

UNIVERSITÉ MOHAMMED V - AGDAL  
FACULTE DES SCIENCES  
Rabat



N° d'ordre :2594

## THESE DE DOCTORAT

Présentée par

**Brahim el Khalil Ould Mohamed**

Discipline : Physique

UFR : Physique des Hautes Energies

Spécialité : Physique de la matière condensée

Titre :

---

*Etude de l'influence des défauts ponctuels et du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les semi-conducteurs à base de ZnO et CaO : calcul ab initio*

---

Soutenue le 26 juillet 2012, Devant le jury :

**Président :**

Abdelilah BENYOUSSEF : PES, Faculté des Sciences, Rabat

**Examineurs :**

Lahoucine BAHAMAD : PES, Faculté des Sciences, Rabat

Hamid EZ-ZAHRAOUY : PES, Faculté des Sciences, Rabat

Mohamed LOULIDI : PES, Faculté des Sciences, Rabat

El hassane SAIDI : PES, Faculté des Sciences, Rabat

Abdallah El KENZ : PES, Faculté des Sciences, Rabat, directeur de thèse

---

## Remerciements

Les travaux de recherches développés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire du Magnétisme et Physique des Hautes Energies de l'Université Mohamed V Agdal, RABAT, Faculté des sciences, sous la direction du Professeur Abdallah EL KENZ.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Professeur Abdallah EL KENZ, professeur à l'Université Mohamed V Agdal, RABAT, Faculté des sciences, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail de thèse. Ses multiples conseils et ses vastes connaissances de la physique de la matière condensée et du magnétisme m'ont permis d'accomplir ce travail dans de très bonnes conditions. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Abdelilah BENYOUSSEF, qui a bien voulu accepter de présider le jury de thèse. Je le remercie également en tant que rapporteur et examinateur de ce travail. Je souhaite aussi lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude pour les efforts qu'il a déployé depuis ma première année de DESA jusqu'à la fin de ma thèse, afin de me permettre d'acquérir une bonne formation et me faire aimer la recherche scientifique.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur El hassane SAIDI, pour m'avoir accueilli dans son unité de recherche en physique des hautes énergies, qui m'a aidé à faire le premier pas en recherche scientifique en physique. Je suis sensible à l'honneur qu'il ma fait en acceptant de participer à ce jury de thèse malgré ses nombreuses occupations.

Mes remerciements vont également aux professeurs Lahoucine BAHMAD, Hamid EZ-ZAHRAOUI et Mohamed LOULIDI de notre laboratoire d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse et pour leurs aides, leurs suggestions et leurs gentillesse.

Je fais une spéciale dédicace à Hicham LABRIM, Omar MOUNKACHI, Soufyan NAJI et Mohamed BHIHI pour leurs précieux conseils et les efforts fournis pour m'aider à accomplir mes travaux de recherches.

---

## SOMMAIRE

REMERCIEMENTS .....	2
INTRODUCTION.....	6

### CHAPITRE I : METHODES DE CALCUL DE LA STRUCTURE

ELECTRONIQUE.....	9
I.1. Introduction .....	10
I.2 Théorie de Calcul Ab-initio .....	12
I.2.1 Equation de Schrödinger à un électron .....	12
I.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger .....	13
I.2.3Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
I.2.3.1 Formalisme de la DFT.....	14
I.2.3.2 Les équations de Kohn et Sham.....	15
I.2.4 Traitement de l'échange et de la corrélation .....	16
I.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	17
I.2.4.2 L'approximation à gradient généralisé(GGA).....	18
I.3 Méthodes de calcul.....	19
I.3.1 Laméthode KKR-CPA.....	20
I.3.1.1 Introduction.....	20
I.3.1.2 Principe de la méthode.....	21
I.3.1.3 La diffusion dans un potentiel unique.....	21
I.3.1.4 La diffusion multiple dans un potentiel sphérique .....	23
I.3.1.5 L'algorithme self-consistent de la méthode (KKR).....	24
I.3.1.6 L'approximation du potentiel cohérent (CPA) .....	25
I.3.2 La méthode (FPLO) .....	27
I.3.2.1 Introduction.....	27
I.3.2.2 Principe de la méthode .....	27

