqrt{3}l^2mV_\sigma + m(1 - 2l^2)V_\pi$
$E_{x,yz}$	$= lmn(\sqrt{3}V_\sigma - 2V_\pi)$
$E_{x,zx}$	$= n[\sqrt{3}l^2V_\sigma + (1 - 2l^2)V_\pi]$
E_{x,x^2-y^2}	$= \sqrt{3}l(l^2 - m^2)V_\sigma/2 + l(1 - l^2 + m^2)V_\pi$
$E_{x,3z^2-r^2}$	$= l[n^2 - (l^2 + m^2)/2]V_\sigma - \sqrt{3}ln^2V_\pi$
$E_{y,xy}$	$= -[\sqrt{3}m^2(-l)V_\sigma - l(1 - 2m^2)V_\pi]$
$E_{y,yz}$	$= n[\sqrt{3}m^2V_\sigma + (1 - 2m^2)V_\pi]$
$E_{y,zx}$	$= lmn(\sqrt{3}V_\sigma - 2(pd\pi))$
E_{y,x^2-y^2}	$= \sqrt{3}m(l^2 - m^2)V_\sigma/2 - m(1 + l^2 - m^2)V_\pi$
$E_{y,3z^2-r^2}$	$= m[n^2 - (l^2 + m^2)/2]V_\sigma - \sqrt{3}mn^2V_\pi$
$E_{z,xy}$	$= lmn(\sqrt{3}V_\sigma - 2V_\pi)$
$E_{z,yz}$	$= \sqrt{3}n^2mV_\sigma + m(1 - 2n^2)V_\pi$
$E_{z,zx}$	$= l[\sqrt{3}n^2V_\sigma + (1 - 2n^2)V_\pi]$
E_{z,x^2-y^2}	$= \sqrt{3}n(l^2 - m^2)V_\sigma/2 - n(l^2 - m^2)V_\pi$
$E_{z,3z^2-r^2}$	$= n[n^2 - (l^2 + m^2)/2]V_\sigma + \sqrt{3}n(l^2 + m^2)V_\pi$

TAB. A.1: Les coefficients de Slater-Koster dépendant des coefficients directeurs (l, m, n) et des paramètres V_σ et V_π rendant compte de l'hybridation entre orbitales p et d de nature σ ou π , à une certaine distance R [279, 277]. On remarque que $(pd\sigma)$ et $(pd\pi)$ correspondent à $V_\sigma(R_1)$ et $V_{pi}(R_1)$, avec R_1 la plus petite distance $TMI - Ligand$ dans le composé considéré. Pour les valeurs de $V_\sigma(R_n)$, on prend comme approximation la formule de Harrison [278], telle que $V_\sigma(R_n) = (pd\sigma)(\frac{R_1}{R_n})^{7/2}$. On prend également comme approximation, toujours d'après Harrison [278], $V_\sigma/V_\pi \simeq -2, 16$.

$$D_\phi = \begin{pmatrix} \cos 2\phi & 0 & 0 & -\sin 2\phi & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi & 0 & 0 \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi & 0 & 0 \\ \sin 2\phi & 0 & 0 & \cos 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.87})$$

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\sqrt{1/3} & \sqrt{2/3} & 0 \\ -\sqrt{2/3} & 0 & -\sqrt{1/3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \sqrt{2/3} & \sqrt{1/3} & 0 \\ -\sqrt{1/3} & \sqrt{2/3} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.88})$$

$$\begin{cases} |x\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|x^2 - y^2\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|zx\rangle \\ |y\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|xy\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|zy\rangle \\ |z\rangle = |3z^2 - r^2\rangle \\ |v\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|x^2 - y^2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|zx\rangle \\ |w\rangle = -\sqrt{\frac{1}{3}}|xy\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|zy\rangle \end{cases} \quad (\text{A.89})$$

**Calcul détaillé des amplitudes de saut
dans le cas de la structure wurtzite dopée Mn^{2+}**

Le couplage entre ions Mn^{2+} est un cas particulier, où les matrices D_ϕ et T ne jouent aucun rôle. De plus, seul le terme J_{AFM} existe, car toutes les orbitales d dans l'ion Mn^{2+} sont occupées. Ainsi, le calcul de J_1^{in} et J_1^{out} dans la structure W dopée Mn nécessite uniquement le calcul des éléments de matrice de Slater-Koster du type $\sum_{m,m'}^{occ} \tau_{mm'}^2$.

Pour J_1^{in} , on calcule les termes de saut intervenant dans le chemin sous forme de pont, représenté à gauche figure A.2. On a alors

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{11} &= \sum_{n,n'} \sum_{m,m'}^{occ} t_{TMI_1,m,O_1,n} t_{TMI_2,m',O_1,n} t_{TMI_1,m,O_1,n'} t_{TMI_2,m',O_1,n'} \\ &= \sum_{n,n'} \left(\sum_m^{occ} t_{TMI_1,m,O_1,n} t_{TMI_1,m,O_1,n'} \right) \times \left(\sum_{m'}^{occ} t_{TMI_2,m',O_1,n} t_{TMI_2,m',O_1,n'} \right) \end{aligned}$$

Pour chacune des liaisons Mn-Ligand on a un triplet (l,m,n) différent. Sur la figure de gauche A.2, on voit que pour la liaison $TMI_2 - O_1$, on a $(l,m,n) = (0,0,-1)$. Les seuls éléments de Slater-Koster $E_{n,m}(l,m,n)$ non-nuls sont alors, $E_{x,zx}$, $E_{y,yz}$ et E_{z,z^2} . On obtient donc

$$\begin{aligned} t_{TMI_2,zx,O_1,x} &= -V_\pi(R_4) \\ t_{TMI_2,yz,O_1,y} &= -V_\pi(R_4) \\ t_{TMI_2,z^2,O_1,z} &= -V_\sigma(R_4) \end{aligned}$$

Pour la liaison $TMI_1 - O_1$, on a $(l,m,n) = (-\sin\theta, 0, -\cos\theta)$. On peut alors calculer $T_n^{TMI_1} = \sum_m (t_{TMI_1,n,O_1,m})^2$. On obtient

$$\begin{aligned} T_{TMI_1}^x &= \sin^2(\theta) V_\sigma^2(R_1) + \cos^2(\theta) V_\pi^2(R_1) \\ T_{TMI_1}^y &= V_\pi^2(R_1) \\ T_{TMI_1}^z &= \cos^2(\theta) V_\sigma^2(R_1) + \sin^2(\theta) V_\pi^2(R_1) \end{aligned}$$

On a finalement,

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{11} &= V_\pi^2(R_4) (T_{TMI_1}^x + T_{TMI_1}^y) + V_\sigma^2(R_4) T_{TMI_1}^z \\ &= V_\pi^2(R_4) V_\pi^2(R_4) [1 + 2\eta^2 + (\eta^2 - 1)\cos^2(\theta)] \\ &= V_\pi^4(R_4) [1 + 2\eta^2 + (\eta^2 - 1)\cos^2(\theta)] \end{aligned}$$

avec $\eta = V_\sigma/V_\pi \simeq -2,16$ et $R_1 \simeq R_4$.

Pour J_1^{out} , on tient compte du fait que la structure W possède un cinquième ligand non loin des deux cations TMI. La somme sur β, β' de l'équation (A.76) comporte alors trois termes. Ces termes correspondent aux différents chemins possibles représentés à droite figure A.2. Il s'agit des deux chemins sous forme de pont $TMI_1 - O_1 - TMI_2$, et $TMI_1 - O_5 - TMI_2$, ainsi que du chemin sous forme de boucle $TMI_1 - O_1 - TMI_2 - O_5 = TMI_1 - O_5 - TMI_2 - O_1$. Finalement on a

$$J_1^{out} = J_{11} + J_{55} + 2J_{15} \quad (\text{A.90})$$

Le calcul précédent \tilde{E}_{11} permet d'obtenir l'expression de J_{11} . Pour déterminer J_{55} , on calcule \tilde{E}_{55} . L'expression de \tilde{E}_{55} est identique à celle de \tilde{E}_{11} en remplaçant θ par $\pi - \theta$, et $V_\pi^4(R_1)$ par $V_\pi^2(R_1)V_\pi^2(R_5)$. Il ne reste donc plus qu'à calculer \tilde{E}_{15} . On a

$$\tilde{E}_{15} = \sum_{n,n'} \left(\sum_m^{occ} t_{TMI_1,m,0_1,n} t_{TMI_1,m,0_5,n'} \right) \times \left(\sum_{m'}^{occ} t_{TMI_2,m',0_1,n} t_{TMI_2,m',0_5,n'} \right)$$

Les transferts $TMI_1 - O_5$ et $TMI_2 - O_1$ se font sur l'axe z , et $(l, m, n) = (0, 0, \pm 1)$ d'où

$$\tilde{E}_{15} = -V_\pi^3(R_1)V_\pi(R_5) \sum_{n,n'} R_{n,n'}$$

Les seuls termes $R_{n,n'}$ non-nuls sont les termes diagonaux, ainsi que ceux couplant x et z . On a donc, comme termes $R_{n,n'}$ non-nuls:

$$\begin{aligned} R_{xx} &= \cos^2(\theta)[1 - (2 + \eta\sqrt{3})\sin^2(\theta)]^2 \\ R_{yy} &= \cos^2(\theta) \\ R_{zz} &= \eta^2 \cos^2(\theta)[- \eta \cos^2(\theta) + (\frac{\eta}{2} + \sqrt{3})\sin^2(\theta)]^2 \\ R_{xz} &= \eta^2 \sin^2(\theta)[1 - (2 + \eta\sqrt{3})\cos^2(\theta)][\frac{\eta}{2}\sin^2(\theta) - (\eta + \sqrt{3})\cos^2(\theta)] \end{aligned}$$

On remarque que \tilde{E}_{15} étant négatif, J_{15} est positif. Ainsi le processus d'échange bouclé est FM, contrairement à ceux sont formes de pont qui sont AFM.

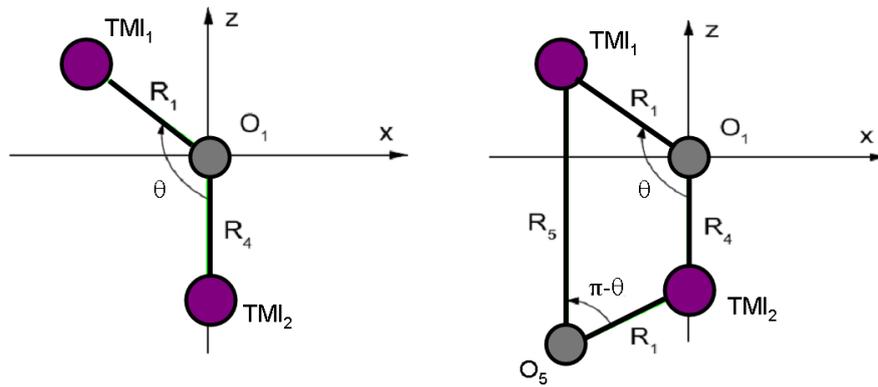


FIG. A.2: A gauche: Représentation de la disposition des TMI_1 et TMI_2 et du ligand O_1 pour le calcul de la constante de superéchange J_1^{in} . Bien que la paire soit en réalité dans le plan (x,y) , nous l'avons placée dans le plan (x,z) pour simplifier le calcul. A droite: Représentation de la disposition des TMI_1 et TMI_2 et des ligands O_1 et O_5 pour le calcul de la constante de superéchange J_1^{out} . [57]

Annexe B

Démonstration de l'expression de la double dérivée de la section efficace lors d'une diffusion magnétique

1 Démonstration de l'expression générale de la double dérivée de la section efficace

$d\sigma/d\Omega$ peut être réécrit de la manière suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{1}{\phi_{inc} d\Omega} \sum_{\substack{\mathbf{k}_f \\ \text{dans } d\Omega}} W_{\mathbf{k}_i, \lambda_i \rightarrow \mathbf{k}_f, \lambda_f} \quad (\text{B.1})$$

avec (λ_i, λ_f) état initial et final du *système diffusant*, i.e. de l'échantillon, et $(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$ état initial et final du *système diffusé*, i.e. de la particule (ici du neutron).

$\sum_{\substack{\mathbf{k}_f \\ \text{dans } d\Omega}} W_{\mathbf{k}_i, \lambda_i \rightarrow \mathbf{k}_f, \lambda_f}$ correspond au nombre de transitions par seconde et dans l'angle solide $d\Omega$, entre $(\mathbf{k}_i, \lambda_i)$ et $(\mathbf{k}_f, \lambda_f)$, sommé sur l'ensemble des \mathbf{k}_f possibles, ce qui équivaut au nombre de particules diffusées par unité de temps et d'angle solide.

