

## I.1 Présentation des matériaux

Les semi-conducteurs II-VI présentent la particularité de pouvoir incorporer des éléments magnétiques tels que le manganèse. Les spins localisés des atomes de manganèse sont couplés par interaction d'échange aux spins des porteurs libres, conférant à ces composés des propriétés originales : effets magnéto-optiques [1,2] géants induits par un champ extérieur, et formation de polaron magnétique (le spin d'un porteur s'entoure d'un nuage de polarisation des spins des manganèses voisins) [3.4]. La possibilité de réaliser par l' Epitaxie par Jet moléculaire EJM des empilements de couches très minces de tels composés ouvre la voie à de nombreuses études fondamentales à la frontière du magnétisme et de la physique des semi-conducteurs : magnétisme à deux dimensions, magnétisme d'interface[5.6], couplage magnétique d'un gaz de porteurs avec des moments localisés.

Une classe de semi-conducteurs à base de Manganèse caractérisée par la substitution aléatoire des cations de la maille par des ions magnétiques est celle des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : diluted magnetic semiconductors).

Récemment, les semi-conducteurs du groupe (II - VI) et particulièrement le ZnO et CdO ont suscité une attention particulière de la part des théoriciens et chercheurs à cause de leur haut intérêt technologique. Ils sont sélectionnés comme des matériaux promoteurs pour la fabrication d'appareils optoélectroniques opérant dans une région spectrale allant du bleu jusqu'à l'ultraviolet.

Les matériaux magnétiques avaient une grande importance dans les applications optoélectroniques et les mécanismes à grande vitesse. Par exemples

- transformateurs
- inductances
- machines électriques
- actionneurs (e.g. relais, contacteurs)
- électroaimants

Quelques propriétés favorables de ces matériaux en comparaison avec les semi-conducteurs du groupe VI sont : le gap direct, la grande mobilité et la capacité de former les alliages ternaires et quaternaires par exemple ( $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ ) et ( $\text{CdO} \rightarrow \text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ ).

## I.2. Structure cristalline

Les composés binaires  $A^{II} B^{VI}$  (ou  $A=Zn, Cd$  et  $B=O$ ) cristallisent, dans la plupart des cas, dans le réseau wurtzite (Figure I.1). Ce type de structure est formé de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons  $sp^3$  de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Dans la structure wurtzite les anions ( $O^{2-}$ ) sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les anions

Les Semiconducteurs Semimagnétique II-VI (SCSM) sont obtenus en substituant aléatoirement une fraction des cations du groupe II par un métal de transition. On obtient ainsi les alliages ternaires  $A^{II}_{1-x} T_x B^{VI}$  ou  $T=Mn$ . Dans la plupart des cas, ces composés conservent la même structure cristalline que le composé binaire jusqu'à la concentration limite de solubilité. Cependant, du fait de la différence des rayons ioniques des cations, le paramètre de maille change avec la concentration du métal de transition. Cette dépendance, habituellement linéaire, a été bien étudiée dans le cas des composés du Manganèse, un métal qui présente la plus grande solubilité dans les réseaux II-VI.

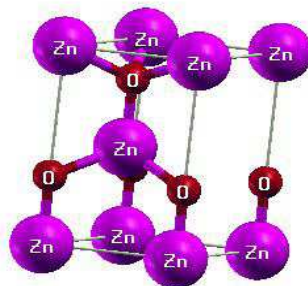


Fig. I.1 : Structure cristalline de type wurtzite

## I.3. Magnétisme

### I.3.1 Rappel Historique

C'est il y a plus de 2500 ans que Thalès de Milet décrit les étonnantes propriétés de la magnétite, une pierre qui doit son nom à la région grecque d'où elle était extraite, la Magnésie. Elles marquèrent à tel point les esprits que le magnétisme désigne aujourd'hui non seulement une science mais encore la force de persuasion d'une personne ou des phénomènes parapsychologiques agissant à distance. Ce n'est que beaucoup plus tard, vers le XI<sup>ème</sup> siècle de notre ère, que l'observation de l'orientation constante de petits éclats de ces pierres donna naissance aux premières boussoles dont l'importance pour la navigation est restée primordiale jusqu'à une époque récente. Au 11<sup>ème</sup> siècle les Arabes utilisaient le magnétisme pour la navigation en mer avec la boussole.

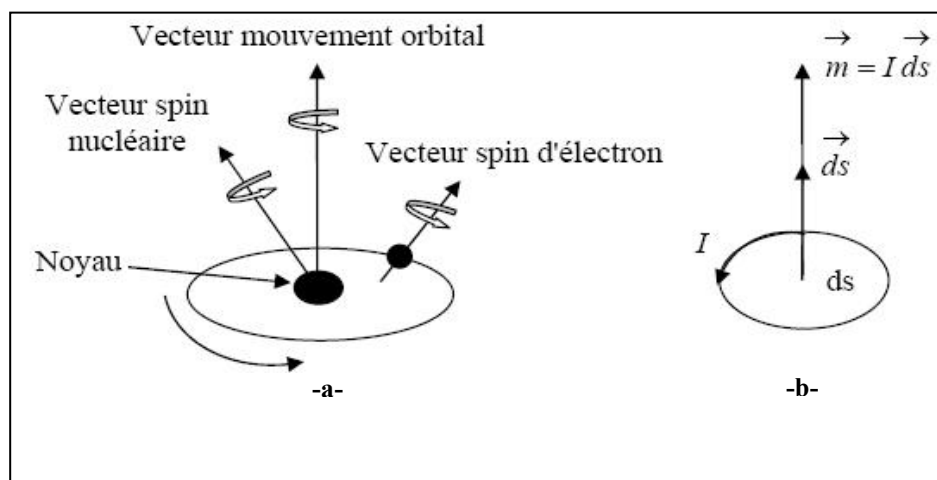
L'étude scientifique du magnétisme commence avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt (Peter Peregrinus) qui dans "Epistola Petri Peregrini de Maricourt ad Sygerum de Foucaucourt, militem, de Magnete" en 1269 définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. Ces travaux seront complétés par ceux de William Gilbert qui identifie la Terre à un gigantesque aimant en 1600. Mais il faut attendre les sept mémoires de Charles Augustin de Coulomb (1785- 1791) pour avoir une première approche quantitative du phénomène. Il découvre la décroissance en  $\frac{1}{r^2}$  de la force, introduit la notion de moment magnétique et prouve qu'il n'existe pas de masse magnétique libre. Juste après la découverte par Hans C. Oersted du fait qu'un courant électrique produit un champ magnétique, André Marie Ampère suppose en 1820 que le magnétisme des aimants provient d'un courant circulaire qui parcourt chaque atome. Michael Faraday en 1845 étend le magnétisme à tous les corps et non plus aux seuls aimants en définissant le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme et observe l'influence du magnétisme sur les phénomènes optiques. La théorie des champs électromagnétiques de James Clerk Maxwell (1881) unifie l'électrostatique et la théorie des champs magnétiques amorcée par Denis Poisson au début du XIX<sup>ème</sup> siècle.