---

I.3.3 La méthode (FP-LAPW).....	30
I. 3.3.1 Introduction .....	30
I. 3.3.2 Méthode (APW) .....	31
I. 3.3.3 Principe de la méthode FP-LAPW .....	33
I. 3.3.4 Code Wien2k.....	34
I.4.Références .....	35

## **CHAPITRE II : ETUDE ELECTRONIQUE DES DEFAUTS**

PONCTUEL: LACUNESDANS ZnO .....	37
II.1 Introduction .....	38
II.2.Propriétés cristallographiques de ZnO massif .....	39
II. 3.Calculs non magnétique pour ZnO sans et avec défauts .....	41
II.3.1 Etude des calculs et électronique de ZnO sans défauts.....	41
II.3.2 Etude de la structure électronique ( $V_{Zn}$ ).....	43
II. 3.3 Etude de la structure électronique ( $V_O$ ).....	45
II.3.4 L'énergie de formation des lacunes de $V_{Zn}$ et $V_O$ .....	47
II.4 Références.....	65

## **CHAPITREIII : DEFAUTS ET SEMICONDUCTEURS**

MAGNETIQUESDILUES (DMS).....	68
III. 1. Introduction.....	69
III. 2 Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) .....	70
III. 3 Mécanismes de l'interaction d'échange dans les DMS... ..	72
III. 3.1 Super échange et double échange de Zener.....	74
III. 3.2 Couplage RKKY .....	76
III.4 Etude magnétique pour ZnO avec défauts.....	78
III.4.1 Détails des calculs .....	80
III.4.2 Etudesdes des structures électroniques et magnétiques de l'oxygène interstitiel ( $O_i$ ) et l'oxygène antisites ( $O_{zn}$ ).....	81

---

III.4.3 Etude des structures électroniques de zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) et antisites ( $ZnO$ ) .....	85
III.5 Références .....	101
<b>CHAPITRE IV : DEFAUTS ET DOPAGE DANS LES SEMICONDUCTEURS MAGNETIQUES DILUÉS</b> .....	<b>104</b>
IV.1. ZnO dopé par Mn avec défauts.....	105
IV.1.a Oxygène interstitiels ( $O_i$ ) dans ZnO dopé par Mn.....	107
IV.1.b Lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ) dans ZnO dopé par Mn.....	109
IV.2. CaO dopé par Mn avec défauts.....	126
IV.2.1 Etude électronique structure pour CaO.....	126
IV.2.2 Mn dopé CaO sans défauts .....	129
IV.2.3 Lacunes oxygène dans CaO dopé par Mn .....	131
IV.3 Co-dopage dans ZnO.....	147
IV.3.1 Détails des calculs.....	148
IV.3.2 Mn et W co-dopage dans ZnO.....	148
IV.4. Références .....	165
Résumé .....	167
Abstract.....	169

---

## INTRODUCTION

L'oxyde de zinc est un matériau connu et utilisé, depuis très longtemps, pour diverses fins. L'application la plus connue de l'oxyde de zinc est son utilisation systématique dans les toitures, qui donna même nom à un métier : zingueur. Actuellement, l'industrie de la peinture, les cosmétiques, utilisant encore ce matériau dont on produit des dizaines de milliers de tonnes par an. Dans les années 1990, la possibilité de se servir de ZnO en microélectronique a été étudiée. Les résultats obtenus sont très intéressants en les comparant avec son concurrent naturel GaN, dont des propriétés sont bien maîtrisées. Ce choix est dû à ces composants optoélectroniques, émettant de la lumière bleue, qui ont pu voir le jour. Pour aller dans ce type d'application (diode UV notamment), il est nécessaire de disposer des matériaux émettant de l'UV de façon plus stable possible. L'oxyde de zinc est naturellement un matériau de type-n, bien que son gap soit large : 3.37 eV, il peut parfois se comporter comme un métal. C'est pour cela que l'oxyde de zinc devient un matériau très prometteur. Ces propriétés fondamentales attrayantes (forte luminescence UV, très grande énergie de liaison) sont cependant largement dégradées à cause des défauts présents dans le matériau réel. Dans le cas de ZnO, ces défauts entraînent une baisse de rendement de l'émission UV à travers une émission visible et une grande difficulté à maîtriser les propriétés de transport du matériau, particulièrement en ce qui concerne le dopage de type-p. Ces défauts peuvent être ponctuels ou étendus (situés dans le volume du matériau ou en surface). Parmi les défauts ponctuels on trouve les lacunes (site vacants sur le réseau), les interstitiels (atome situé entre les atomes du cristal), les atomes d'un espace chimique différent qui remplacent quelques atomes du système (substitution) ou insèrent entre les sites (interstitiel). Et pour les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou.