Pour expliciter $\sum_{\substack{\mathbf{k}_f \\ \text{dans } d\Omega}} W_{\mathbf{k}_i, \lambda_i \rightarrow \mathbf{k}_f, \lambda_f}$ intervenant dans l'équation (B.1), on fait l'hypothèse que la particule diffusée, ici le neutron, agit comme une faible perturbation vis-à-vis du système diffusant. Quand un neutron rentre en collision avec l'échantillon, il peut causer une transition d'état du système diffusant, sans changer les états eux-mêmes: c'est l'

hypothèse nécessaire à l'utilisation de méthodes de calculs perturbatives. En conséquence, on peut utiliser le fameux théorème perturbatif couramment appelé règle d'or de Fermi :

$$\sum_{\substack{\mathbf{k}_f \\ \text{dans } d\Omega}} W_{\mathbf{k}_i, \lambda_i \rightarrow \mathbf{k}_f, \lambda_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{\mathbf{k}_f} |\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle|^2 \quad (\text{B.2})$$

Dans cette expression $\rho_{\mathbf{k}_f}$ représente, pour les neutrons d'état \mathbf{k}_f , la densité de vecteur d'onde de valeur k_f dans l'angle solide $d\Omega$.

L'élément de matrice de l'expression (B.2) est donnée explicitement par :

$$\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}_f}^* \chi_{\lambda_f}^* V \psi_{\mathbf{k}_i} \chi_{\lambda_i} d\mathbf{R} d\mathbf{r}$$

avec $d\mathbf{R}$ élément de volume du système diffusant et $d\mathbf{r}$ élément de volume du neutron.

$$d\mathbf{R} = d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 d\mathbf{R}_3 \dots d\mathbf{R}_N$$

chaque dR_j est l'élément de volume du $j^{\text{ième}}$ atome diffusant de l'échantillon. Les intégrales sont prises sur l'ensemble de l'espace.

Afin d'explicitier $\rho_{\mathbf{k}_f}$, nous adoptons une astuce standard en mécanique quantique, connue sous le nom de normalisation de boîte, qui consiste à imaginer le neutron et le système diffusant dans une boîte de volume Y .

On obtient ainsi comme expression

$$\rho_{\mathbf{k}_f} = \frac{dV_k}{V_k^{cell} dE_f} \quad (\text{B.3})$$

avec dV_k l'élément de volume dans l'espace réciproque,

$$dV_k = k^2 dk d\Omega$$

Les seuls états de neutrons k permis sont périodiques dans la boîte de volume Y . L'ensemble de ces vecteurs d'onde constituent un réseau dans l'espace réciproque dont le volume d'une cellule unitaire dans ce réseau est V_k^{cell} tel que

$$V_k^{cell} = \frac{(2\pi)^3}{Y}$$

et dE_f l'élément d'énergie considéré

$$\begin{aligned} E_f &= \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \\ dE_f &= \frac{\hbar^2}{m} k_f dk_f \end{aligned}$$

D'où finalement on déduit

$$\rho_{\mathbf{k}_f} = \frac{Y}{(2\pi)^3} k_f \frac{m}{\hbar^2} d\Omega \quad (\text{B.4})$$

L'approximation de Born consiste alors à faire l'hypothèse que les fonctions d'onde considérées sont des ondes planes, et peuvent donc se mettre sous la forme

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{Y}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

Ainsi on obtient

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle &= \int \psi_{\mathbf{k}_f}^* \chi_{\lambda_f}^* V \psi_{\mathbf{k}_i} \chi_{\lambda_i} \\ &= \frac{1}{Y} \int \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) \chi_{\lambda_f}^* V \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \chi_{\lambda_i} d\mathbf{R} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

et on remplace pour simplifier les expressions

$$\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle \rightarrow \frac{1}{Y} \langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle$$

De plus le flux incident peut s'écrire

$$\phi_{inc} = v |\psi_{inc}|^2$$

avec v vitesse de la particule incidente. Or d'après l'approximation de Born $|\psi_{inc}|^2 = 1/Y \exp(i\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{r})$. On peut aussi réécrire la vitesse, grâce à la loi établie par de Broglie, $v = \hbar k_i / m$. On obtient finalement

$$\phi_{inc} = \frac{1}{Y} \frac{\hbar k_i}{m} \quad (\text{B.5})$$

En partant de l'expression de la dérivée partielle de la section efficace, équation (B.1), puis en remplaçant par les différents résultats exprimés aux équations (B.2), (B.4), et

(B.5), on obtient:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle|^2 \quad (\text{B.6})$$

On sait que la double dérivée partielle doit respecter la propriété suivante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega dE_f} dE_f$$

De plus, une des propriétés importantes des distributions est

$$\forall a, \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - a) dx = 1$$

On considère également la loi de conservation de l'énergie:

$$E_i + E_{\lambda_i} = E_f + E_{\lambda_f}$$

(λ_i, λ_f) et k_i étant fixés dans nos calculs, tous les neutrons diffusés doivent avoir la même énergie E_f déterminée par k_f .

Des résultats ci-dessus, on déduit finalement:

$$\boxed{\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}_f \lambda_f | V | \mathbf{k}_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f)} \quad (\text{B.7})$$

2 Démonstration de l'expression de la double dérivée de la section efficace lors d'une diffusion magnétique

On cherche tout d'abord à calculer l'énergie potentielle V_m du neutron induit par le champ magnétique total \mathbf{B} , engendré par un électron non apparié.

Le moment magnétique de spin d'un neutron et d'un électron s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_n &= -1,913\mu_N\boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\mu}_e &= -2\mu_B\boldsymbol{s} \end{aligned}$$

$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ est le magnéton nucléaire avec e et m_p respectivement la charge et la masse

du proton. σ est, quant à lui, l'opérateur de spin de Pauli du neutron. $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr avec e et m_e respectivement la charge et la masse de l'électron, et \mathbf{s} opérateur de spin de l'électron.

On cherche à déterminer, à présent, le champ magnétique créé par l'électron non apparié appartenant à un atome de l'échantillon.

Ce champ magnétique provient de deux contributions, celle du spin de l'électron mais aussi de son orbite, car l'électron, contrairement au neutron, dans le phénomène de diffusion étudié ici, n'est pas libre *a priori*. On a ainsi

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L$$

Le champ magnétique \mathbf{B}_S peut se mettre sous la forme suivante

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_S &= \nabla \times \mathbf{A} \\ \text{avec } \mathbf{A} &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\boldsymbol{\mu}_e \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \end{aligned}$$

et \mathbf{R} vecteur entre l'électron et un point quelconque de l'espace. Ainsi, pour le champ magnétique dû au spin de l'électron, on a:

$$\mathbf{B}_S(\mathbf{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\nabla \times \frac{\boldsymbol{\mu}_e \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right) \quad (\text{B.8})$$

Le champ magnétique \mathbf{B}_L , quant à lui, se déduit de la loi de Biot-Savart:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_L &= \frac{\mu_0}{4\pi} I \frac{d\mathbf{l} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \\ \text{avec } I d\mathbf{l} &= -\frac{e}{m_e} \mathbf{p} = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{p} \end{aligned}$$

où \mathbf{p} la quantité de mouvement de l'électron. Ainsi, pour le champ magnétique dû au mouvement de l'électron on a:

$$\mathbf{B}_L(\mathbf{R}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \quad (\text{B.9})$$

Finalement, le champ magnétique total créé par l'électron non apparié est, d'après les équations (B.8) et (B.9):

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \nabla \times \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_e \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right\} \quad (\text{B.10})$$

Exprimons, à présent, l'énergie potentielle V_m du neutron induit par le champ magnétique total \mathbf{B} , engendré par l'électron non apparié:

$$V_m = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B} \quad (\text{B.11})$$

D'après les équations B.8, B.10 et B.11, on obtient:

$$V_m = -\frac{\mu_0}{4\pi} 1,913\mu_N 2\mu_B [\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{W}_S + \mathbf{W}_L)] \quad (\text{B.12})$$

$$\mathbf{W}_S = \nabla \times \left(\frac{\mathbf{s} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right) \quad (\text{B.13})$$

$$\mathbf{W}_L = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \quad (\text{B.14})$$

On commence le calcul de (B.7) par celui de $\langle \mathbf{k}_f | V_m | \mathbf{k}_i \rangle$. On choisit pour simplifier de traiter séparément la partie de spin et la partie orbitale.

On commence par calculer la partie de spin de $\langle \mathbf{k}_f | V_m | \mathbf{k}_i \rangle$. D'après les équations (B.12) et (B.13), on a :

$$\langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{S_j} | \mathbf{k}_i \rangle = \int \exp(-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}) \left[\nabla \times \left(\frac{\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right) \right] \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.15})$$

avec \mathbf{r} le vecteur position du neutron.

En utilisant le résultat mathématique suivant

$$\nabla \times \left(\frac{\mathbf{s} \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} \right) = \frac{1}{2\pi^2} \int \hat{\mathbf{q}} \times (\mathbf{s} \times \hat{\mathbf{q}}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{q} \quad (\text{B.16})$$

on établit, en remplaçant (B.16) dans (B.15), la relation suivante (on rappelle que $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$) :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{S_j} | \mathbf{k}_i \rangle &= \frac{1}{2\pi^2} \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{q}} \times (\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{q}}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{q} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int \left\{ \int \exp(i(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \hat{\mathbf{q}} \times (\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{q}}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d\mathbf{q}, \end{aligned}$$

avec $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{R}$. On note \mathbf{r}_j le vecteur position de l'électron.

Les propriétés mathématiques des distributions nous donnent

$$\int \exp(i(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q})$$

et $\int \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) f(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = f(-\mathbf{Q})$

On en déduit

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{S_j} | \mathbf{k}_i \rangle &= 4\pi \int \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) \hat{\mathbf{q}} \times (\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{q}}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d\mathbf{q} \\ &= 4\pi \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \{ \hat{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{Q}}) \} \end{aligned}$$

Finalement:

$$\langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{S_j} | \mathbf{k}_i \rangle = 4\pi \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \{ \hat{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{Q}}) \} \quad (\text{B.17})$$

On calcule à présent la partie orbitale de $\langle \mathbf{k}_f | V_m | \mathbf{k}_i \rangle$. D'après les équations (B.12) et (B.14), on a:

$$\langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{L_j} | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{1}{\hbar} \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \frac{\mathbf{p}_j \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} d\mathbf{r} \quad (\text{B.18})$$

Or,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{L_j} | \mathbf{k}_i \rangle &= \frac{1}{\hbar} \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \frac{\mathbf{p}_j \times \hat{\mathbf{R}}}{R^2} d\mathbf{r} \\ &= \frac{\exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j)}{\hbar} \mathbf{p}_j \times \int \frac{\hat{\mathbf{R}}}{R^2} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R} \end{aligned}$$

D'après le résultat mathématique suivant

$$\int \frac{\hat{\mathbf{R}}}{R^2} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R} = 4\pi i \frac{\hat{\mathbf{Q}}}{Q}$$

on en déduit que

$$\langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{L_j} | \mathbf{k}_i \rangle = \frac{4\pi i}{\hbar Q} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) (\mathbf{p}_j \times \hat{\mathbf{Q}}) \quad (\text{B.19})$$

Finalement, de (B.17) et (B.19), on a

$$\sum_j \langle \mathbf{k}_f | \mathbf{W}_{S_j} + \mathbf{W}_{L_j} | \mathbf{k}_i \rangle = 4\pi \Gamma_{\perp} \quad (\text{B.20})$$

$$\mathbf{\Gamma}_\perp = \sum_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \{ \hat{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{Q}}) + \frac{i}{\hbar Q} (\mathbf{p}_j \times \hat{\mathbf{Q}}) \} \quad (\text{B.21})$$

Donc en remplaçant dans (B.7), on obtient:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\sigma_i \lambda_i \rightarrow \sigma_f \lambda_f} = (1,913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} |\langle \sigma_f \lambda_f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{\Gamma}_\perp | \sigma_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega) \quad (\text{B.22})$$

et

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = (1,913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f} \sum_{\sigma_i \sigma_f} p_{\lambda_i} p_{\sigma_i} |\langle \sigma_f \lambda_f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{\Gamma}_\perp | \sigma_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega) \quad (\text{B.23})$$

avec

$$-\frac{\mu_0}{4\pi} 1,913 \mu_N 2\mu_B \frac{m}{2\pi\hbar^2} 4\pi = -1,913r_0 \quad (\text{B.24})$$

$$\text{avec } r_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \quad (\text{B.25})$$

(remarque : $r_0 = 2,818 \times 10^{-15} m$ correspond au rayon dit classique de l'électron). p_{λ_i} est la probabilité que le système soit dans l'état λ_i , et p_{σ_i} la probabilité que le neutron ait pour état de spin σ_i .

L'expression (B.23) est complexe principalement parce que les interactions magnétiques sont de deux natures. La première est l'interaction dipôle-dipôle, entre le spin du neutron et le spin de l'électron, la deuxième est l'interaction dipôle-courant, entre le spin du neutron et le courant produit par le mouvement de l'électron, et qualifié de courant ou de terme orbital. De plus, ces interactions sont des forces non centrales.