A la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, Pierre Curie distingue clairement les comportements diamagnétique et paramagnétique. D'autre part, il établit la célèbre loi qui porte son nom

décrivant l'évolution avec la température du ferromagnétisme et du paramagnétisme ainsi que la transition d'un comportement à l'autre. Par une approche atomique, Paul Langevin expliquera en 1905 le diamagnétisme et le paramagnétisme, leur description quantique définitive arrivera en 1932 avec les travaux de John Hasbrouck Van Vleck. La forme classique du ferromagnétisme revient à Pierre Weiss (1906), Werner Heisenberg lui donne sa description quantique en 1928 et montre que les forces électrostatiques, associées au principe d'exclusion de Wolfgang Pauli, donnent leurs propriétés magnétiques aux atomes et molécules. Niels Bohr donne son nom à l'unité naturelle du magnétisme (le magnéton de Bohr) en 1913 qui sera identifié en 1925 au moment magnétique intrinsèque (spin) de l'électron par Samuel Abraham Goudsmit et George Eugene Uhlenbeck [7] et calculé par Paul Adrien Marie Dirac en 1928. Félix Bloch décrit en 1930 les domaines du même nom et Louis Néel établit et explique quantiquement les notions d'antiferromagnétisme (1932) et de ferrimagnétisme (1947). Jusqu'à maintenant, l'étude des phénomènes magnétiques n'a pas faibli et connaît même un regain d'intérêt depuis la découverte des propriétés supraconductrices d'oxydes de cuivre liées à des couplages magnétiques entre électrons célibataires

### I.3.2. Origine du magnétisme :

Les propriétés magnétiques d'un matériau sont attribuables au spin des électrons et à leur mouvement orbital autour du noyau (**Figure I.2.a.**).



**Figure I.2.:** Structure atomique  
a: Moment magnétique élémentaire, b: Mouvement des électrons

Les électrons qui tournent sur eux-mêmes (spin) et autour du noyau (Orbitale) forment de petits dipôles magnétiques qui peuvent être simulés par des moments magnétiques engendrés par des boucles élémentaires de courant (**Figure I.2.b**).

### I.3.3. Moment magnétique orbital :

Ce moment est lié au moment cinétique ( $G_l$ ) résultant du moment orbital par relation:

$$m_l = -\left(\frac{e}{2m}\right)G_l \quad (\text{I.1})$$

La direction opposée des deux moments est due à la charge de l'électron.

Pour rendre compte du spectre de l'atome H (hydrogène), Bohr a introduit l'idée qui consiste à imposer que le module du moment cinétique orbital de l'électron soit un multiple entier de  $(h/2\pi)$ , où  $h$  désigne la constante de Planck.

$$G_l = l \frac{h}{2\pi} \quad (l \text{ entier} = 0, 1, \dots) \quad (\text{I.2})$$

Le moment magnétique  $m_l$  est alors nécessairement un multiple entier d'un moment unité qu'on appelle le magnéton de Bohr:

$$m_l = l\mu_B \quad (\text{I.3})$$

Où

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \quad (\text{I.4})$$

Le magnéton de Bohr est une grandeur fondamentale en magnétisme, il vaut  $1\mu_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$  (c'est l'unité du moment magnétique à l'échelle atomique).

### I.3.4. Moment magnétique de spin :

En tournant sur lui-même l'électron crée un moment cinétique de spin  $G_s$  qui peut prendre deux valeurs distinctes :

$$G_s = +\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right) \text{ et } G_s = -\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right) \quad (\text{I.5})$$

Proposée initialement par S.A.Goudsmit et G.Uhlenbeck pour rendre compte des spectres atomiques (1925).

A ce moment cinétique de spin est associé un moment magnétique de spin tel que:

$$m_s = -\left(\frac{e}{m}\right)G_s \quad (\text{I.6})$$

### I.3.5. Moment magnétique total :

Le moment magnétique atomique total est la somme des moments magnétiques orbitaux et de ceux produits par le spin. Dans une situation fréquemment rencontrée appelée "couplage de Russel-Saunders" ou couplage L.S, les moments de spin se couplent entre eux pour donner le moment de spin total:

$$S = \sum_i S_i \quad (\text{I.7})$$

Il est de même que pour les moments orbitaux qui se couplent entre eux pour donner le moment orbital:

$$L = \sum_i ml_i \quad (\text{I.8})$$

Enfin les moments orbitaux totaux et de spin L et S se couplent entre eux pour aboutir à un moment cinétique total J qui peut prendre toutes les valeurs comprises entre:

$$J_1 = |L + S| \text{ et } J_2 = |L - S| \quad (\text{I.9})$$

A partir du moment cinétique total J, on obtient facilement le moment magnétique de l'atome:

$$m = Jg\mu_B \quad (\text{I.10})$$

Où g facteur gyromagnétique de Lande qui vaut:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{I.11})$$

Les éléments dont le moment cinétique total est nul (couches et sous couches complètes) ont également un moment magnétique nul. Le moment magnétique permanent d'un atome isolé ne provient que de ses seuls électrons non appariés.

### I.3.6. Définition de l'aimantation :

Un atome avec des moments non compensés, issus du mouvement de spin et orbital des électrons est dit atome magnétique[8]. Le moment magnétique totale de ces atomes est égale à la somme vectorielle de tous les moments magnétiques proviennent du mouvement de spin ou orbital des électrons.