Les lacunes qui induisent le magnétisme ont été remarquées, ces dernières années, dans les semi-conducteurs et matériaux isolants, comme dans les monoxydes (CaO, ZnO et MgO) et les dioxydes (SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). Comme par exemple, les calculs ab-initio des lacunes V<sub>Ca</sub> en CaO, ont prédit un état ferromagnétique avec une température de Curie au-dessus de la température ambiante, indiquant que le CaO pourrait jouer un rôle important dans le domaine de la spintronique moderne. Cela indique qu'il est intéressant d'étudier les propriétés des oxydes métalliques pour les applications optoélectroniques. En particulier, CaO est considéré comme un oxyde prototype, du point de vue théorique, il présente des

---

propriétés caractéristiques d'un isolant, avec un large gap (7,1 eV), et également il se comporte par fois comme un semi-conducteur, avec un constant diélectrique élevé de 11,8. CaO est présent en quantité significative dans les métaux de terre, donc étant un matériau pas cher qui est aussi d'intérêt géophysique. Parmi les avantages additionnels de ZnO et CaO, qu'ils peuvent être aisément incorporés dans les systèmes existants d'hétérostructure de semi-conducteurs, où un certain nombre de dispositifs optiques et électroniques ont été réalisés, permettant de ce fait l'exploration de la physique fondamentale et des applications basées sur des combinaisons précédemment indisponibles des structures quantique et du magnétisme en semi-conducteurs. Le but de cette thèse est d'étudier l'influence des défauts ponctuels et dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les semi-conducteurs à base de ZnO et CaO, le mémoire s'organise en quatre chapitres:

- ✓ Le chapitre 1, présente les méthodes ab-initio qui vont permettre l'étude de la structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de ZnO et CaO. La théorie de la fonctionnelle densité et les différentes approximations utilisées seront décrites dans ce manuscrit.
- ✓ Le chapitre 2, est consacré aux propriétés cristallographiques de ZnO sans et avec défauts. Après la relaxation ZnO dans les deux cas, on étudie les structures électroniques de ZnO massif et avec les défauts ponctuels comme les lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ) et les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ). Les énergies de formation de lacunes  $V_{Zn}$  et  $V_O$  seront détaillées.
- ✓ Le Chapitre 3, présente l'état de l'art théorique des DMS et les propriétés magnétiques des défauts ponctuels dans les semi-conducteurs à base ZnO. Nous avons étudiés les comportements magnétiques et électroniques dans les différents types de défauts ponctuels. Nos calculs montrent que l'oxygène interstitiel et antisites dans ZnO sont accepteurs et le Zinc interstitiel et antisites sont donneurs.
- ✓ Le chapitre 4, est dédié aux défauts ponctuels et dopages dans les semi-conducteurs à base ZnO et CaO. Le cas de Mn dopé ZnO et CaO, le spin-glass est plus stable que le ferromagnétisme selon les études théoriques et expérimentales. Par contre, après l'insertion de certains types des défauts ponctuels, comme les lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ), l'oxygène interstitiel  $O_i$  et les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), nous pouvons changer l'état spin-glass à l'état ferromagnétique. Nous avons étudié aussi l'effet de Mn et

---

W co-dopé ZnO, et nous trouvons que le système est ferrimagnétique et le mécanisme qui domine dans ce ferrimagnétisme est super échange.