Il est utile pour la suite des calculs de définir un nouvel opérateur $\mathbf{\Gamma}$ tel que:

$$\mathbf{\Gamma}_\perp = \hat{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{\Gamma} \times \hat{\mathbf{Q}}) \quad (\text{B.26})$$

on a ainsi,

$$\mathbf{\Gamma}_\perp = \mathbf{\Gamma} - (\mathbf{\Gamma} \cdot \hat{\mathbf{Q}}) \hat{\mathbf{Q}} \quad (\text{B.27})$$

De (B.27) on déduit,

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{\perp}^{\dagger} \cdot \Gamma_{\perp} &= \{\Gamma^{\dagger} - (\Gamma^{\dagger} \cdot \hat{\mathbf{Q}})\hat{\mathbf{Q}}\} \cdot \{\Gamma - (\Gamma \cdot \hat{\mathbf{Q}})\hat{\mathbf{Q}}\} \\
 &= \Gamma^{\dagger} \cdot \Gamma - (\Gamma^{\dagger} \cdot \hat{\mathbf{Q}})(\Gamma \cdot \hat{\mathbf{Q}}) \\
 &= \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_{\alpha}\hat{Q}_{\beta})\Gamma_{\alpha}^{\dagger}\Gamma_{\beta}
 \end{aligned}$$

avec α et β représentant x , y , ou z , et δ désignant le symbole de Kronecker.

$$\Gamma_{\perp}^{\dagger} \cdot \Gamma_{\perp} = \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_{\alpha}\hat{Q}_{\beta})\Gamma_{\alpha}^{\dagger}\Gamma_{\beta} \quad (\text{B.28})$$

De plus,

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\sigma} \cdot \Gamma_{\perp} &= \sigma_x \Gamma_{\perp x} + \sigma_y \Gamma_{\perp y} + \sigma_z \Gamma_{\perp z} \\
 \langle \sigma_f \lambda_f | \sigma_{\alpha} \Gamma_{\perp \alpha} | \sigma_i \lambda_i \rangle &= \langle \sigma_f | \sigma_{\alpha} | \sigma_i \rangle \langle \lambda_f | \Gamma_{\perp \alpha} | \lambda_i \rangle \\
 \langle \sigma_i \lambda_i | (\sigma_{\alpha} \Gamma_{\perp \alpha})^{\dagger} | \sigma_f \lambda_f \rangle \langle \sigma_f \lambda_f | \sigma_{\beta} \Gamma_{\perp \beta} | \sigma_i \lambda_i \rangle &= \langle \sigma_i | \sigma_{\alpha} | \sigma_f \rangle \langle \sigma_f | \sigma_{\beta} | \sigma_i \rangle \langle \lambda_i | \Gamma_{\perp \alpha}^{\dagger} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \Gamma_{\perp \beta} | \lambda_i \rangle
 \end{aligned}$$

La relation de fermeture donne

$$\sum_{\sigma_f} \langle \sigma_i | \sigma_{\alpha} | \sigma_f \rangle \langle \sigma_f | \sigma_{\beta} | \sigma_i \rangle = \langle \sigma_i | \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} | \sigma_i \rangle$$

et on peut démontrer que

$$\begin{aligned}
 \langle u | \sigma_{\alpha}^2 | u \rangle &= \langle v | \sigma_{\alpha}^2 | v \rangle = 1 \\
 \langle u | \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} | u \rangle &= -\langle v | \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} | v \rangle = i \text{ pour } \alpha \neq \beta
 \end{aligned}$$

avec u et v représentant les deux états possibles *up* et *down* du neutron. On considère ici un flux de neutrons incidents non polarisés. Dans ce cas, la probabilité d'avoir un neutron de spin *up* ou *down* est

$$p_u = p_v = \frac{1}{2}$$

et on en déduit que

$$\begin{aligned}\sum_{\sigma_i} p_{\sigma} \langle \sigma_i | \sigma_x^2 | \sigma_i \rangle &= 1 \\ \sum_{\sigma_i} p_{\sigma} \langle \sigma_i | \sigma_x \sigma_y | \sigma_i \rangle &= 0\end{aligned}$$

Ainsi,

$$\sum_{\sigma_i, \sigma_f} p_{\sigma} |\langle \sigma_f \lambda_f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Gamma}_{\perp} | \sigma_i \lambda_i \rangle|^2 = \sum_{\alpha} \langle \lambda_i | \Gamma_{\perp \alpha}^{\dagger} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \Gamma_{\perp \alpha} | \lambda_i \rangle \quad (\text{B.29})$$

On rappelle l'équation (B.23),

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} = (1, 913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f} \sum_{\sigma_i \sigma_f} p_{\lambda_i} p_{\sigma_i} |\langle \sigma_f \lambda_f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Gamma}_{\perp} | \sigma_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega)$$

Or d'après les équations (B.29) et (B.28), on peut déduire

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} &= (1, 913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f} \sum_{\sigma_i \sigma_f} p_{\lambda_i} p_{\sigma_i} |\langle \sigma_f \lambda_f | \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Gamma}_{\perp} | \sigma_i \lambda_i \rangle|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega) \\ &= (1, 913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i \lambda_f} p_{\lambda_i} \sum_{\alpha} \langle \lambda_i | \Gamma_{\perp \alpha}^{\dagger} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \Gamma_{\perp \alpha} | \lambda_i \rangle \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega) \\ &= (1, 913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\lambda_i} p_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \boldsymbol{\Gamma}_{\perp}^{\dagger} \cdot \boldsymbol{\Gamma}_{\perp} | \lambda_i \rangle \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega) \\ &= (1, 913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_{\alpha} \hat{Q}_{\beta}) \\ &\quad \times \sum_{\lambda_i \lambda_f} p_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \Gamma_{\alpha}^{\dagger} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \Gamma_{\beta} | \lambda_i \rangle \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega)\end{aligned}$$

avec $\hbar\omega = E_i - E_f$.

Finalemnt on a :

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_f} &= (1, 913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_{\alpha} \hat{Q}_{\beta}) \\ &\quad \times \sum_{\lambda_i, \lambda_f} p_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \Gamma_{\alpha}^{\dagger} | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \Gamma_{\beta} | \lambda_i \rangle \delta(\hbar\omega + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f})\end{aligned}} \quad (\text{B.30})$$

3 Cas particulier des ions 3d

Soit un ion avec plusieurs électrons j non appariés, on pose $\sum_j \mathbf{s}_j = \mathbf{S}$. L'hypothèse, que nous introduisons ici, est que l'ion considéré appartient aux TMI de type 3d. De cette façon, on peut supposer que son mouvement orbital \mathbf{L} est bloqué ($L=0$), et en déduire

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}_S \quad (\text{B.31})$$

D'après (B.21) on a:

$$\mathbf{\Gamma}_{\perp S} = \sum_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \{ \hat{\mathbf{Q}} \times (\mathbf{s}_j \times \hat{\mathbf{Q}}) \} \quad (\text{B.32})$$

Par identification entre (B.32) et (B.26), on obtient la relation

$$\mathbf{\Gamma}_S = \sum_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \mathbf{s}_j \quad (\text{B.33})$$

On pose $\mathbf{r}_j = \mathbf{R}_d + \mathbf{r}_\nu$, avec \mathbf{r}_j position de l'électron j de l'ion, \mathbf{R}_d position du noyau de l'ion, et \mathbf{r}_ν distance entre le noyau et l'électron j .

Ainsi des équations (B.31) et (B.33) on déduit,

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}_S = \sum_d \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_d) \sum_{\nu(d)} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\nu) \mathbf{s}_\nu \quad (\text{B.34})$$

$$\langle \lambda_f | \mathbf{\Gamma} | \lambda_i \rangle_d = \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_d) \sum_{\nu(d)} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\nu) \mathbf{s}_\nu | \lambda_i \rangle \quad (\text{B.35})$$

On remarque que

$$\sum_{\nu(d)} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\nu) \mathbf{s}_\nu | \lambda_i \rangle = \int \rho_S \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.36})$$

avec ρ_S la densité de spins non appariés de l'ion.

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\nu) \mathbf{s}_\nu \quad (\text{B.37})$$

On en déduit que

$$\begin{aligned}
 \langle \lambda_f | \Gamma | \lambda_i \rangle_d &= \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_d) \sum_{\nu(d)} \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_\nu) \mathbf{s}_\nu | \lambda_i \rangle \\
 &= \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_d) \int \rho_S \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} | \lambda_i \rangle \\
 &= F_d(\mathbf{Q}) \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{ld}) \mathbf{S}_d | \lambda_i \rangle
 \end{aligned} \tag{B.38}$$

avec

$$F_d(\mathbf{Q}) = \int \rho_d(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{B.39}$$

et ρ_d la densité de spins non appariés normalisés.

Ainsi en repartant de l'équation (B.30), et en utilisant (B.38) et (B.39) on obtient:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= (1,913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \sum_{\lambda_i \lambda_f} p_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \Gamma_\alpha^+ | \lambda_f \rangle \langle \lambda_f | \Gamma_\beta | \lambda_i \rangle \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega) \\
 &= (1,913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \sum_{d_f} \sum_{d_i} F_{d_f}^*(\mathbf{Q}) F_{d_i}(\mathbf{Q}) \\
 &\quad \times \sum_{\lambda_i \lambda_f} p_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{d_f}) \mathbf{S}_{d_f}^\alpha | \lambda_f \rangle \\
 &\quad \times \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{d_i}) \mathbf{S}_{d_i}^\beta | \lambda_i \rangle \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega)
 \end{aligned}$$

Finalement

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= (1,913r_0)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \sum_{d_f} \sum_{d_i} F_{d_f}^*(\mathbf{Q}) F_{d_i}(\mathbf{Q}) \\
 &\quad \times \sum_{\lambda_i \lambda_f} p_{\lambda_i} \langle \lambda_i | \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{d_f}) \mathbf{S}_{d_f}^\alpha | \lambda_f \rangle \\
 &\quad \times \langle \lambda_f | \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{d_i}) \mathbf{S}_{d_i}^\beta | \lambda_i \rangle \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + \hbar\omega)
 \end{aligned}
 } \tag{B.40}$$

avec $\hbar\omega = E_i - E_f$.

Si on réécrit l'équation obtenue (B.40) avec les notations utilisées dans le corps de texte partie II chapitre 6 section 2, on a alors,

$$\begin{aligned}
 |\lambda_i\rangle &= |SM\rangle & \text{et} & & |\lambda_f\rangle &= |S'M'\rangle \\
 E_i &= E(S) & \text{et} & & E_f &= E(S') \\
 k_i &= k & \text{et} & & k_f &= k' \\
 (1,913r_0)^2 &= & & & \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right) \\
 p_{\lambda_i} &= & & & \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{E(S)}{k_B T}\right) \exp[-2W(\mathbf{Q})]
 \end{aligned}$$

avec Z la fonction de partition, N le nombre total d'agrégats magnétiques considérés dans le système étudié, et $\exp[-2W(\mathbf{Q})]$ le facteur de Debye-Waller.

On retrouve bien alors l'expression

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= C \exp\left(-\frac{E(S)}{k_B T}\right) \sum_{\alpha,\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}\right) \sum_{j,j'} \exp[i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})] \\
 &\times \sum_{M,M'} \langle SM | \hat{S}_j^\alpha | S'M' \rangle \langle S'M' | \hat{S}_{j'}^\beta | SM \rangle \delta\{\hbar\omega + E(S) - E(S')\} \quad (\text{B.41})
 \end{aligned}$$

où,

$$C = \frac{N}{Z} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right)^2 \frac{k'}{k} F^2(\mathbf{Q}) \exp[-2W(\mathbf{Q})]$$

Annexe C

L'hamiltonien de spin d'une paire Co^{2+}

1 Hamiltonien avec anisotropie axiale et échange isotrope

Soit l'hamiltonien d'une paire Co^{2+} :

$$H = D(S_{z1}^2 + S_{z2}^2) - 2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

avec $S_1 = S_2 = 3/2$, D anisotropie axiale, et J constante d'échange isotrope. On se place dans la base $\mathcal{B} = \{|m_{S_1}, m_{S_2}\rangle\}$ qui comporte $(2S_1 + 1)(2S_2 + 1) = 16$ états, avec $m_S \in \{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}\}$.