Soit l'élément de volume ( $\Delta V$ ) constitué d'un nombre  $N$  d'atomes magnétiques, chaque atome est représenté par le moment magnétique  $m_i$ ,  $i=1, \dots, N$ . La somme vectorielle de ces moments donne le moment magnétique  $m$  comme suit:

$$M = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N m_i \right) \quad (\text{I.12})$$

### I.3.7. Grandeurs et unités magnétiques :

Les grandeurs magnétiques fondamentales sont : le champ appliqué  $\mathbf{H}$  ( $\text{A.m}^{-1}$ ), l'induction magnétique  $\mathbf{B}$  (T) et le moment magnétique  $\mathbf{m}$  ( $\text{A.m}^2$ ). Par définition, l'aimantation  $\mathbf{M}$  ( $\text{A.m}^{-1}$ ) est le moment magnétique par unité de volume.

Dans le système international (SI), ces grandeurs vectorielles sont reliées par la relation :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Avec } B = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} (\text{H.m}^{-1}) \quad (\text{I.14})$$

Le vecteur aimantation  $\mathbf{M}$  s'exprime en fonction du champ appliqué par la relation :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{I.15})$$

Où  $\chi$ , nombre sans dimension, est la susceptibilité magnétique volumique du matériau considéré. La susceptibilité peut également être spécifiée en fonction de la masse. Dans ce cas la susceptibilité spécifique s'exprime en ( $\text{m}^3.\text{Kg}^{-1}$ ). la susceptibilité est généralement mesurée en champ faible, c'est-à-dire d'intensité de l'ordre de celle du champ magnétique terrestre.

### I.3.8. Classes des matériaux magnétiques :

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin est responsable d'une première partie du magnétisme (magnétisme de spin). Une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme nucléaire) notamment mis à profit dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges, dite force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

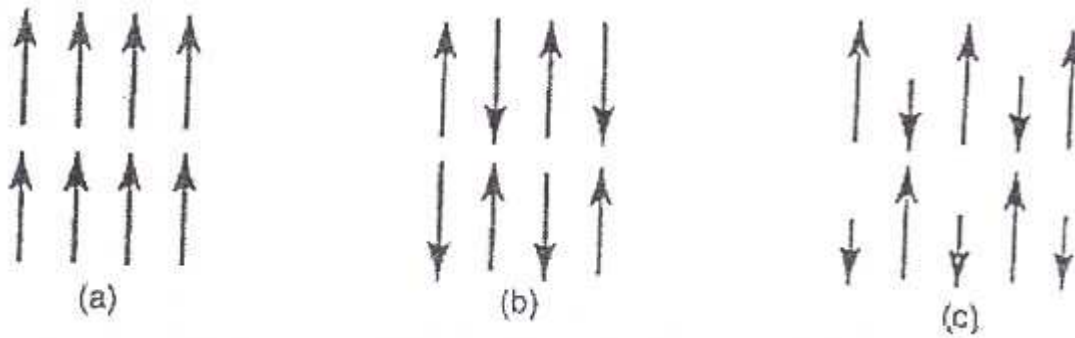
La meilleure manière de présenter les différents types du magnétisme est celle de décrire comment les matériaux répondent aux champs magnétiques. Ceci peut **étonner** à certains, mais toute la matière est magnétique. Il est juste que quelques matériaux soient beaucoup plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est celle que dans quelques matériaux il n'y a aucune interaction collective des moments magnétique atomiques, tandis qu'en d'autre matériaux il y a une interaction très forte entre les moments atomiques.

La manifestation de différent type de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles : Diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme.

Les matériaux dans les deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes (Figure I.3) montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique. Les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques (ie, se comportent comme le fer).





**Fig. I.3:** Ordre magnétique : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique.

### I.3.8.1. Le diamagnétisme :

Si  $\chi < 0$  (typiquement  $-10^{-4} < \chi < -10^{-9}$ ), on parle de diamagnétisme. L'intensité de l'aimantation induite est dans la direction opposée au champ inducteur. C'est un phénomène faible, réversible, qui affecte tous les corps et qui est souvent caché par un autre phénomène. Un diamagnétique parfait offre une grande résistance au passage du champ magnétique. Les lignes de champ  $\mathbf{H}$  ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. Tous les corps présentent un phénomène de diamagnétisme parce que son origine provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur. Ce phénomène est réversible puisque lorsque le champ extérieur disparaît, l'action disparaît.

Exemple : Le quartz est diamagnétique.

### I.3.8.2. Le paramagnétisme :

Par définition, tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques, c'est-à-dire  $\chi > 0$ . Dans un matériau paramagnétique, les atomes ont un moment magnétique non nul. Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent et augmentent le champ  $\mathbf{H}$  appliqué.

Comme pour le diamagnétisme, il s'agit d'un phénomène faible et temporaire. Contrairement au diamagnétisme, la réponse d'un matériau paramagnétique vise à renforcer l'action du champ  $\mathbf{H}$  extérieur. Notons que ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désoriente les dipôles magnétiques élémentaires.

Exemple : Les argiles contenant du fer sont paramagnétiques.

Pour de faibles champs extérieurs et/ou des température élevées, la susceptibilité magnétique

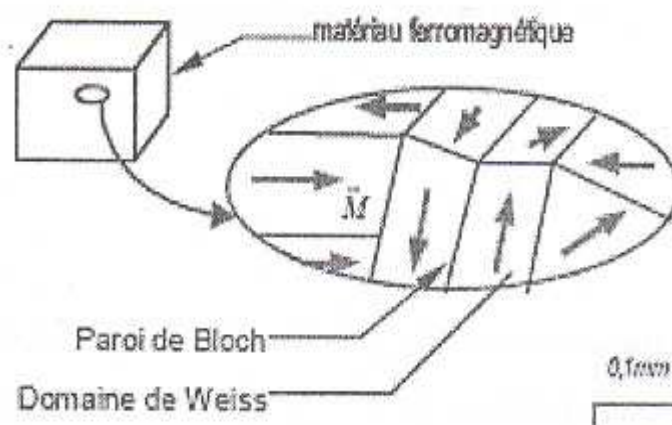
$$\text{suit la loi de Pierre curie : } \chi = \frac{C}{T} \quad (\text{I.16})$$