Les codes utilisés dans cette thèse sont KKR-CPA et FPLO, en fait le code « MACHIKANEYAMA » développé par le professeur Akai est basé sur la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA), le code FPLO (full potential local orbital approximation) est basé sur la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques), ce code utilise l'approximation du potentiel cohérent (CPA) pour résoudre le problème dans une structure chimiquement désordonnée.

---

# **CHAPITRE I : METHODES DE CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE**

---

---

## I.1 Introduction

Les méthodes de calcul ont connu un essor considérable durant les dernières décennies, principalement grâce au développement des capacités de calcul d'ordinateur et l'amélioration des modèles et codes. Le développement d'algorithmes de plus en plus performant a contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Parmi les techniques de modélisation, on peut citer la méthode de Monte Carlo et la méthode de calcul ab-initio.

La méthode de Monte Carlo (MC) a été introduite en physique de la matière condensée par Metropolis et al. en 1953. Elle porte ce nom parce qu'elle est basée sur l'utilisation de nombres aléatoires. Cette méthode permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. La technique de MC est en effet particulièrement adoptée au calcul des intégrales de dimension supérieure à dix. La probabilité d'acceptation de la configuration est ensuite pondérée par un facteur de Boltzmann en utilisant une procédure ingénieuse due à Metropolis. Une simulation classique implique la génération de plusieurs centaines de configurations. Cette méthode présente l'avantage sur la précédente puisqu'elle ne nécessite pas de calculs de forces. Cependant, aucune information dynamique ne peut être déduite.

La méthode ab-initio permet aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Cette méthode consiste à déterminer les interactions entre les atomes directement à partir de la structure électronique du matériau, et ce sans paramètre ajustable. Les calculs de structures électroniques qui considèrent les interactions principalement électrostatiques entre les noyaux et les électrons et entre les électrons eux-même des atomes constitutifs. Dans les structures électroniques et magnétiques, l'édifice est décrit par la notion de fonction d'onde. L'une des tâches fondamentales de la physique quantique est de résoudre une équation différentielle en fonction des coordonnées électroniques, nucléaires et de spin, c'est l'équation de Schrödinger qu'est point de départ de tout développement. Malgré sa forme plus simple sa résolution analytique est impossible, sauf dans des cas simples comme l'atome d'hydrogène. L'un des principaux problèmes dans la théorie microscopique de la matière condensée est de savoir comment traiter mathématiquement les interactions entre un grand nombre de particules. Le solide

---

est un système fortement couplé de deux espèces, électrons et noyaux, avec à la fois des interactions entre les deux espèces et au sein d'une même espèce. Ces interactions sont décrites par l'Hamiltonien du système. Le système est entièrement décrit par sa fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger. Différentes méthodes de résolutions numériques ont été développées qui reposent sur une série de simplifications et de techniques d'approximations successives. Une fois résolue, cette équation donne l'énergie totale du système, la fonction d'onde associée et les énergies des états électroniques. Il existe plusieurs familles de méthode : les méthodes Hartree-Fock (HF) et les méthodes de fonctionnelle de densité (DFT). Les deux méthodes sont dites ab-initio car elles ne nécessitent aucun ajustement de paramètres. Ces méthodes sont appliquées à température nulle et à pression fixée. Les calculs ab-initio ont été effectués à l'aide des codes de calculs qui utilisent la fonctionnelle de densité. La résolution de l'ensemble des équations de Schrödinger mono-électroniques ainsi obtenues nécessite un certain nombre d'approximations à savoir LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalized Gradient Approximation) et d'autres méthodes dérivées d'approches non locales. Afin de déterminer la structure électronique, des méthodes de calcul pour la résolution numérique des équations de Schrödinger doivent être introduites. Pour calculer la structure de bandes et la structure électronique de notre matériau, nous avons utilisé trois méthodes ab-initio: KKR-CPA (Kohn-Korringa-Rostoker-Coherent Potential Approximation) et FPLO (Full Potentiel Local Orbital). Ces méthodes dont les orbitales sont une combinaison linéaire des fonctions d'ondes de base, sont très efficaces et assez précises. Elles permettent de déterminer facilement la structure électronique de cristaux avec plusieurs centaines d'atomes par maille élémentaire. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger, en considérant toutes les interactions présentes dans un système, est impossible dans l'état actuel. Ceci implique donc une série d'approximations successives pour la résoudre.