On réécrit H de la façon suivante:

$$H = D(S_{z1}^2 + S_{z2}^2) - 2JS_{z1} \cdot S_{z2} - J(S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$$

car $2(S_{x1}S_{x2} + S_{y1}S_{y2}) = (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$. On rappelle par ailleurs que

$$S^+|S, m_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - m_S(m_S+1)}|S, m_S+1\rangle$$

et que

$$S_z|S, m_S\rangle = m_S|S, m_S\rangle$$

On peut à présent construire la matrice H dans la base \mathcal{B} . On obtient:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_3 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_4 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_8 & 0 & 0 & E_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & E_1/9 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 & E_2/9 & 0 & 0 & E_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_4 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & E_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_9 & 0 & 0 & E_2/9 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & E_1/9 & 0 & 0 & E_7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_3 & 0 & 0 & E_8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & 0 & E_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 & 0 & E_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_1 \end{pmatrix}$$

avec pour éléments diagonaux:

$$E_1 = \langle \overline{3/2}, \overline{3/2} | H | \overline{3/2}, \overline{3/2} \rangle = 9(D - J)/2$$

$$E_2 = \langle \overline{3/2}, 3/2 | H | \overline{3/2}, 3/2 \rangle = 9(D + J)/2$$

$$E_3 = \langle \overline{3/2}, \overline{1/2} | H | \overline{3/2}, \overline{1/2} \rangle = (5D - 3J)/2$$

$$E_4 = \langle \overline{3/2}, 1/2 | H | \overline{3/2}, 1/2 \rangle = (5D + 3J)/2$$

et pour éléments non-diagonaux:

$$E_7 = -2\sqrt{3}J$$

$$E_8 = -3J$$

$$E_9 = -4J$$

la base étant ordonnée de la manière suivante:

$$\mathcal{B} = |\overline{3/2}, \overline{3/2}\rangle, |\overline{3/2}, \overline{1/2}\rangle, |\overline{3/2}, 1/2\rangle, \dots, |3/2, 3/2\rangle$$

On obtient, grâce à Mathematica, les valeurs propres de H suivantes:

$$\mathcal{E}_1 = \frac{5D - 9J}{2}$$

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1$$

$$\mathcal{E}_3 = \frac{9(D - J)}{2}$$

$$\mathcal{E}_4 = \mathcal{E}_3$$

$$\mathcal{E}_5 = \frac{5D + 3J}{2}$$

$$\mathcal{E}_6 = \mathcal{E}_5$$

$$\mathcal{E}_7 = \mathcal{E}_5$$

$$\mathcal{E}_8 = \mathcal{E}_5$$

$$\mathcal{E}_9 = \frac{5D + 9J - 2\sqrt{\Delta_1}}{2}$$

$$\mathcal{E}_{10} = \frac{5D + 9J + 2\sqrt{\Delta_1}}{2}$$

$$\mathcal{E}_{11} = \frac{3D + J - 2\sqrt{\Delta_2}}{2}$$

$$\mathcal{E}_{12} = \mathcal{E}_{11}$$

$$\mathcal{E}_{13} = \frac{3D + J + 2\sqrt{\Delta_2}}{2}$$

$$\mathcal{E}_{14} = \mathcal{E}_{13}$$

$$\mathcal{E}_{15} = \frac{5D + J - 2\sqrt{\Delta_3}}{2}$$

$$\mathcal{E}_{16} = \frac{5D + J + 2\sqrt{\Delta_3}}{2}$$

avec

$$\Delta_1 = 4D^2 + 9J^2$$

$$\Delta_2 = D^2 + 2DJ + 25J^2$$

$$\Delta_3 = 4D^2 + 16DJ + 25J^2$$

De même, Mathematica nous permet de calculer les vecteurs propres de H . On obtient:

$$|\mathcal{E}_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1/2, 3/2\rangle + |3/2, 1/2\rangle)$$

$$|\mathcal{E}_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\overline{1/2}, \overline{3/2}\rangle + |\overline{3/2}, \overline{1/2}\rangle)$$

$$|\mathcal{E}_3\rangle = |3/2, 3/2\rangle$$

$$|\mathcal{E}_4\rangle = |\overline{3/2}, \overline{3/2}\rangle$$

$$|\mathcal{E}_5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|1/2, 3/2\rangle + |3/2, 1/2\rangle)$$

$$|\mathcal{E}_6\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\overline{1/2}, \overline{3/2}\rangle + |\overline{3/2}, \overline{1/2}\rangle)$$

$$|\mathcal{E}_7\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\overline{3/2}, \overline{1/2}\rangle + |1/2, \overline{3/2}\rangle)$$

$$|\mathcal{E}_8\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\overline{1/2}, \overline{3/2}\rangle + |\overline{3/2}, \overline{1/2}\rangle)$$

$$|\mathcal{E}_9\rangle = \alpha_1 \left(|3/2, \overline{3/2}\rangle - |\overline{3/2}, 3/2\rangle \right) + \beta_1 \left(|1/2, \overline{1/2}\rangle - |\overline{1/2}, 1/2\rangle \right)$$

$$|\mathcal{E}_{10}\rangle = \alpha_2 \left(|3/2, \overline{3/2}\rangle - |\overline{3/2}, 3/2\rangle \right) + \beta_2 \left(|1/2, \overline{1/2}\rangle - |\overline{1/2}, 1/2\rangle \right)$$

$$|\mathcal{E}_{11}\rangle = \alpha_3 \left(|\overline{1/2}, 3/2\rangle + |3/2, \overline{1/2}\rangle \right) + \beta_3 |1/2, 1/2\rangle$$

$$|\mathcal{E}_{12}\rangle = \alpha_3 \left(|\overline{3/2}, 1/2\rangle + |1/2, \overline{3/2}\rangle \right) + \beta_3 |\overline{1/2}, \overline{1/2}\rangle$$

$$|\mathcal{E}_{13}\rangle = \alpha_4 \left(|\overline{1/2}, 3/2\rangle + |3/2, \overline{1/2}\rangle \right) + \beta_4 |1/2, 1/2\rangle$$

$$|\mathcal{E}_{14}\rangle = \alpha_4 \left(|\overline{3/2}, 1/2\rangle + |1/2, \overline{3/2}\rangle \right) + \beta_4 |\overline{1/2}, \overline{1/2}\rangle$$

$$|\mathcal{E}_{15}\rangle = \alpha_5 \left(|\overline{3/2}, 3/2\rangle + |3/2, \overline{3/2}\rangle \right) + \beta_5 \left(|\overline{1/2}, 1/2\rangle + |1/2, \overline{1/2}\rangle \right)$$

$$|\mathcal{E}_{16}\rangle = \alpha_6 \left(|\overline{3/2}, 3/2\rangle + |3/2, \overline{3/2}\rangle \right) + \beta_6 \left(|\overline{1/2}, 1/2\rangle + |1/2, \overline{1/2}\rangle \right)$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{3J}{2\sqrt{\Delta_1 + 2D\sqrt{\Delta_1}}}, & \beta_1 &= \frac{2D + \sqrt{\Delta_1}}{2\sqrt{\Delta_1 + 2D\sqrt{\Delta_1}}} \\ \alpha_2 &= \frac{3J}{2\sqrt{\Delta_1 - 2D\sqrt{\Delta_1}}}, & \beta_2 &= \frac{2D - \sqrt{\Delta_1}}{2\sqrt{\Delta_1 - 2D\sqrt{\Delta_1}}} \\ \alpha_3 &= \frac{\sqrt{6}J}{\sqrt{\Delta_2 + (D+J)\sqrt{\Delta_2}}}, & \beta_3 &= \frac{D + J + \sqrt{\Delta_2}}{\sqrt{2\Delta_2 + 2(D+J)\sqrt{\Delta_2}}} \\ \alpha_4 &= \frac{\sqrt{6}J}{\sqrt{\Delta_2 - (D+J)\sqrt{\Delta_2}}}, & \beta_4 &= \frac{D + J - \sqrt{\Delta_2}}{\sqrt{2\Delta_2 - 2(D+J)\sqrt{\Delta_2}}} \\ \alpha_5 &= \frac{3J}{2\sqrt{\Delta_3 + (D+2J)\sqrt{\Delta_3}}}, & \beta_5 &= \frac{2D + 4J + \sqrt{\Delta_3}}{2\sqrt{\Delta_3 + (D+2J)\sqrt{\Delta_3}}} \\ \alpha_6 &= \frac{3J}{2\sqrt{\Delta_3 - (D+2J)\sqrt{\Delta_3}}}, & \beta_6 &= \frac{2D + 4J - \sqrt{\Delta_3}}{2\sqrt{\Delta_3 - (D+2J)\sqrt{\Delta_3}}} \end{aligned}$$

On vérifie bien que

$$2\alpha_1^2 + 2\beta_1^2 = 1$$

$$2\alpha_2^2 + 2\beta_2^2 = 1$$

$$2\alpha_3^2 + \beta_3^2 = 1$$

$$2\alpha_4^2 + \beta_4^2 = 1$$

$$2\alpha_5^2 + 2\beta_5^2 = 1$$

$$2\alpha_6^2 + 2\beta_6^2 = 1$$

Remarque: pour $J = 0$, tout les α_i sont nuls.

Les quatre plus bas niveaux d'énergie, qui nous intéressent pour l'interprétation de nos spectres expérimentaux présentés dans le corps de texte, correspondent dans l'ordre croissant à ε_9 , $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{12}$, et ε_{15} . On définit, de plus, les transitions énergétiques suivantes:

$$\Delta E_1 = \varepsilon_{11} - \varepsilon_9 \tag{C.1}$$

$$\Delta E_2 = \varepsilon_{15} - \varepsilon_9 \tag{C.2}$$

2 Hamiltonien avec anisotropie axiale, échange anisotrope et contribution de Dzyaloshinski-Moryia

Soit l'hamiltonien d'une paire Co²⁺:

$$H = D(S_{z1}^2 + S_{z2}^2) - 2J_{\parallel}S_{z1}S_{z2} - J_{\perp}(S_1^+S_2^- + S_1^-S_2^+) + d_z(S_{x1}S_{y2} - S_{y1}S_{x2})$$

On peut à présent construire l'hamiltonien H dans la même base \mathcal{B} que précédemment. On obtient:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_3 & 0 & 0 & E_8^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_4 & 0 & 0 & E_7^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 & E_8^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_8 & 0 & 0 & E_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & E_1/9 & 0 & 0 & E_7^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 & E_2/9 & 0 & 0 & E_9^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_4 & 0 & 0 & E_7^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & E_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_9 & 0 & 0 & E_2/9 & 0 & 0 & E_8^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & E_1/9 & 0 & 0 & E_7^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_3 & 0 & 0 & E_8^* \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_8 & 0 & 0 & E_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_7 & 0 & 0 & E_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_8 & 0 & E_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_1 \end{pmatrix}$$

avec

$$E_1 = \langle \overline{3/2}, \overline{3/2} | H | \overline{3/2}, \overline{3/2} \rangle = 9(D - J_{\parallel})/2$$

$$E_2 = \langle \overline{3/2}, 3/2 | H | \overline{3/2}, 3/2 \rangle = 9(D + J_{\parallel})/2$$

$$E_3 = \langle \overline{3/2}, \overline{1/2} | H | \overline{3/2}, \overline{1/2} \rangle = (5D - 3J_{\parallel})/2$$

$$E_4 = \langle \overline{3/2}, 1/2 | H | \overline{3/2}, 1/2 \rangle = (5D + 3J_{\parallel})/2$$

et

$$E_7 = -2\sqrt{3}J_{\perp} - \sqrt{3}id_z$$

$$E_8 = -3J_{\perp} - \frac{3}{2}id_z$$

$$E_9 = -4J_{\perp} + 2id_z$$

Mathematica nous permet de retrouver encore une fois ε_{15} , $\varepsilon_{11,12}$, et ε_9 . On obtient directement $\varepsilon_{11,12}$. Pour déterminer ε_9 et ε_{15} par contre, on doit passer par la résolution d'un polynôme d'ordre quatre pour $J < 0$. On a finalement:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{15} = & \frac{5}{2} (D + J_{\parallel}) + \sqrt{d_z^2 + 4J_{\perp}^2} \\ & - \frac{1}{2} \sqrt{16D^2 + 13d_z^2 + 32DJ_{\parallel} + 16J_{\parallel}^2 + 52J_{\perp}^2 - \frac{16Dd_z^2 + 16d_z^2J_{\parallel} + 64DJ_{\perp}^2 + 64J_{\parallel}J_{\perp}^2}{\sqrt{d_z^2 + 4J_{\perp}^2}}} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_{11,12} = \frac{1}{2} (3D + J_{\parallel} - 2\sqrt{D^2 + 6d_z^2 + 2DJ_{\parallel} + J_{\parallel}^2 + 24J_{\perp}^2})$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_9 = & \frac{5}{2} (D + J_{\parallel}) - \sqrt{d_z^2 + 4J_{\perp}^2} \\ & - \frac{1}{2} \sqrt{16D^2 + 13d_z^2 + 32DJ_{\parallel} + 16J_{\parallel}^2 + 52J_{\perp}^2 + \frac{16Dd_z^2 + 16d_z^2J_{\parallel} + 64DJ_{\perp}^2 + 64J_{\parallel}J_{\perp}^2}{\sqrt{d_z^2 + 4J_{\perp}^2}}} \end{aligned}$$

De même que dans la section précédente, on peut définir:

$$\Delta E_1 = \varepsilon_{11} - \varepsilon_9$$

$$\Delta E_2 = \varepsilon_{15} - \varepsilon_9$$

3 Comparaison des valeurs de $\Delta E_2 - \Delta E_1$

Les spectres INS de ZnO:Co , présentés dans la partie II chapitre 7, permettent de mettre en évidence, pour la structure en double pic correspondant à $J^{(1)}$,

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = 0,22 \text{ THz} = 0,91 \text{ meV} \quad (\text{C.3})$$

et pour la structure en double pic correspondant à $J^{(2)}$,

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = 0,17 \text{ THz} = 0,70 \text{ meV} \quad (\text{C.4})$$

Or, il est à noter que le modèle généralement utilisé de l'hamiltonien de spin d'une paire Co^{2+} , ne prenant en compte que l'anisotropie axiale et l'échange isotrope (voir section 1 de cette annexe) ne permet pas de reproduire correctement les valeurs de $\Delta E_2 - \Delta E_1$ (voir figure C.1).