### I.3.8.3. Le ferromagnétisme :

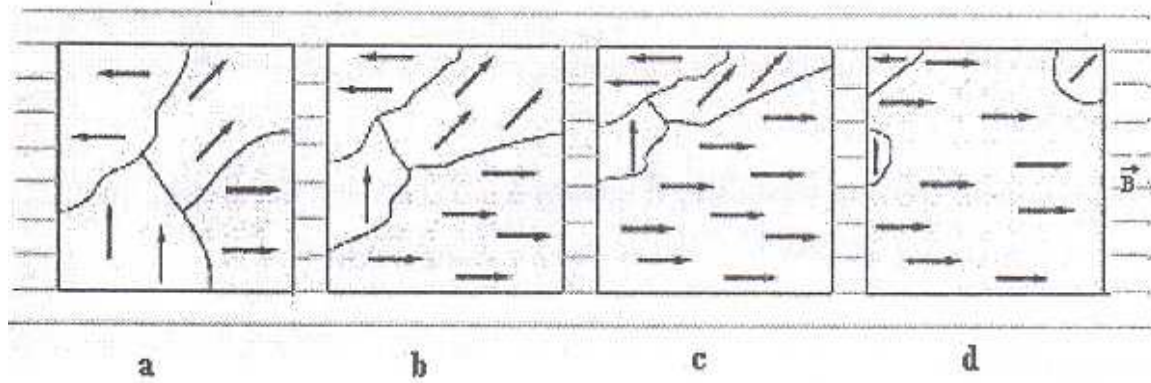
Dans un matériau ferromagnétique coexistent trois types d'interactions : les interaction d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'impossibilité de satisfaire à la fois les exigences associées à toutes les interactions conduit à l'établissement d'une structure en domaines des moments magnétiques : la configuration ainsi obtenue résulte d'un compromis, et peut, de ce fait, être aisément perturbée (Du Tremolet de Lacheisserie, 1999). L'état auquel aboutit le compromis dans le cas des systèmes de grande taille est celui qui a été suggéré par P. Weiss : la matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation.

L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ  $\mathbf{H}$  extérieur.

En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent.



**Fig. I.4:** Structure en domaines d'un matériau ferromagnétique.



**Fig. I.5:** Comportement des domaines sous l'effet d'un champ magnétique extérieur : a) domaines et orientations originales, b) le déplacement des parois, c) le volume du domaine favorablement orienté augmente, d) l'occupation du domaine de tout le volume.

#### I.3.8.4. Le ferrimagnétisme

Si les moments magnétiques d'une substance sont anti-parallèles dans les domaines et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir :

1. Un nombre égal de sous-réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de l'ilménite, la magnétite, la titanomagnétite et les oxydes de fer ou fer et titane.
2. Le nombre de sous-réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

#### I.3.8.5. L'antiferromagnétisme :

Dans le cas d'une substance ferrimagnétique possédant deux sous-réseaux anti-parallèles et dont la somme de moments parallèles et anti-parallèles est nuls, on parle d'antiferromagnétisme. Si un composé est proche de l'équilibre, la susceptibilité résultante est très faible, de l'ordre des substances paramagnétiques. L'hématite et la goethite possèdent cette propriété.

L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel. La susceptibilité magnétique est supérieure à 1 et présente un maximum pour la température de Néel  $T_N$ , sa dépendance avec la température suit la loi de Néel :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (\text{I.17})$$

avec  $T > T_N$ .

### **I.3.9. L'électromagnétisme :**

C'est le Danois Hans Christian qui, le premier, a fait autour de 1820 le lien entre les deux domaines jusqu'alors complètement séparés de l'électricité et du magnétisme. Il a mis en évidence la déviation de l'aiguille d'une boussole à proximité d'un fil parcouru par un courant électrique, avant que Faraday n'énonce la loi qui porte son nom : le champ magnétique est d'autant plus fort que l'intensité du courant est importante. Le champ magnétique forme, avec le champ électrique, les deux composantes de l'électromagnétisme. Des ondes peuvent se propager librement dans l'espace, et dans la plupart des matériaux, dans tous les domaines de longueur d'onde (ondes radio, micro-onde, infrarouge, visible, ultraviolet, rayons X et rayons gamma). Les champs électromagnétiques sont donc une combinaison de champ de force électriques et magnétiques naturelle (le champ magnétique terrestre) ou non (de basses fréquences comme les lignes et les câblage électrique, ou de plus haute fréquence comme les ondes radio ou de télévision).

Mathématiquement, les lois de base de l'électromagnétisme sont résumées dans les quatre équations de Maxwell qui permettent de décrire l'ensemble des phénomènes électromagnétiques de manière cohérente, de l'électrostatique et la magnétostatique à la propagation des ondes. Maxwell les a formulées en 1873, trente deux ans avant qu'Albert Einstein ne place la théorie l'électromagnétisme dans le cadre de la relativité restreinte, qui explique ses incompatibilités avec les lois de la physique classique.

### **I.3.10. Propriétés magnétiques du solide :**

#### **Phénomène d'hystérésis :**

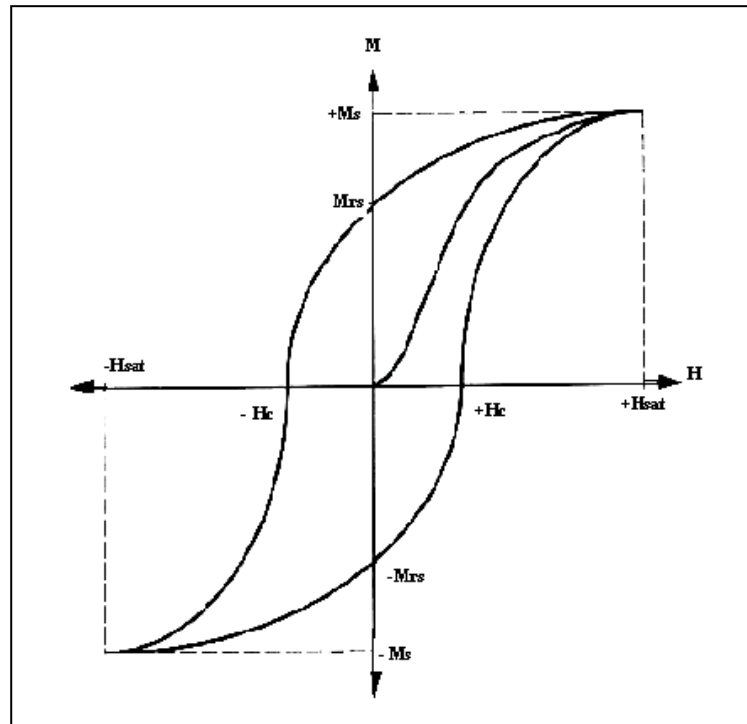
La région de l'espace dans laquelle tous les moments magnétiques sont orientés selon une même direction s'appelle un domaine (de Weiss) et les limites entre ces domaines, des

parois (de Bloch). Si un matériau ferromagnétique est placé dans un champ  $\mathbf{H}$  extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ  $\mathbf{H}$  extérieur. Si  $H$  augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe qui relie l'aimantation  $\mathbf{M}$  au champ  $\mathbf{H}$  extérieur s'appelle la boucle d'hystérésis du matériau (Figure I.5). Lorsque  $\mathbf{H}$  augmente à partir de zéro, les parois de Bloch se déplacent, entraînant une aimantation de l'échantillon. Quand  $\mathbf{H}$  est suffisamment intense ( $H_{\text{sat}}$ ), un seul domaine occupe tout l'échantillon.