---

## I. 2. Théorie de Calcul Ab-initio

### I. 2.1 Equation de Schrödinger à un électron

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons). L'hamiltonien  $\hat{H}$  d'un système à N électrons et M noyaux représente la somme des différentes contributions énergétiques à l'énergie totale : énergies cinétiques (électrons et noyaux) et énergies potentielles (électrons-noyaux, noyaux-noyaux, électrons-électrons). L'opérateur Hamiltonien correspondant à cette énergie totale est :

$$\hat{H} = T_{el} + T_{noy} + V_{noy-el} + V_{el-el} + V_{noy-noy} \quad (2)$$

soit :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad (3)$$

Avec  $Z_{\alpha}$  est la charge nucléaire,  $r_{ij}$  et  $r_{\alpha\beta}$  sont respectivement les positions des électrons et des noyaux, afin de simplifier l'écriture nous avons posé  $e = m_e = \hbar = 1$ .

A ce stade, l'opérateur hamiltonien dépend de (N + M) particules en interaction, un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux. En se basant sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron, on peut considérer que le mouvement des noyaux peut être négligé, c'est à dire que les noyaux seront considérés comme figés. Le terme d'énergie cinétique des noyaux dans l'équation (2) est négligé. Cette approximation est dite « approximation de Born-Oppenheimer ». Il est clair que si les noyaux sont figés, la distance entre noyaux ne change pas et l'interaction coulombienne de nature répulsive entre les noyaux

reste constante. Ainsi, nous passons d'un problème à N électrons + M noyaux à un problème à N électrons plongés dans un potentiel extérieur correspondant à l'interaction noyau-noyau ; l'hamiltonien ne contient plus que des contributions de types monoélectronique et biélectronique :

$$\hat{H} = T_{el} + V_{noy-el} + V_{el-el} \quad (4)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (5)$$

### I.2.2 Résolution de l'équation de Schrödinger

Pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, il existe principalement deux méthodes de détermination approchée des niveaux d'énergies et des fonctions d'ondes du spectre discret : la méthode de perturbation et la méthode variationnelle. Cette seconde méthode est très générale et peut être utilisée chaque fois que l'équation à résoudre est susceptible de se mettre sous forme variationnelle. Il est évident que lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, on doit nécessairement tenir compte de la nature fermionique des particules que nous allons traiter dans l'hamiltonien, cela nous conduit à prendre en considération le caractère anti-symétrique de la fonction d'onde du système. En d'autres termes, cette fonction d'onde doit non seulement tenir compte de l'état du spin (on le notera  $\sigma$ ) mais aussi changer de signe si l'on permute les coordonnées de deux particules :

$$\Psi(\dots r_i \sigma_i \dots r_j \sigma_j \dots) = -\Psi(\dots r_j \sigma_j \dots r_i \sigma_i \dots) \quad (6)$$

Cela se fait en développant  $\Psi(r_1 \sigma_1 \dots r_N \sigma_N)$  dans une base qu'on écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(r_1 \sigma_1 \dots r_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1 \sigma_1) & \varphi_2(r_1 \sigma_1) & \dots & \varphi_N(r_1 \sigma_1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(r_N \sigma_N) & \varphi_2(r_N \sigma_N) & \dots & \varphi_N(r_N \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

où le facteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation. L'énergie totale du système est définie par :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (8)$$