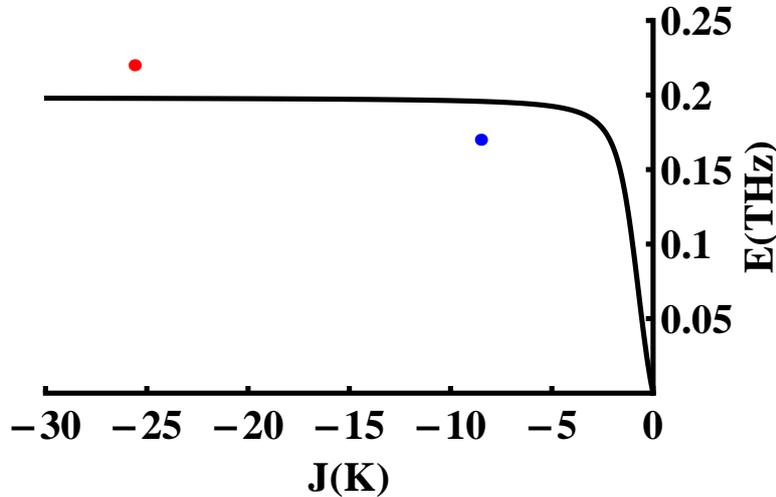


FIG. C.1: La courbe en noir représente $E(\text{THz}) = \Delta E_2 - \Delta E_1$ en fonction de la constante d'échange $J(K)$ pour l'hamiltonien de spin ne prenant en compte que l'anisotropie axiale et l'échange isotrope. Le point rouge correspond à la mesure expérimentale de $\Delta E_2 - \Delta E_1$ pour la structure en double pic correspondant à $J^{(1)}$, celui en bleu à la mesure expérimentale de $\Delta E_2 - \Delta E_1$ pour la structure en double pic correspondant à $J^{(2)}$.

Pour pouvoir "fitter" correctement ces deux mesures de $E(\text{THz}) = \Delta E_2 - \Delta E_1$, on prend un hamiltonien de spin amélioré considérant cette fois l'échange anisotrope $J_{\perp} \neq J_{\parallel}$

et une contribution de Dzyaloshinski-Moryia selon z , de constante d_z (voir section 2 de cette annexe). La figure C.2 donne en rouge l'ensemble des couples solutions $\{J_{\parallel}, d_z\}$ permettant de simuler correctement la valeur $E(THz) = \Delta E_2 - \Delta E_1 = 0,22 THz$, et en bleu l'ensemble des couples solutions $\{J_{\parallel}, d_z\}$ permettant de simuler correctement la valeur $E(THz) = \Delta E_2 - \Delta E_1 = 0,17 THz$.

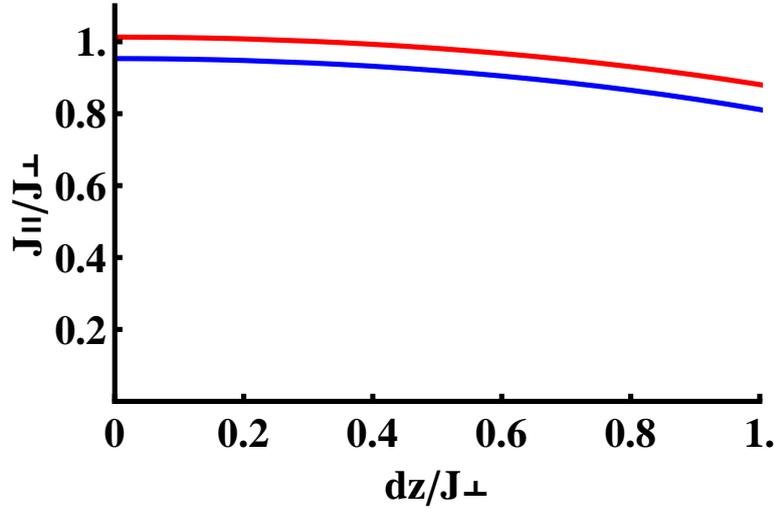


FIG. C.2: La courbe en rouge représente l'ensemble des couples solutions $\{J_{\parallel}, d_z\}$ pour $E(THz) = \Delta E_2 - \Delta E_1 = 0,22 THz$. La courbe en bleu représente l'ensemble des couples solutions $\{J_{\parallel}, d_z\}$ pour $E(THz) = \Delta E_2 - \Delta E_1 = 0,17 THz$.

Bien qu'il ne s'agisse ici que d'hypothèses, on peut constater, d'après les résultats donnés figure C.2, qu'un tel modèle permettrait de simuler correctement les deux mesures expérimentales de $E(THz) = \Delta E_2 - \Delta E_1$, tout en restant cohérent avec les ordres de grandeurs attendues et estimées pour $J_{\parallel}/J_{\perp} \sim 1,0$ et $d_z/J_{\perp} \sim 0,1$. En effet, un couple de valeur raisonnable $\{J_{\parallel}^{(1)}, d_z^{(1)}\}$ pourrait permettre de simuler de façon exact la position des deux pics correspondant à $J^{(1)}$, et de la même manière un autre couple $\{J_{\parallel}^{(2)}, d_z^{(2)}\}$ permettrait de simuler de façon exact la position des deux pics correspondant à $J^{(2)}$.

Annexe D

Les agrégats magnétiques et leur probabilité

1 Définition des différents agrégats magnétiques

		Classe			
		1 ^{ers} voisins	2 ^{ds} voisins	3 ^{èmes} voisins	etc...
Type	ion isolé				
	paire				
	triplets	 fermé ouvert	 fermé ouvert	 fermé ouvert	
	etc...				

FIG. D.1: Distinction entre les différents agrégats magnétiques, selon leur classe et leur type. A noter que la classification ici est simplifiée, car à partir des triplets, il peut exister des classes mixtes. Par exemple un triplet $1-2-3$ ouvert peut appartenir à la classe mixte des premiers et seconds voisins, si $1-2$ sont premiers voisins et $2-3$ seconds voisins.

Par agrégat magnétique, on entend un petit groupe d'ions magnétiques qui sont suffisamment proches pour avoir des interactions entre eux, et suffisamment éloignés des autres ions magnétiques pour pouvoir ignorer les interactions avec ces derniers. L'agrégat magnétique de plus petite taille est constitué d'un seul ion magnétique, puis vient l'agrégat comprenant deux ions magnétiques, il s'agit d'une paire, puis l'agrégat comprenant trois ions magnétiques, il s'agit d'un triplet (il existe deux types de triplet, triplet ouvert

et fermé), etc. Mis à part les ions isolés, ces types d'agrégats appartiennent à différentes classes en fonction de la distance séparant les ions magnétiques, on a ainsi les agrégats (paires, triplets, etc...) appartenant à la classe des plus proches voisins (NN pour Nearest Neighbor), puis ceux appartenant à la classe des seconds plus proches voisins (NNN pour Next Nearest Neighbor, ou 2NN), puis à la classe des troisièmes plus proches voisins (3NN), etc (voir figure D.1).

Dans le cadre d'une étude sur les DMS II-VI, deux types de réseau cristallin sont à prendre en considération, le cubique face centré (pour la structure ZB) et l'hexagonale compact (pour la structure W). La figure D.2 donne, sous forme de tableau, pour ces deux structures, la distance séparant les voisins allant du premier au cinquième voisin et le nombre de voisins associé à chaque distance, noté z , et communément appelé nombre de coordination.

Cubique face centré (fcc)				Hexagonale compact (hcp)			
voisins	distance	z	échange	voisins	distance	z	échange
NN	a	12	J_1	NN	a	$6^{\text{in}}, 6^{\text{out}}$	$J_1^{\text{in}}, J_1^{\text{out}}$
2NN	$a\sqrt{2}$	6	J_2	2NN	$a\sqrt{2}$	6	J_2
3NN	$a\sqrt{3}$	24	J_3	3NN	$a\sqrt{8/3}$	2	J_3'
4NN	$2a$	12	J_4	4NN	$a\sqrt{3}$	$6^{\text{in}}, 12^{\text{out}}$	$J_3^{\text{in}}, J_3^{\text{out}}$
5NN	$a\sqrt{5}$	24	J_5	5NN	$a\sqrt{11/3}$	12	J_4'

FIG. D.2: Tableau donnant pour les réseaux cubique face centré (fcc) et hexagonal compact (hcp), la distance respectve des voisins du premier au cinquième, ainsi que le nombre de coordination z et la constante d'échange correspondante.

2 Probabilité des différents agrégats magnétiques

Nous allons à présent discuter de la probabilité de présence des différents agrégats magnétiques au sein d'un DMS, afin d'établir deux choses. Premièrement, pourquoi dans notre étude sur l'échange dans le ZnO:Co faiblement dopé (autour de 2 %), il n'a été question quasi-exclusivement que de paires. Deuxièmement, pourquoi il a été considéré, dans les travaux originaux de la partie III, que la probabilité d'une paire était proportionnelle à son nombre de coordination. Ce type de discussion a, par ailleurs, largement été développée dans les articles [280, 281, 282].

P_c la probabilité d'avoir un agrégat c de classe et type fixé, est donné, d'après les

articles cités précédemment, comme suit

$$P_c = \sum_{r=1}^{N_c} n_r \cdot x^{n_c-1} \cdot (1-x)^{m_r} \quad (\text{D.1})$$

avec x la concentration de dopage en ions magnétiques, n_c le nombre d'impuretés magnétiques que contient le type d'agrégat considéré. N_c est le nombre des différentes configurations pour le type d'agrégat considéré, chaque r correspondant donc à la $r^{\text{ième}}$ configuration. Enfin, n_r est le nombre d'agrégats identiques pour la $r^{\text{ième}}$ configuration, et m_r le nombre de sites du réseau cristallin qui correspondent à une interaction avec un au moins des atomes d'un agrégat à la distance inférieure ou égale à celle de la distance d'interaction magnétique la plus grande considérée dans le modèle pour la $r^{\text{ième}}$ configuration.

2.1 Agrégats premiers voisins

Pour simplifier l'explication ci-dessus, prenons des exemples. On cherche à établir la formule explicite de (D.1) pour l'agrégat ion isolé noté S, la paire notée D, le triplet ouvert noté OT et le triplet fermé noté CT , dans un réseau hexagonal compact, et prenant en compte uniquement l'interaction magnétique des premiers voisins NN. On obtient:

$$\begin{aligned} S &= (1-x)^{12} \\ D &= 12x(1-x)^{18} \\ OT &= 90x^2(1-x)^{24} + 36x^2(1-x)^{23} \\ CT &= 24x^2(1-x)^{22} \end{aligned}$$

la représentation graphique de ces fonctions est donnée figure D.3, où OT correspond à T_A , CT à T_B , et x à l'abscisse p . Pour une concentration de 2 %, comme dans le cas de l'échantillon de ZnO dopé Co, on a environ 79 % d'ions isolés, 17 % de paires, 3 % de triplets ouverts et 0,6% de triplets fermés [280]. Ainsi par cette approche, on constate que la somme des agrégats ions isolés et paires prendrait en compte plus de 95 % des dopants, l'ensemble des agrégats au delà des paires se réduisant à moins de 5 %.

De telles constatations confirment les observations faites par spectroscopie INS dans le $\text{Zn}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}$. En effet les différences d'amplitude des pics observées pour les différents type d'agrégats magnétiques NN correspondent aux différences de probabilités calculées et présentées figure D.3.

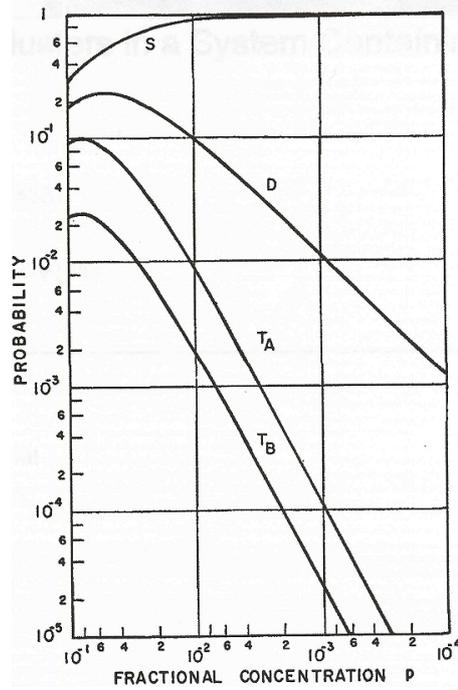


FIG. D.3: Représentation graphique des probabilités en fonction de la concentration des dopants magnétiques p , d'avoir dans un réseau hexagonal compact des agrégats magnétiques premiers voisins de type ion isolé S, paire D, triplet ouvert T_A , et triplet fermé T_B [280].