L'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation ( $\mathbf{M}_s$ , parfois noté  $\mathbf{J}_s$ ). Si on diminue  $\mathbf{H}$ , on oblige les parois à se déplacer de nouveau. Le mouvement de retour n'est pas le même que celui suivi lorsque  $\mathbf{H}$  augmentait parce qu'une partie du mouvement des parois est irréversible (en raison des défauts cristallins). L'aimantation qui reste lorsque  $\mathbf{H}$  est nul s'appelle aimantation rémanente à saturation ( $\mathbf{M}_{rs}$ ). Le champ nécessaire pour ramener à zéro l'aimantation s'appelle le champ coercitif ( $\mathbf{H}_c$ ).

Le champ permettant d'annuler l'aimantation rémanente s'appelle le champ coercitif rémanent ( $\mathbf{H}_{cr}$ ). La surface de la boucle d'hystérésis représente l'énergie perdue lors du déplacement

irréversible des parois. Cette énergie est égale à :  $\frac{1}{2} \int \mathbf{M} d\mathbf{H}$



**Fig. I.6 :** Courbe d'aimantation  $M$  et état des domaines magnétiques en fonction du champ appliqué  $H$  pour un matériau ferromagnétique s.l : courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis.  $M_s$  : aimantation à saturation pour une valeur du champ  $H_{sat}$  ;  $M_r$  : aimantation rémanente ;  $M_{rs}$  : aimantation rémanente à saturation ;  $H_c$  : champ coercitif. (D'après Mathé, 1996).

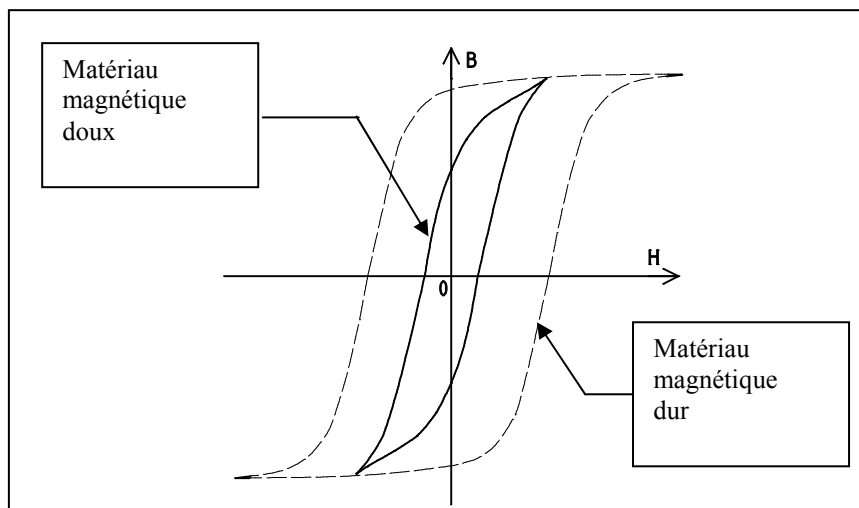
A partir de la valeur de la conductivité (voir figure I.7), on distingue deux types de matériaux :

♦ **Matériaux doux** : L'aimantation jusqu'à saturation du matériau se fait facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipera facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse ou coercitif, d'un choc ou d'une faible élévation de la température.

Le fer, des ferrites et des aciers de fer et nickel sont des exemples de matériaux magnétiques doux.

♦ **Matériaux durs** : Ces matériaux nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Son aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente car les domaines resteront bloqués et auront besoin de beaucoup d'énergie pour rebasculer (champ coercitif, température...).

Ces matériaux servent pour les aimants permanents. On y retrouve la magnétite, AlNiCo et des aciers spéciaux.



**Fig. I.7 :** Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques doux et durs.

#### I-4. Propriétés des impuretés magnétiques :

Dans un semi-conducteur magnétique diluée, les impuretés magnétiques substituent aléatoirement les cations (Zn,Cd). Parmi celles-ci, les métaux de transition possèdent une couche 3d partiellement remplie responsable des propriétés magnétiques. On étudiera ici les composés II-VI dopés Mn. Ces métaux de transition à 5 électrons sur son couche 3d correspondant à un spin 5/2 selon la règle de Hund

##### I.4.1. Les ions Magnétiques :

Les métaux de transition se répartissent sur les colonnes IIIb, IVb, Vb,VIb, VIIb, VIIIb et Ib des 4ème, 5ème, et 6ème lignes de la classification périodique des éléments, le cuivre, l'argent et l'or étant plus couramment appelés métaux nobles :

4	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu
5	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag
6	<sup>57</sup> La	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au

Ces atomes (ou un de leurs ions) ont la particularité de posséder une sous-couche d ouverte et peuvent de ce fait présenter un certain nombre d'électrons non appariés. Ils présentent des degrés d'oxydation variables et forment des composés colorés. Purs, leurs cristaux donnent des métaux durs, bons conducteurs électriques et thermiques.