---

Cette approche qui consiste à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde est appelée « approche de Hartree-Fock » ou de « Hartree-Fock-Dirac » [1,2]. L'approche variationnelle appliquée dans ce contexte peut s'exprimer par l'inégalité suivante :

$$E_0 \leq \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (9)$$

avec  $E_0$  l'énergie de l'état fondamental, cette inégalité montre qu'avec une fonction d'onde d'essai appropriée, l'énergie du système peut être minimale et égale à l'énergie  $E_0$ , une condition nécessaire pour trouver l'optimum de l'équation (9) en est :

$$\delta E[\tilde{\Psi}] \equiv \delta \left( \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \right) = 0 \quad (10)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à la résolution du système d'équations (9) et (10) à l'aide des techniques de l'analyse numérique.

La méthode de Hartree-Fock permet de résoudre l'équation de Schrödinger dans un espace de configuration à  $3N$  variables où est définie la fonction d'onde, cela implique une limitation considérable pour des systèmes de grandes dimensions et de complexité élevée, la DFT permet de remédier à ce problème de la façon la plus efficace.

### **I.2.3 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**

Actuellement, en matière condensée, les approches directes sur la fonction d'onde ne sont plus guère utilisées. En revanche, une voie de recherche permis des avancées significatives. La voie de recherche adoptée consiste à réduire le nombre de degrés de liberté du problème sans toucher au hamiltonien de départ. C'est la philosophie des techniques ab initio basées sur la DFT, qui utilisent comme variable la densité électronique au lieu de la fonction d'onde.

#### **I.2.3.1 Formalisme de la DFT**

Comme son nom l'indique, la DFT (Density Functional Theory) est basée sur le fait que l'énergie totale d'un système quelconque est une fonctionnelle de la densité de charge électronique  $\rho(r)$ . Cela veut dire que pour trouver l'énergie de l'état fondamental, on est amené à varier la densité électronique au sein d'un cycle auto-cohérent (en anglais : Self Consistent Cycle) pour minimiser l'énergie totale en vertu du principe variationnelle. Le concept d'une énergie totale fonctionnelle de la densité à été introduit pour la première fois par Thomas (1926) et Fermi (1928). Cette étape a été suivie d'un pas historique accompli principalement par le théoricien Walter Kohn [3,4] et qui lui a valut le prix Nobel de chimie en 1998 avec John Pople.

---

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [3,4] proposent un formalisme rigoureux et exempt de toute approximation pour représenter les contributions énergétiques à l'énergie totale. Ça consiste en ces deux théorèmes suivants :

- Théorème 1. Pour un état non dégénéré  $|\Psi\rangle$  du système, le potentiel extérieur  $V(r)$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  à une constante additive près.
- Théorème 2. Le potentiel  $V(r)$  étant fixé, la densité correcte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale du système.

Ces deux théorèmes indiquent qu'il y a une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg et Kohn se trouve restreint (par hypothèse) à n'être utilisé que pour les systèmes d'états non dégénérés, son extension aux systèmes de spins polarisés et à états dégénérés fut établie par M. Levy [5-7] bien après que U. von Barth et L. Hedin [8] ont montrés que la correspondance bijective entre la densité et le potentiel extérieur n'est pas réalisée lors d'une dégénérescence due au spin.

Remarquons enfin que même le nombre de particules  $N$  est une fonction simple de la densité électronique :

$$N[\rho] = \int \rho(r) dr = N \quad (11)$$

Dans leur article, Hohenberg et Kohn montrent aussi que la relation (18) est une condition nécessaire sur  $\rho(r)$  pour qu'elle soit la densité électronique exacte de l'état fondamental.

### **I. 2.3.2 Les équations de Kohn et Sham**

Au cours des différents traitements de l'énergie totale du système nous avons introduit une nouvelle fonctionnelle  $F_{HK}$  en regroupant deux termes ( $T_e$  et  $V_{e-e}$ ), et qui sont aussi des fonctionnelles de la densité. Néanmoins, leurs expressions analytiques sont inconnues.