2.2 Agrégats à plus grande distance

Si la formule (D.1) est générale, l'exemple pris par la suite ne prenait en compte que la classe des agrégats premiers voisins NN. Il s'agit à présent pour nous d'étudier, les paires appartenant à des classes supérieures à savoir 2NN, 3NN,... Dans le cas particulier d'une paire la formule (D.1) devient

$$P_i = z_i \cdot x^2 \cdot (1 - x)^{m_{ij}} \quad (\text{D.2})$$

où P_i est la probabilité d'avoir une paire de classe i , z_i est le nombre de coordination de la paire de classe i , et m_{ij} à la même définition que précédemment, dépendant à la fois de la classe i considérée et de la classe maximale prise en compte dans notre modèle du système de dopants. On a ainsi

$$P_i \propto z_i$$

et le rapport entre deux paires de classe différente, i et i' , donne,

$$\frac{P_{i'}}{P_i} = \frac{z_{i'}}{z_i} (1-x)^{m_{ij}-m_{i'j}}$$

Mais, la concentration x en dopants étant faible, par exemple dans notre échantillon de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ avec $x = 0,02$, on peut avoir $(1 - 0,02) = 0,98$. L'expression $(m_{ij} - m_{i'j})$ est généralement inférieure à 10, on a alors $0,80 < (1-x)^{m_{ij}-m_{i'j}} < 1$. D'où,

$$0,80 \frac{z_{i'}}{z_i} < \frac{P_{i'}}{P_i} < \frac{z_{i'}}{z_i} \quad (\text{D.3})$$

ainsi $P_{i'}/P_i$ pour de très faible concentrations est essentiellement déterminée par le rapport des nombres de coordination $z_{i'}/z_i$.

Une représentation graphique des différents agrégats jusqu'à la classe 7NN pour le réseau cubique face centrée est montrée figure D.4, d'après l'article [282]. Ainsi, on peut y voir, pour le cas cubique face centrée représenté, que plus la concentration x est faible, plus $P_{i'}/P_i$ tend vers $z_{i'}/z_i$ (voir figure D.2).

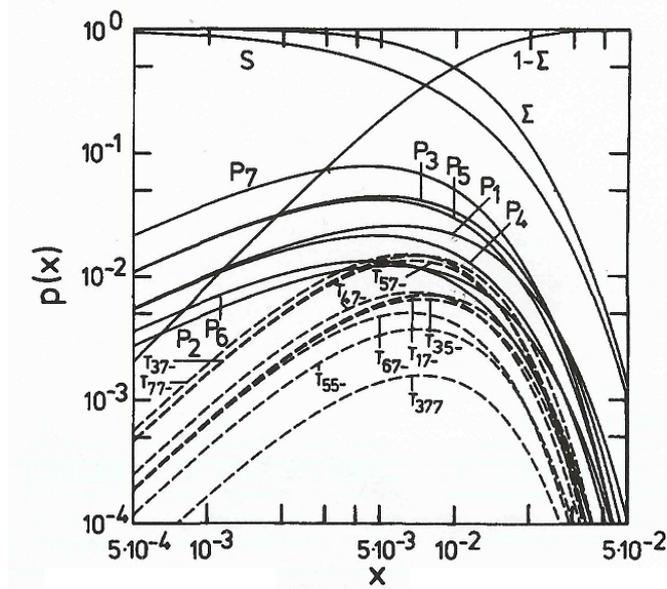


FIG. D.4: Représentation graphique des probabilités $p(x)$ pour différents agrégats dans un réseau cubique face centrée. S correspond aux ions isolés, P_1 à P_7 aux paires des 1NN aux 7NN, T_{lmn} aux triplets ($n = -$ signifiant ouvert). Σ correspond à la somme de l'ensemble des probabilités pour les agrégats représentés, et $(1 - \Sigma)$ à l'erreur due aux agrégats qui n'ont pas été pris en compte [282].

En effet, pour le cas cubique face centrée, les nombres de coordination pour 1NN et 4NN sont identiques et égaux à 12, ceux pour 3NN et 5NN sont identiques et égaux à 24 (soit le double des précédents), et enfin celui de 2NN est égal à 6 (soit la moitié du nombre de coordination de 1NN et 4NN, et le quart du nombre de coordination de 3NN et 5NN). Or, les probabilités représentées figure D.4 montrent bien que plus x est petit, plus les probabilités 1NN et 4NN se rapprochent pour se confondre, de même pour les probabilités 3NN et 5NN, et que, de plus, le rapport des probabilités entre les différentes classes de paires tend à se rapprocher de celui des nombre de coordination.

Annexe E

Unités énergétiques et leurs équivalences

L'expression de l'énergie peut prendre plusieurs forme (voir équation (E.1)). Aussi bien que l'unité officielle de l'énergie, dans le système international, soit le joule J , l'énergie peut être exprimée dans des unités dites équivalentes qui ne sont pas à proprement parler des unités énergétiques mais qui s'y rapportent. Il s'agit du hertz Hz , du mètre moins un m^{-1} , du kelvin K , et du tesla T .

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = k_B T = g\mu_B B \quad (\text{E.1})$$

Afin de simplifier la lecture du manuscrit, nous présentons ici un tableau de conversion entre les différentes unités les plus usitées dans l'expression de l'énergie [283].

	J	eV	cm^{-1}	T	K	Hz
1 J	1	$6,242 \times 10^{18}$	$5,035 \times 10^{22}$	$5,395 \times 10^{22}$	$7,241 \times 10^{22}$	$1,510 \times 10^{33}$
1 eV	$1,602 \times 10^{-19}$	1	$8,065 \times 10^3$	$0,863 \times 10^4$	$1,161 \times 10^4$	$2,417 \times 10^{14}$
1 cm^{-1}	$1,986 \times 10^{-23}$	$1,240 \times 10^{-4}$	1	1,070	1,439	$2,997 \times 10^{10}$
1 T	$18,55 \times 10^{-24}$	$11,58 \times 10^{-5}$	$9,34 \times 10^{-1}$	1	$13,44 \times 10^{-1}$	$2,800 \times 10^{10}$
1 K	$1,381 \times 10^{-23}$	$8,620 \times 10^{-5}$	$6,950 \times 10^{-1}$	0,744	1	$2,083 \times 10^{10}$
1 Hz	$6,626 \times 10^{-34}$	$4,136 \times 10^{-15}$	$3,336 \times 10^{-11}$	$3,572 \times 10^{-11}$	$4,798 \times 10^{-11}$	1

On précise également pour les unités magnétiques que $1 T = 10^4 G = 10^4 Oe$ avec G pour Gauss et Oe pour Oersted.

Annexe F

Index des acronymes

Par ordre d'apparition dans le texte :

ITRS : International Technology Roadmap for Semiconductors

FM/AFM : Ferromagnétique/Antiferromagnétique

DMS : Diluted Magnetic Semiconductor

TMI : Transition Metal Ion

MBE : Molecular Beam Epitaxy

PLD : Pulsed Laser Deposition

MOCVD : Metalorganic Chemical Vapor Deposition

SQUID : Superconducting Quantum Interference Device

XRD : X-Ray Diffraction

VIS-UV : Visible-Ultraviolet

TEM : Transmission Electron Microscopy

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

PE/PES : Photoemission/Photoemission Spectroscopy

IPE/IPES : Inverse Photoemission/Inverse Photoemission Spectroscopy

RKKY : Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

EPR : Electron Paramagnetic Resonance

EPR-HF : Electron Paramagnetic Resonance-High Frequency

INS : Inelastic Neutron Scattering

MST : Magnetization Steps

W : Wurtzite

ZB : Zinc-blende

DFT : Density Functional Theory

SDF : Spin Density Functional

LDA : Local Density Approximation

LSDA : Local Spin Density Approximation

LSDA+U : Local Spin Density Approximation + U

KKR : Korringa-Kohn-Rostoker

GGA : Generalized Gradient Approximation

DOS : Density of States

FPLO : Full Potential Local-Orbital

CI : Configuration Interaction

VBM : Valence Band Maximum

CTE : Charge Transfer Excitation

NN : Nearest Neighbors

DN : Distant Neighbors

TAS : Triple Axe Spectrometer

CVT : Chemical Vapor Transport

CTI : Control Temperature Insert

LFS/HFS : Low-Field Satellite/High-Field Satellite

Bibliographie

- [1] R. O. Kuzian, A. M. Daré, A. Savoyant, S. D'Ambrosio, and A. Stepanov, Phys. Rev. B **84**, 165207 (2011).
- [2] S. D'Ambrosio, V. Pashchenko, J.-M. Mignot, O. Ignatchik, R. O. Kuzian, A. Savoyant, Z. Golacki, K. Graszka, and A. Stepanov, Phys. Rev. B **86**, 035202 (2012).
- [3] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [4] P. R. Hammer, B. R. Bennett, M. J. Yang, and M. Johnson, Phys. Rev. Lett. **83**, 203 (1999).
- [5] B. J. van Wees, Phys. Rev. Lett. **84**, 5023 (2000).
- [6] P. R. Hammer, B. R. Bennett, M. J. Yang, and M. Johnson, Phys. Rev. Lett. **84**, 5024 (2000).
- [7] H. Ohno, Science **281**, 951 (1998).
- [8] R. R. Galazka, in *Proceedings of the 14th International Conference on the Physics of Semiconductors (ed. Wilson, B. L. H.) 133 (Institute of Physics, Bristol) (1978)*.
- [9] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett. **63**, 1849 (1989).
- [10] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [11] T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, and P. A. Wolff, Phys. Rev. Lett. **56**, 777 (1986).
- [12] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
- [13] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).

- [14] A. V. Esch, L. V. Bockstal, J. D. Boeck, G. Verbanck, A. S. van Steenberghe, P. J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, and G. Borghs, *Phys. Rev. B* **56**, 13103 (1997).
- [15] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. M. d'Aubigné, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 511 (1997).
- [16] D. Ferrand, J. Cibert, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, A. Wasiela, G. Fishman, A. Bonanni, H. Sitter, S. Kolesnik, J. Jaroszynski, et al., *J. Cryst. Growth* **214**, 387 (2000).
- [17] D. D. Awschalom and M. E. Flatté, *Nature* **3**, 153 (2007).
- [18] T. Dietl, D. D. Awschalom, M. Kaminska, and H. Ohno, (eds) *Spintronics (Semiconductors and Semimetals)* Elsevier **82** (2008).
- [19] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999).
- [20] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787 (1999).
- [21] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [22] T. Dietl, *Nature materials* **9**, 965 (2010).
- [23] C. Zener, *Phys. Rev.* **80**, 440 (1950).
- [24] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, *Nature* **408**, 944 (2000).
- [25] Y. Motsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* **291**, 854 (2001).
- [26] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Physica E* **10**, 251 (2001).
- [27] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2505 (2001).
- [28] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- [29] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, *J. Appl. Phys.* **92**, 6066 (2002).

-
- [30] J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu, and Y. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1338 (2004).
- [31] H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4020 (2002).
- [32] D. P. Norton, M. E. Overberg, S. J. Pearton, K. Pruessner, J. D. Budai, L. A. Boatner, M. F. Chisholm, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5488 (2003).
- [33] B. Pandey, S. Ghosh, P. Srivastava, P. Kumar, and D. Kanjilal, *J. Appl. Phys.* **105**, 033909 (2009).
- [34] K. R. Kittilstved, N. S. Norberg, and D. R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147209 (2005).
- [35] J. Cui, Q. Zeng, and U. J. Gibson, *J. Appl. Phys.* **99**, 08M113 (2006).
- [36] J. J. Wu, S. C. Liu, and M. H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1027 (2004).
- [37] S. Ramachandran, A. Tiwari, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5255 (2004).
- [38] K. P. Bhatti, S. Kundu, S. Chaudhary, S. C. Kashyap, and d. K. Pandey, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **39**, 4909 (2006).
- [39] S. Kolesnik, B. Dabrowski, and J. Mais, *J. Appl. Phys.* **95**, 2582 (2004).
- [40] H. Lin, T. S. Chin, J. C. Shih, S. H. Lin, T. M. Hong, R. T. Huang, F. R. Chen, and J. J. Kai, *J. Appl. Lett.* **85**, 621 (2004).
- [41] Y. Wang, L. Sun, L. Kong, J. Kang, X. Zhang, and R. Han, *J. Alloys Compd.* **423**, 256 (2006).
- [42] A. Manivannan, P. Dutta, G. Glaspell, and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **99**, 08M110 (2006).
- [43] T. Dietl, *Physica E* **35**, 293 (2006).
- [44] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117206 (2004).