### I.4.2. Manganèse :

Dans le cas du Manganèse, la configuration électronique est la plus simple : avec une couche 3d incomplète, l'état fondamental d'un ion  $Mn^{2+}$  libre est  $^2S(L=0, S=5/2)$ , 5 fois dégénéré, avec un moment orbital nul. Ni le champ cristallin (à cause de la symétrie), ni le couplage spin-orbite (le moment orbital nul) ne lèvent la dégénérescence de l'état fondamental. Les ions  $Mn^{2+}$  peuvent alors être traités comme des moments permanents, de spin  $S=5/2$ , présentant un comportement paramagnétique

### I.4.3. Electrons 3d :

Les éléments de transition présentent une couche 3d incomplète, qui a pour conséquence l'existence de moments magnétiques localisés. Les électrons 3d des ions magnétiques ne forment pas de bandes séparées à cause de leur manque de recouvrement. Par contre, ils peuvent modifier les propriétés électroniques des bandes du fait de leurs hybridations avec les états p de la bande de valence. La fonction d'onde multiélectronique de la couche 3d peut être présentée sous la forme d'orbitales Hartree-Fock à un électron. La couche 3d se sépare en un niveau 3d entièrement occupé et un niveau 3d vide ou partiellement rempli, selon le type de transition (Mn...).

Le champ cristallin scinde chacun des deux niveaux en un doublet  $e_g$  et un triplet  $t_{2g}$ . Il y a alors hybridation entre les états  $t_{2g}$  de l'ion magnétique et les états p de la bande de valence. Par contre, cette hybridation n'influence que très faiblement les niveaux  $e_g$  [9] .

Les différences entre les métaux de transition apparaissent dans la variation des énergies des états  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d. L'effet peut être illustré par la densité d'états, calculée par Masek[10], dans ZnSe dopé au Mn et au Co. Dans le cas du ZnMnSe, le calcul prévoit deux pics de densité d'états localisés à environ 3eV au dessous du sommet de la bande de valence et deux autres à 2.7 eV au dessus. Les deux premiers correspondant aux états  $e_g$  et  $t_{2g}$  occupés, les deux autres aux états libres. Dans le composé ZnCoSe les états  $e_g$  et  $t_{2g}$  se trouvent environ 4eV au dessous du sommet de la bande de valence. Les états  $e_g$ , occupés par deux électrons, se trouvent dans la bande de valence et Les états  $t_{2g}$ , libres, dans la bande interdite, proches du sommet de la bande de valence.

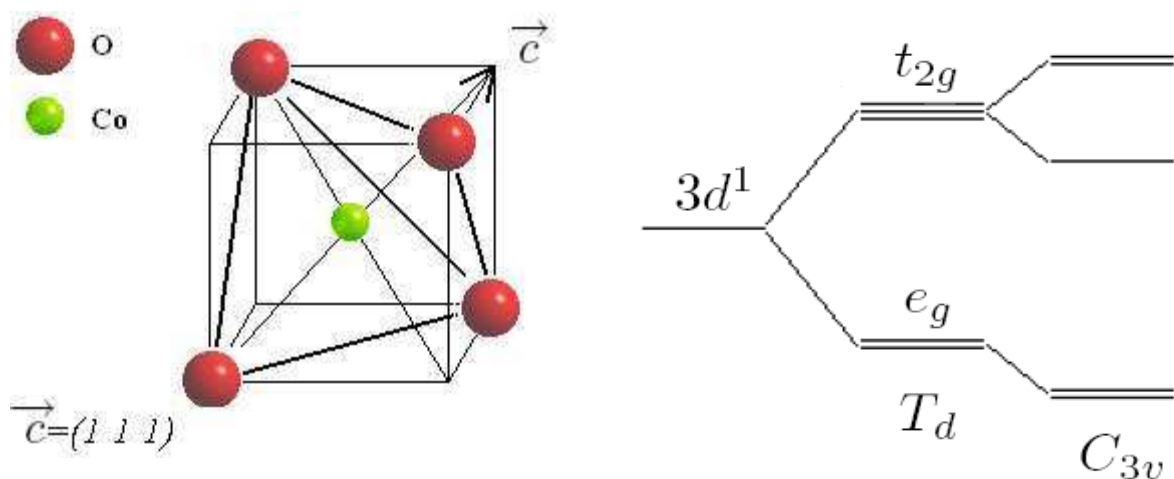


#### I.4.4. Ion magnétique isolé dans le réseau SC :

En position substitutionnelle dans un réseau zinc blende ou wurtzite, un ion magnétique isolé est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre anions premiers voisins. On s'appuie ici sur des considérations de symétrie avec la théorie des groupes pour déterminer la levée de dégénérescence induite par la géométrie tétraédrique des anions plus proches voisins.

##### Niveau $3d^1$ dans un environnement de symétrie tétraédrique

On décrit ici le modèle monoélectronique qui consiste à prendre pour chacun des électrons de la couche  $3d$  de l'ion métal de transition la fonction d'onde monoélectronique du niveau  $3d^1$ . La structure tétraédrique des anions environnants possède les mêmes propriétés de symétrie qu'un cube (figure 3.8). Le champ cristallin de symétrie tétraédrique provoque la levée de dégénérescence du niveau  $3d^1$  en 2 niveaux  $e_g$  (2 fois dégénéré) et  $t_{2g}$  (3 fois dégénéré). Les fonctions d'onde du niveau  $3d^1$  correspondantes sont  $(x^2-y^2, 3z^2-r^2)$  de symétrie  $e_g$  et  $(xy; yz; zx)$  de symétrie  $t_{2g}$ . Dans la structure wurtzite réelle, ce tétraèdre est légèrement déformé (élongation du tétraèdre suivant l'axe  $c$ ). Cela implique une déformation trigonale qui induit la levée de dégénérescence du niveau  $t_{2g}$  en un niveau  $a_1$  non-dégénéré et  $e_g$  doublement dégénéré. L'approximation monoélectronique est notamment utilisée dans l'approximation d'Hartree-Fock (HF) dans laquelle les fonctions multiélectroniques sont décrites par des déterminants de Slater de fonctions monoélectroniques. Le modèle d'Anderson, basé sur l'approximation HF, utilise comme base des déterminants de Slater qui sont décrits dans le formalisme de seconde quantification.



**Fig. I.8** Environnement tétraédrique d'un ion magnétique isolé formé par 4 anions premiers voisins. Effet du champ cristallin tétraédrique et de la déformation trigonale sur un niveau  $3d$  monoélectronique.

## I.5. Les interactions magnétiques :

Les semi-conducteurs ferromagnétiques peuvent être considérés comme un ensemble de deux systèmes électroniques, un contenant des électrons délocalisés (bande de valence ou de conduction) et un autre contenant les électrons des impuretés magnétiques avec un moment magnétique localisé. Donc nous nous intéressons non seulement aux interactions entre les ions magnétiques (TM) mais également aux interactions magnétiques entre les ions magnétiques et les porteurs de charge libres (délocalisés).