- [45] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhonov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, K. Krishnan, et al., Phys. Rev. B **70**, 054424 (2004).
- [46] K. R. Kittilstved, D. A. Schwartz, A. C. Tuan, S. M. Heald, S. A. Chambers, and D. R. Gamelin, Phys. Rev. Lett. **97**, 037203 (2006).
- [47] K. H. Balk, R. M. Frazier, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, J. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard, W. Tang, M. Stavola, et al., Appl. Phys. Lett. **83**, 5458 (2003).
- [48] C. H. Park and D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **94**, 127204 (2005).
- [49] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, K. K. Zhuravlev, P. J. Simpson, and K. G. Lynn, Appl. Phys. Lett. **81**, 3807 (2002).
- [50] H. J. Lee, C. H. Park, S. Y. Jeong, K. J. Yee, C. R. Cho, M. H. Jung, and D. J. Chadi, Appl. Phys. Lett. **88**, 062504 (2006).
- [51] C. G. V. de Walle, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000).
- [52] A. Neys, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wihelm, and A. Rogalev, Phys. Rev. Lett. **100**, 157201 (2008).
- [53] A. Neys, V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, T. Kammermeier, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wihelm, and A. Rogalev, Phys. Rev. B **82**, 041202 (2010).
- [54] P. Sati, R. Hayn, R. Kuzian, S. Régnier, S. Schafer, A. Stepanov, C. Morhain, C. Deparis, M. Laugt, M. Goiran, et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 017203 (2006).
- [55] P. Sati, C. Deparis, C. Morhain, S. Schafer, and A. Stepanov, Phys. Rev. Lett. **98**, 137204 (2007).
- [56] P. Sati, Ph.D. thesis, *Propriétés magnétiques et de résonance du ZnO :Co un matériau candidat pour l'électronique de spin*, Aix-Marseille Université (2007).
- [57] A. Savoyant, Ph.D. thesis, *Anisotropie magnétique des semiconducteurs II-VI dopés manganèse*, Aix-Marseille Université (2010).
- [58] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solids State Physics* (Saunders, Philadelphia, 1976).

-
- [59] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics* (Wiley, New York, 1999).
- [60] W. Heisenberg, *Z. Physik* **49**, 619 (1928).
- [61] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **123**, 714 (1929).
- [62] J. H. V. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Clarendon Press, Oxford, 1932).
- [63] H. A. Kramer, *Physica* **1**, 182 (1934).
- [64] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [65] P. W. Anderson, *Magnetism, Vol. IIB* (G. T. Rado and H. Suhl Ed., Wiley, New York, 1962).
- [66] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [67] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solid* **10**, 87 (1959).
- [68] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
- [69] J. Spalek, A. Lewivki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, and Z. Obuszko, *Phys. Rev. B* **33**, 3407 (1986).
- [70] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, and A. E. Carlson, *Phys. Rev. B* **37**, 4137 (1988).
- [71] B. E. Larson and H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* **39**, 1747 (1989).
- [72] B. E. Larson, *J. Appli. Phys.* **67**, 5240 (1990).
- [73] C. Zener, *Phys. Rev. B* **82**, 403 (1951).
- [74] C. Zener, *Phys. Rev. B* **81**, 440 (1951).
- [75] J. Kossut, *Phys. Status Solidi B* **78**, 536 (1976).
- [76] A. K. Bhattacharjee, G. Fishman, and B. Coqblin, *Physica B* **117**, 449 (1983).
- [77] T. Dietl, *Handbook of Semiconductors* (edited by S. Mahajan, North-Holland, Amsterdam, Vol. 3B, p. 1251, 1994).
- [78] F. Frahlh and F. R. N. Nabarro, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **175**, 382 (1940).

- [79] M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. **96**, 99 (1954).
- [80] N. Bloembergen and T. J. Rowland, Phys. Rev. **97**, 1679 (1955).
- [81] K. Yosida, Phys. Rev. **106**, 893 (1957).
- [82] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. **16**, 45 (1956).
- [83] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [84] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [85] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [86] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [87] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, *Handbook of Magnetic Materials* (edited by K. H. L. Buschow (Elsevier, Amsterdam), Vol. 7 p.97, 1993).
- [88] J. P. Perdew and M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [89] L. J. Sham and M. Shluter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983).
- [90] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [91] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser. A **276**, 238 (1963).
- [92] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser. A **277**, 237 (1963).
- [93] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser. A **281**, 401 (1964).
- [94] S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **35**, 2340 (1987).
- [95] M. Shirai, T. Ogawa, I. Kitagawa, and N. Suzuki, J. Magn. Magn. Mater. **177**, 1383 (1998).
- [96] H. Akai, Phys. Rev. Lett. **81**, 3002 (1998).
- [97] H. Akai, M. Akai, S. Blugel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller, and P. H. Dederichs, Prog. Theor. Phys. Suppl. **101**, 11 (1990).
- [98] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon, U. S. A., p.11, 1978).

-
- [99] R. D. McNorton, T. M. Schuler, J. M. MacLaren, and R. A. Stern, *Phys. Rev. B* **78**, 075209 (2008).
- [100] E.-C. Lee and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **69**, 085205 (2004).
- [101] N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **69**, 125201 (2004).
- [102] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [103] R. Robles, J. Izquierdo, A. Vega, and L. C. Balbas, *Phys. Rev. B* **63**, 172406 (2001).
- [104] J. Izquierdo, A. Vega, L. C. Balbas, D. Sanchez-Portal, J. Junquera, E. Artacho, J. M. Soler, and P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **61**, 13639 (2000).
- [105] M. H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout, and U. V. Waghmare, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187204 (2005).
- [106] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [107] L. M. Sandratskii, *Phys. Rev. B* **68**, 224432 (2003).
- [108] T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, and K. Koepernik, *Phys. Rev. B* **73**, 134418 (2006).
- [109] T. Chanier, F. Viot, and R. Hayn, *Phys. Rev. B* **79**, 205204 (2009).
- [110] D. Iusan, M. Kabir, O. Granas, O. Eriksson, and B. Sanyal, *Phys. Rev. B* **79**, 125202 (2009).
- [111] H. Eschrig, K. Koepernik, and I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* **176**, 482 (2003).
- [112] K. Koepernik and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999).
- [113] P. W. Anderson, *Solid State Physics* **14**, 99 (1963).
- [114] C. E. T. G. da Silva and L. M. Falicov, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **5**, 63 (1972).
- [115] B. Koiller and L. M. Falicov, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **7**, 299 (1974).
- [116] B. Koiller and L. M. Falicov, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **8**, 695 (1975).
- [117] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, and A. E. Carlsson, *Solid State Commun.* **56**, 347 (1985).

- [118] K. C. Hass, B. E. Larson, H. Ehrenreich, and A. E. Carlsson, *J. Magn. Magn. Mater.* **54**, 1283 (1986).
- [119] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, and A. E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **37**, 4137 (1988).
- [120] B. E. Larson, *J. Appl. Phys.* **67**, 5240 (1990).
- [121] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **48**, 14150 (1993).
- [122] A. Twardowski, H. J. M. Swagten, W. J. M. de Jonge, and M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **36**, 7013 (1987).
- [123] R. R. Galazka, W. J. M. de Jonge, A. T. A. M. de Waele, and J. Zeegers, *Solid State Commun.* **68**, 1047 (1988).
- [124] T. Rusin, *Phys. Rev. B* **53**, 12577 (1996).
- [125] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B* **65**, 085209 (2002).
- [126] J. Blinowski and P. Kacman, *Phys. Rev. B* **46**, 12298 (1992).
- [127] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert, C. Deparis, J. A. Gaj, P. Kossacki, and C. Morhain, *Phys. Rev. B* **73**, 035214 (2006).
- [128] W. Przedziecka, E. Kaminska, M. Kiecana, M. Sawicki, L. Klotowski, W. Pacuski, and J. Kossut, *Solid State Commun.* **139**, 541 (2006).
- [129] J. Okabayashi, K. Ono, M. Mizuguchi, M. Oshima, S. S. Gupta, D. D. Sarma, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Yuri, C. T. Chen, et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 3573 (2004).
- [130] J. Blinowski, P. Kacman, and T. Dietl, in *Spintronics, MRS Symposia Proceedings No. 690 (Materials Research Society, Pittsburg p. F6)* (2002).
- [131] T. Dietl, *Phys. Rev. B* **77**, 085208 (2008).
- [132] J. Kanamori, *Progress of Theoretical Physics* **30**, 275 (1963).
- [133] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992).

-
- [134] T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **56**, 6669 (1997).
- [135] G. Racah, Phys. Rev. **61**, 186 (1942).
- [136] G. Racah, Phys. Rev. **62**, 438 (1942).
- [137] G. Racah, Phys. Rev. **63**, 36 (1943).
- [138] G. Racah, Phys. Rev. **76**, 1352 (1949).
- [139] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Physics Reports **344**, 1 (2001).
- [140] H. Tang, M. Plihal, and D. L. Mills, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **187**, 23 (1998).
- [141] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions* (Cambridge University Press, 1961).
- [142] W. Geertsma, Physica B **164**, 241 (1990).
- [143] W. Geertsma, Physica B **164**, 261 (1990).
- [144] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **46**, 3771 (1992).
- [145] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, Acta Crystallogr. Sect. C **45**, 1867 (1989).
- [146] J. C. Jamieson and H. H. Demarest, J. Phys. Chem. Solids **41**, 963 (1980).
- [147] H. P. Singh and B. Dayal, Phys. Status. Solidi **23**, K93 (1967).
- [148] *Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetics Semiconductors*, edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Bornstein, New series, Group III, Vol. 17, Pt. b (Springer (New York)), 1982).
- [149] W. R. C. Jr., J. Am. Ceram. Soc. **51**, 518 (1968).
- [150] R. R. Reeber, J. Mater. Sci **11**, 590 (1976).
- [151] P. Gopal, Phys. Rev. B **74**, 094418 (2006).
- [152] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. O. Jr., Y. Shapira, S. Foner, Z. Golacki, and T. E. Haas, Phys. Rev. B **69**, 125209 (2004).

- [153] T. M. Giebultowicz, J. Rhyne, J. K. Furdyna, and P. Klosowski, *J. Appl. Phys.* **67**, 5096 (1990).
- [154] Y. Shapira and N. F. J. Oliveira, *Phys. Rev. B* **35**, 6888 (1987).
- [155] Y. Shapira and N. F. J. Oliveira, *Phys. Rev. B* **35**, 6888 (1985).
- [156] Y. Shapira, S. Foner, D. Heiman, P. A. Wolff, and C. R. McIntyre, *Solid State Commun.* **71**, 355 (1989).
- [157] Y. Shapira and V. Bindilatti, *J. Appl. Phys.* **92**, 4155 (2002).
- [158] E. D. Isaacs, D. Heiman, P. Becla, Y. Shapira, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **38**, 8412 (1988).
- [159] S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **39**, 11793 (1989).
- [160] V. Bindilatti, T. Q. Vu, Y. Shapira, C. C. Agosta, E. J. M. Jr., R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **45**, 5328 (1992).
- [161] M. Kobayashi and al., *Phys. Rev. B* **72**, 201201 (2005).
- [162] T. M. Giebultowicz and al., *Phys. Rev. B* **41**, 504 (1990).
- [163] T. M. Giebultowicz and al., *J. Appl. Phys.* **67**, 5096 (1990).
- [164] S. Foner and al., *Solid State Commun.* **95**, 455 (1995).
- [165] D. J. Littler and J. F. Raffle, *An Introduction to Reactor Physics* (Pergamon Press, 1955).
- [166] CEA, *Thermal neutron triple axis spectrometer*, <http://www-llb.cea.fr>.
- [167] J. M. T. Gen Shirane, Stephen M. Shapiro, *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer* (Cambridge University Press, 2002).
- [168] D. F. R. Mildner, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section A* **290**, 189 (1990).
- [169] A. Guglielmi, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section A* **325**, 241 (1993).

-
- [170] J. R. D. Copley, Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section A **291**, 519 (1990).
- [171] W. Soller, Phys. Rev. **24**, 158 (1924).
- [172] B. M. C. J. Carlile, P. D. Hey, Journal of Physics E- Scientific Instruments **10 issue 5**, 543 (1977).
- [173] K. O. T. Riste, Nuclear Instruments and Methods **75 issue 2**, 197 (1969).
- [174] S. C. J. D. A. T. Vogt, L. Passell, Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section A **338 issue 1**, 71 (1994).
- [175] R. B. W. A. E. Evans, H. O. Menlove and D. B. Smith, Nuclear Instruments and Methods **133** (1976).
- [176] *Engineering Data Sheets 1.21 and 1.22 for BF₃ Proportional Counters* (Reunter-Stockes, Inc., Cleveland, Ohio, 1979).
- [177] D. H. Wilkinson, *Ionization Chambers and Counters* (Cambridge University Press, Cambridge, Massachusetts, 1950).
- [178] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement* (3rd edition, John Wiley and Sons, 2000).
- [179] C. Grupen, *Particles Detectors* (Cambridge University Press, 1996).
- [180] G. E. Bacon, *Neutron diffraction* (Oxford at the Clarenton press, 1975).
- [181] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Dover Publications, 1978).
- [182] S. W. L. W. Marshall, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Oxford at the Clarenton press, 1984).
- [183] A. Akhiezer, V. G. Baryakhtar, and S. V. Peletminskii, *Spin waves* (North Holland Publishing, North Holland Series in Low Temperature Physics, 1968).
- [184] T. Holstein and H. Primakoff, Phys. Rev. B **58**, 1098 (1940).
- [185] D. Bones and D. Pines, Phys. Rev. **82**, 625 (1951).
- [186] D. Bones and D. Pines, Phys. Rev. **85**, 338 (1952).