### I.5.1. Les interactions entre ions magnétiques et porteurs délocalisés:

Les porteurs délocalisés dans un semi-conducteur peuvent se situer soit dans la bande de conduction du semi-conducteur intrinsèque (conduction de type n, cas d'un dopage Al de ZnO) soit dans sa bande de valence (conduction de type p). La bande de conduction est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des cations (Zn dans le cas de ZnO) et leur symétrie est celle des électrons s. La bande de valence est essentiellement formée à partir des fonctions d'onde des anions (oxygène) et le haut de cette bande a ainsi une symétrie de caractère "p".

Les ions magnétiques localisés sont des ions de la série des métaux de transition et les électrons "magnétiques" sont des électrons d. Les interactions s-d et p-d vont donc caractériser le semiconducteur magnétique dilué.

L'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire :

$$H_{ech} = \sum_{R_i} J(R_i - r) S_i \cdot s \quad (I.19)$$

Où  $S_i$  est le spin des ions magnétiques en position  $R_i$  et  $s$  le spin des porteurs délocalisés (en position  $r$ ).  $J$  est l'intégrale d'échange entre les porteurs localisés et délocalisés. Dans l'hypothèse où les ions magnétiques sont répartis aléatoirement dans la matrice semi-conductrice, nous pouvons remplacer le spin  $S_i$  par sa moyenne  $\langle S \rangle$ . C'est l'approximation du champ moyen. Nous pouvons alors écrire l'hamiltonien d'échange entre les ions magnétiques et les porteurs délocalisés (de symétrie s ou p) comme

$$H_{ech} = xN_0 \beta \langle S \rangle . s$$

Porteurs dans la bande de conduction

$$H_{ech} = xN_0 \alpha \langle S \rangle . s$$

Porteurs dans la bande de valence

Où  $xN_0$  est la concentration des ions magnétiques,  $\langle S \rangle$  et  $s$  les moments magnétiques des ions et des porteurs délocalisés respectivement. Les constantes d'échange  $\alpha$  (interaction s – d) et  $\beta$  (interaction p – d) peuvent être positives (interaction ferromagnétique) ou négatives (interaction anti ferromagnétique).  $\beta$  est généralement plus élevée (en valeur absolue) que  $\alpha$ .

### I.5.2. les interactions d'échange :

Les propriétés magnétiques et magnéto-optique de SCM sont régies par les interactions d'échange. Ces interactions sont de deux types :

Les interactions d'échange entre électrons délocalisés et ions magnétiques (interactions sp-d), qui sont responsables, en particulier, d'un effet Zeeman géant des états électroniques de valence et de conduction en présence du champ magnétique.

Les interactions d'échange entre les ions magnétiques (interactions d-d), qui couplent les moments localisés sur des sites différents sont responsables des propriétés magnétiques des SCM.

Dans les deux cas, les mécanismes d'échange peuvent être différents et nécessitent une description adéquate. Celle-ci a été effectuée dans le cas des ions du manganèse par Bhattacharjee [11] et Larson et coll [12,13] Blinowski et Kacmanl [14,15] ont étendu le modèle d'échange aux différentes configurations électroniques des ions de transition.

### I.5.3. Les interactions sp-d :

Les interactions sp-d entre électrons délocalisés (s ou p) et ions magnétiques du cristal peuvent être décrites, dans le cas du Mn, par un Hamiltonien d'Heisenberg.

$$H_{v,c} = - \sum_{i(T)} J_{v,c} (\vec{R}_i - \vec{r}) \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma} \quad (I.20)$$

Où les indices v, c désignent les bandes de valence ou conduction et i les sites occupés par les ions magnétiques.  $J_{v,c}(\vec{R}_i - \vec{r})$ , rapidement variables à l'échelle de la cellule unité, représente le couplage d'échange entre l'ion magnétique  $(\vec{S}_i, \vec{R}_i)$  et l'électron  $(\vec{\sigma}, \vec{r})$ .

Dans le cas des électrons de conduction, ou l'hybridation s-d est interdite à K=0 en raison de la symétrie, le mécanisme d'interaction dominant est l'échange direct. Il a pour origine l'interaction coulombienne et il en résulte un couplage ferromagnétique entre les spins des électrons s et d.

Le même effet existe pour des électrons de valence, il est cependant négligeable par rapport à l'échange indirect p-d, du à l'hybridation des états p et d. L'hamiltonien utilisé par Larson et coll [13,14] pour déterminer la forme analytique de la constante d'échange a la forme d'un hamiltonien multisite d'Anderson, contenant les termes principaux :

$$H = H_0 + H_d + H_{pd} + H_x \quad (I.21)$$

Où  $H_0$  décrit les bandes de valence et de conduction,  $H_d$  les états d des ions de transition et  $H_{pd}$  l'hybridation p-d. Le terme  $H_x$  décrit l'échange direct p-d, mentionné précédemment et négligé ensuite dans l'analyse.

Il a été démontré que le mécanisme dominant d'échange, échange cinétique, est du 2<sup>ème</sup> ordre en perturbation. Ce mécanisme, rendu possible par l'hybridation p-d, fait intervenir deux transitions virtuelles entre la bande de valence et les orbitales  $t_{2g}$  de la couche d.

Il est possible d'obtenir une description analytique du potentiel d'échange  $J_{v,c}(\vec{R}_i - \vec{r})$  ou plus exactement de l'intégrale d'échange, définir par :

$$\beta = \langle X | \langle j_v(r) | X \rangle = \langle Y | \langle j_v(r) | Y \rangle = \langle Z | \langle j_v(r) | Z \rangle \quad (I.22)$$

Bhattacharjee[11] (et Blinowski et Kacman[15,16] a obtenu une formule explicitée de l'intégrale d'échange dans le cas du champ cristallin intermédiaire, valable pour les ions de  $Mn^{2+}$  :

$$N_0 \beta = -(1/2S).32v_{pd}^2 \left[ (\varepsilon_p - \varepsilon_d)^{-1} + (U_{eff} + \varepsilon_d - \varepsilon_p)^{-1} \right] \quad (I.23)$$

Où  $N_0$  désigne le nombre des cellules par unité de volume ; S est le spin total de la couche 3d et  $V_{pd}$  un paramètre de l'hybridation p-d.  $\varepsilon_p$  est l'énergie du sommet de la bande de valence.  $\varepsilon_d$  l'énergie  $t_{2g} \uparrow$  et  $U_{eff}$  l'énergie d'interaction coulombienne entre deux électrons  $t_{2g}$  sur le même site, avec le même moment orbital et des spin opposés. La première contribution à l'équation (I-23) correspond à une émission virtuelle d'un électron, à partir d'un état orbital

$t_{2g} \uparrow$  vers la bande de valence. Le second terme décrit une absorption virtuelle d'un électron de valence vers l'état  $t_{2g} \downarrow$ .