- [187] D. Bones and D. Pines, Phys. Rev. **92**, 609 (1953).
- [188] B. N. Brockhouse and H. Watanabe, *Inelastic Scattering Neutrons in Solids and Liquids* (International Atomic Energy Agency, Vienna, Vol II, p297, 1963).
- [189] A. Okazaki, K. C. Turberfield, and R. W. H. Stevenson, Phys. Rev. Lett. **8**, 9 (1964).
- [190] J. Sakurai, W. J. L. Buyers, R. A. Cowley, and G. Dolling, Phys. Rev. **167**, 510 (1968).
- [191] M. Bonfante, B. Hennion, F. Moussa, and G. Pepy, Solid. State Commun. **10**, 533 (1972).
- [192] M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen, Phys. Rev. B **6**, 3447 (1972).
- [193] G. E. Kugel, B. Hennion, and C. Carabatos, Phys. Rev. B **18**, 1317 (1980).
- [194] L. Passell, O. W. Dietrich, and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. B **14**, 4897 (1976).
- [195] E. J. Samulesen, R. Silberglitt, and G. Shirane, Phys. Rev. B **3**, 157 (1971).
- [196] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, J. K. Furdyna, and P. Klosowski, J. Appl. Phys. **67**, 5096 (1990).
- [197] T. M. Giebultowicz, B. Lebech, B. Buras, W. Minor, H. Kepa, and R. R. Galazka, J. Appl. Phys. **55**, 2305 (1984).
- [198] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, W. Y. Ching, and D. L. Huber, J. Appl. Phys. **57**, 3415 (1985).
- [199] T. M. Giebultowicz and T. M. Holden, *Semiconductors and semimetals, Vol 25, Chapter 4 : Neutron Scattering Stuies of the Magnetic Structure and Dynamics of Diluted Magnetic Semiconductors* (Boston Academic Press, 1988).
- [200] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, and a. J. K. F. W. Y. Ching, and D. L. Huber, J. Appl. Phys. **63**, 3297 (1988).
- [201] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, W. Y. Ching, D. L. Huber, J. K. Furdyna, B. Lebech, and R. R. Galazka, Phys. Rev. B **39**, 6857 (1989).
- [202] T. M. Giebultowicz, V. Numez, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **73**, 6090 (1993).

-
- [203] T. M. Giebultowicz, J. A. Fernandez-Baca, R. M. Nicklow, J. K. Furdyna, and U. Debska, *J. Appl. Phys.* **73**, 5660 (1993).
- [204] W. Y. Ching, D. L. Huber, and K. L. Leung, *Phys. Rev. B* **23**, 6126 (1981).
- [205] W. Y. Ching and D. L. Huber, *Phys. Rev. B* **25**, 5761 (1982).
- [206] W. Y. Ching and D. L. Huber, *Phys. Rev. B* **26**, 6164 (1982).
- [207] W. Y. Ching and D. L. Huber, *Phys. Rev. B* **30**, 179 (1984).
- [208] L. R. Walker and R. E. Walstedt, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 514 (1977).
- [209] L. R. Walker and R. E. Walstedt, *Phys. Rev. B* **22**, 3816 (1980).
- [210] S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. Phys. F* **5**, 965 (1975).
- [211] A. Furrer and H. U. Gudel, *J. Magn. Magn. Mater.* **14**, 256 (1979).
- [212] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1963).
- [213] L. M. Corliss, J. M. Hastings, S. M. Shapiro, Y. Shapira, and P. Becla, *Phys. Rev. B* **33**, 608 (1986).
- [214] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **61**, 3537 (1987).
- [215] T. M. Giebultowicz, P. Klosowski, J. J. Rhyne, T. J. Udovic, J. K. Furdyna, and W. Girit, *Phys. Rev. B* **41**, 504 (1990).
- [216] S. Kolesnik, B. Dabrowski, Z. Q. Wiren, H. Hepa, T. M. Giebultowicz, C. M. Brown, J. Leao, and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **99**, 08M122 (2006).
- [217] A. Lewicki, A. I. Schindler, J. K. Furdyna, and T. M. Giebultowicz, *Diluted Magnetic Semiconductors, Chapter 10 : Magnetic Properties of Co-Based Diluted Magnetic Semiconductors* (World Scientific, 1991).
- [218] A. K. Arora, E.-K. Suh, U. Debska, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **37**, 2927 (1988).
- [219] K. Samanta, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso, and C. Rettori, *Phys. Rev. B* **73**, 245213 (2006).

- [220] J.-M. Ntep, S. S. Hassani, A. Lusson, A. Tromson-Carli, D. Ballutaud, G. Didier, and R. Triboulet, *J. Cryst. Growth* **207**, 30 (1999).
- [221] A. Mycielski, L. Kowalczyk, A. Szadkowski, B. Chwalisz, A. Wysmolek, R. Stepniewski, J. M. Baranoski, M. Potemski, A. Witowski, R. Jakiela, et al., *J. Alloys Compd.* **371**, 150 (2004).
- [222] W. C. Holton, J. Shneider, and T. L. Estle, *Phys. Rev.* **133**, A1638 (1964).
- [223] P. Sati, R. Hayn, R. Kuzian, S. Regnier, S. Shafer, A. Stepanov, C. Morhain, C. Deparis, M. Laugt, M. Goiran, et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017203 (2006).
- [224] E. J. Lisher and J. B. Forsyth, *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 545 (1971).
- [225] N. H. M. F. Laboratory, <http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials.html>.
- [226] S. Zherlitsyn, B. Wustmann, T. Herrmannsdoerfer, and J. Wosnitza, Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) Internal note (2011).
- [227] S. Zherlitsyn, A. D. Bianchi, T. Herrmannsdoerfer, F. Pobell, Y. Skourski, A. Sytcheva, S. Zvyagin, and J. Wosnitza, *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* **16**, 1660 (2006).
- [228] S. Zherlitsyn, T. Herrmannsdoerfer, B. Wustmann, and J. Wosnitza, *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* **20**, 672 (2010).
- [229] Y. Shapira and V. Bindilatti, *J. Appl. Phys.* **92** (2002).
- [230] F. Varret, Y. Allain, and A. Miedan-Gros, *Solid State Commun.* **14**, 17 (1974).
- [231] V. Bindilatti, A. N. Anisimov, N. F. Oliveira, Y. Shapira, M. Goiran, F. Fang, S. Isber, M. Averous, and M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **50**, 16464 (1994).
- [232] S. Isber, M. Averous, Y. Shapira, V. Bindilatti, A. N. Anisimov, N. F. Oliveira, V. M. Orera, F. Fang, and M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **51**, 15211 (1995).
- [233] T. Q. Vu, D. Heiman, Y. Shapira, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Solid State Commun.* **94**, 197 (1995).
- [234] Y. Shapira, *J. Appl. Phys.* **67** (1990).
- [235] S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **39**, 11793 (1989).

-
- [236] Y. Shapira, S. Foner, D. Heiman, P. A. Wolff, and C. R. McIntyre, *Solid State Commun.* **70**, 355 (1989).
- [237] V. Bindilatti, T. Q. Vu, Y. Shapira, C. C. Agosta, E. J. McNiff, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **45**, 5328 (1992).
- [238] S. Foner, D. Heiman, T. Q. Vu, T. Fries, G. H. McCabe, Y. Shapira, and M. Demianiuk, *Solid State Commun.* **95**, 455 (1995).
- [239] Y. Shapira, T. Q. Vu, B. K. Lau, S. Foner, E. J. McNiff, D. Heiman, C. L. H. Thieme, C. M. Niu, R. Kershaw, K. Dwight, et al., *Solid State Commun.* **75**, 201 (1990).
- [240] T. Q. Vu, V. Bindilatti, Y. Shapira, E. J. McNiff, C. C. Agosta, J. Papp, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **46**, 11617 (1992).
- [241] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and M. T. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5425 (1998).
- [242] X. Gratens, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Y. Shapira, S. Foner, Z. Golacki, and T. E. Haas, *Phys. Rev. B* **69**, 125209 (2004).
- [243] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and M. T. Liu, *J. Appl. Phys.* **85**, 5950 (1999).
- [244] H. Malarenko, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, M. T. Liu, Y. Shapira, and L. Puech, *Physica B* **284-288**, 1523 (2000).
- [245] R. A. Cajacuri, X. Gratens, E. ter Haar, V. Bindilatti, N. F. Oliveira, Y. Shapira, and Z. Golacki, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1981 (2001).
- [246] W. R. Hagen, *Coordination Chemistry Reviews* **190-192**, 209 (1999).
- [247] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance* (Seconde Edition, Dover, Mineola, New York, 1996).
- [248] R. Collin, *Foundations for Microwave Engineering* (Second Edition, John Wiley and Sons, New York, 2000).
- [249] L. C. Brunel, *Appl. Magn. Reson.* **3** p. 83 (1992).

- [250] G. M. Smith, J. C. G. Lesurf, R. H. Mitchell, and P. C. Riedi, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3924 (1998).
- [251] O. Y. Grinberg, A. A. Dubinskii, and e. a. Ya. S. Lebedev, *Dokl. Phys. Chem.* **230**, 923 (1976).
- [252] O. Y. Grinberg, A. A. Dubinskii, and Y. S. Lebedev, *Russ. Chem. Rev.* **52**, 850 (1983).
- [253] E. J. Reijerse, P. J. van Dam, A. A. K. Klaasen, W. R. Hagen, P. J. M. van Bentum, and G. M. Smith, *Appl. Magn. Reson.* **14**, 153 (1998).
- [254] A. Abragam and B. Bleaney, *Electronic Paramagnetic Resonance of Transition ions* (Dover Publications, New York, by Oxford University Press, 1970).
- [255] G. R. Eaton and S. S. Eaton, *Comprehensive Coordination Chemistry II, Volume 2 : Fundamentals : Physics Methods, Theoretical Analysis, and Case Studies* pp. 37–48 (2003).
- [256] C. C. Rowlands and D. M. Murphy, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition) : EPR Spectroscopy, Theory* pp. 531–541 (1999).
- [257] R. Cammack, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition) : EPR Methods* pp. 518–530 (1999).
- [258] H. Wu, *J. Mol. Graphics* **14** (1996).
- [259] J. Schneider, S. R. Sircar, and A. Rauber, *Z. Naturforsch.* **18a**, 980 (1963).
- [260] J. Lambe and C. Kikuchi, *Phys. Rev.* **119**, 1256 (1960).
- [261] T. P. P. Hall, W. Hayes, and F. I. B. Williams, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 883 (1961).
- [262] R. E. D. Kinder, *Bull. Am. Phys. Soc.* **10**, 173 (1965).
- [263] T. Estle and M. de Witt, *Bull. Am. Phys. Soc.* **6**, 445 (1961).
- [264] T. L. Estle and W. C. Holton, *Phys. Rev.* **150**, 159 (1966).
- [265] S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006).
- [266] A. O. Ankiewicz, M. C. Carmo, N. A. Sobolev, W. Gehlhoff, and E. M. K. et al., *J. Appl. Phys.* **101**, 024324 (2007).

-
- [267] H.-W. Zang, E.-W. Shi, Z.-Z. Chen, X.-C. Liu, B. Xiao, and L.-X. Song, *J. Magn. Magn. Mat.* **305**, 377 (2006).
- [268] A. Ney, T. kammermeier, K. Ollefs, S. Ye, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wilhem, and A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **81**, 054420 (2010).
- [269] V. Bindilatti, A. N. Anisimov, N. F. Oliveira, Y. Shapira, M. Goiran, F. Yang, S. Isber, M. Averous, and M. Demianiuk, *Phys. Rev. B* **50**, 16464 (1994).
- [270] L. M. Claessen, A. Wittlin, and P. Wyder, *Phys. Rev. B* **41**, 451 (1990).
- [271] J. L. Martin, M. Goiran, Z. Golacki, J. Leotin, and S. Askenazy, *Phys. Rev. B* **50**, 10680 (1994).
- [272] J. L. Martin, M. Goiran, Z. Golacki, J. Leotin, and S. Askenazy, *Physica B* **211**, 388 (1995).
- [273] E. B. Stechel and D. R. Jennison, *Phys. Rev. B* **38**, 4632 (1988).
- [274] B. E. Larson and H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* **39**, 1747 (1989).
- [275] K. Zhao, Z. Deng, X. C. Wang, W. Han, J. L. Zhu, X. Li, Q. Q. Liu, R. C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, et al., *nature communications* **4**, 1442 (2013).
- [276] H. Ohno, *Phys. Rev. B* **85**, 174430 (2012).
- [277] J. C. Slater and G. F. Köster, *Phys. Rev. B* **94**, 1498 (1954).
- [278] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman (San Francisco), 1980).
- [279] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [280] R. E. Behringer, *J. Chem. Phys.* **29**, 537 (1958).
- [281] M. M. Kreitman and D. L. Barnett, *J. Chem. Phys.* **43**, 364 (1965).
- [282] U. W. Pohl and W. Busse, *J. Chem. Phys.* **90**, 6877 (1989).
- [283] <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/energy.html>.