La position des niveaux  $t_{2g} \uparrow$  et  $t_{2g} \downarrow$  par rapport à la bande de valence et la valeur de l'énergie  $U_{eff}(\varepsilon_p > \varepsilon_d, U_{eff} > \varepsilon_p - \varepsilon_d)$  ont pu être déterminées expérimentalement pour les composés CdSe : Mn, Fe, Co. L'échange cinétique p-d dans les composés de manganèse, Fer et Cobalt conduit à l'interaction de type antiferromagnétique,  $N_0\beta < 0$ .

La validité d'un hamiltonien de type Heisenberg pour décrire les interactions P-d a été discutée par Bhattacharjee[11] (et Blinowski et Kacman[15]). Ils ont démontré que dans le cas des ions  $V^{2+}$ ,  $C^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , ou les orbitales  $t_{2g} \uparrow$  et  $t_{2g} \downarrow$  sont partiellement remplies, les termes de couplage faisant intervenir l'ion magnétique doivent apparaître. Toutes fois, pour  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , ou les orbitales  $t_{2g} \uparrow$  sont entièrement remplies et  $t_{2g} \downarrow$  vides, l'échange p-d se réduit à se une interaction de type heisenberg .

#### I.5.4. Les interactions d-d :

L'interaction d'échange isotrope entre deux spins localisés  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  est décrite par un hamiltonien Heisenberg

$$H_{v,c} = -2J(\vec{R}_{ij})\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (I.24)$$

Où  $J(\vec{R}_{ij})$  est le potentiel d'échange entre deux spins séparés d'une distance  $\vec{R}_{ij}$ . Elle fait intervenir les processus d'échange sp-d entre électrons de bandes et les spins localisés des ions magnétiques. Cependant elle correspond cette fois-ci à un processus quatrième ordre en perturbation, se faisant par l'intermédiaire de deux électrons de valence ou de conduction.

Les trois mécanismes possibles d'interaction d-d sont représentés sur la figure (I.9). Le mécanisme dominant des interactions d-d, nommé superéchange, se fait par l'intermédiaire de trous, faisant intervenir le processus d'hybridation p-d. Le second mécanisme, le processus Bloembergen-Rowland, fait intervenir un électron de conduction et un trou de valence. La contribution du troisième mécanisme, nécessitant deux électrons de conduction est négligeable.

Il faut mentionner aussi l'existence d'un autre type d'interaction d-d ; interactions anisotropes de type Dzialoszynski-Moriya, qui sont décrites par l'hamiltonien de la forme suivante :

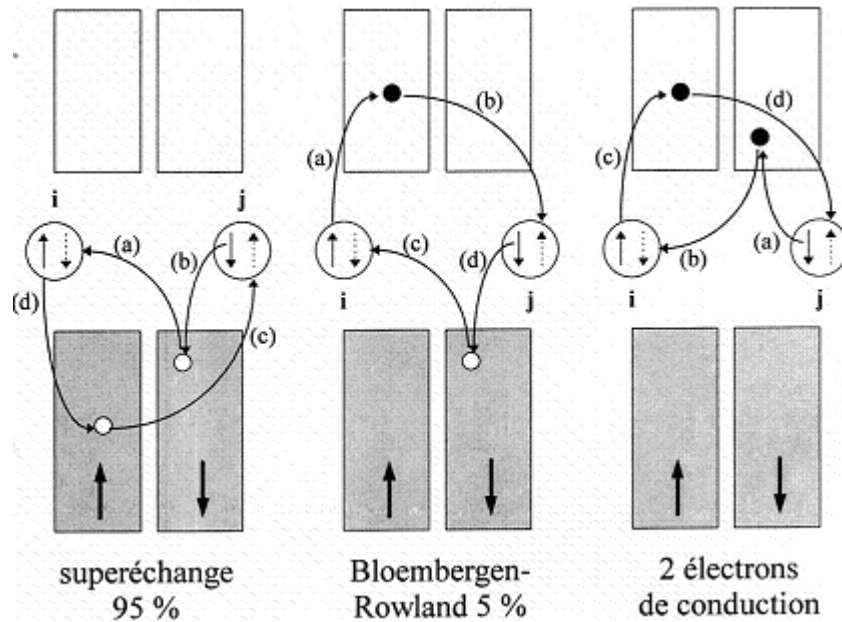
$$H_{DM} = -2J \vec{D}_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (I.25)$$

Ces interactions, de deux ordre de grandeurs sont plus faibles que les interactions isotrope d-d.

Larson et coll<sup>10, 11</sup> ont déterminé l'expression analytique du potentiel de super échange dans le cas des ions du manganèse, en utilisant le même modèle que dans le cas des d'interactions p-d le terme de couplage  $J(\vec{R}_{ij})$  a la forme :

$$J(\vec{R}_{ij}) = \left(\frac{1}{2} S^2\right) V_{pd}^4 (U_{eff} + \varepsilon_d - \varepsilon_p)^{-2} \left[ U_{eff}^{-1} + (U_{eff} + \varepsilon_d - \varepsilon_p)^{-1} \right] f(R_{ij} / a) \quad (I.26)$$

La fonction f(x) décrit la décroissance de l'interaction avec la distance entre les ions. Sa forme approximative peut être établie à partir des constantes d'échange trouvées expérimentalement. a est le paramètre de maille du réseau cubique.  $S = \frac{5}{2}$  Pour les ions  $Mn^{+2}$ .



**Figure.I.9**-Schéma des différents mécanismes contribuant à l'interaction entre les électrons 3d localisés (d'après Larson et coll). Les flèches (pointillées) représentent l'état initial (final) des ions  $Mn^{+2}$