Dans un article publié en 1965 [4], Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle, de la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible du terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\mathbf{r})$  que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de « N électrons non interagissant » comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ .

---

Nous pouvons à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham : La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$v^{eff}[\rho(r)] = v^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho(r)] \quad (12)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les  $\phi_i$ .

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (13)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(r) = \sum |\phi_i(r)|^2 \quad (14)$$

Ces trois équations, du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente. Le formalisme de Kohn et Sham nous a ramené à la résolution de trois équations donnant accès au potentiel effectif (équation 12), aux fonctions d'onde mono-électroniques (équation 13) et à la densité électronique (équation 14). La résolution nécessite en général l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , le potentiel  $V(\mathbf{r})$  et en particulier les orbitales de Kohn et Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$ . Dans le cas d'un système périodique, cette représentation va grandement se simplifier.

#### **I.2.4 Traitement de l'échange et de la corrélation : LDA et GGA**

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbital de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques sont d'ordres purement quantiques et doivent être prises en compte dans le terme  $E_{xc}$ .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne, ce gain est dicté par le principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation

correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'états de spin différents sont séparés [9]. L'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale, c'est-à-dire que l'échange est l'effet dominant dans  $E_{xc}$  ( $E_c \approx 10\% E_x$ ) [10].

#### I.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

Le traitement du terme d'échange et de corrélation par Kohn et Sham a donné lieu à l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation). L'idée de cette approximation est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\mathbf{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\mathbf{r}$  [11,12]. Ainsi, en un point  $\mathbf{r}$  auquel correspond une densité  $\rho(\mathbf{r})$ , sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(\mathbf{r})$ . L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (15)$$

Pour les systèmes à spin polarisé, l'énergie totale s'écrit :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (16)$$

Correspondant à une énergie totale fonctionnelle de la densité d'électrons de spin « up » ( $\rho_{\uparrow}$ ) et la densité d'électrons de spin « down » ( $\rho_{\downarrow}$ ). De ce fait, le terme d'énergie d'échange et de corrélation dépend aussi des deux densités donnant lieu à la LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (17)$$

avec

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] \quad (18)$$

Cette énergie peut être écrite sous forme de deux contributions :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (19)$$

tel que  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  l'énergie de corrélation.

De par la définition du potentiel d'échange-corrélation, la L(S)DA décrit bien les systèmes physiques dont la densité électronique varie peu comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce

---

qui est un défaut bien connu de la LDA [12, 13]. Les systèmes où la LSDA est particulièrement insuffisante sont les systèmes à électrons fortement corrélés.

#### **I.2.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogènes et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (20)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations dont celle de J. P. Perdew et al. [14,16, 17, 18]. Prenons l'exemple du fer : la LSDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique, en contradiction avec l'expérience. Un calcul GGA fait par P. Bagno et al. [19] a donné un résultat correct. L'amélioration de la précision apportée par la GGA sur l'énergie totale a attiré l'attention des chimistes théoriciens à utiliser les calculs DFT-GGA pour étudier les propriétés physiques des macromolécules [20] à la place de la traditionnelle méthode Hartree-Fock (HF). P. Dufec et al. [21,22] ont aussi démontré que la GGA peut partiellement résoudre un autre problème bien connu de la LSDA qui concerne quelques solides antiferromagnétiques (AFM). Par exemple, le CoO identifié comme isolant par l'expérience et métallique par LSDA, la GGA a donné des résultats acceptables puisque qu'elle améliore les corrélations angulaires selon les polarisations des orbitales et ceci induit un éclatement de bandes qui donne le comportement isolant.

### **I.3 Méthodes de calcul**

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique

et surtout les orbitales mono électroniques de Kohn et Sham. La Figure 1 suivante donne un aperçu des différents traitements envisageables.

- ✓ Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants.
- ✓ La périodicité ou non du composé peut être considérée.
- ✓ La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudopotentiels, à des potentiels de type Muffin-tin.
- ✓ Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles.
- ✓ Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée.

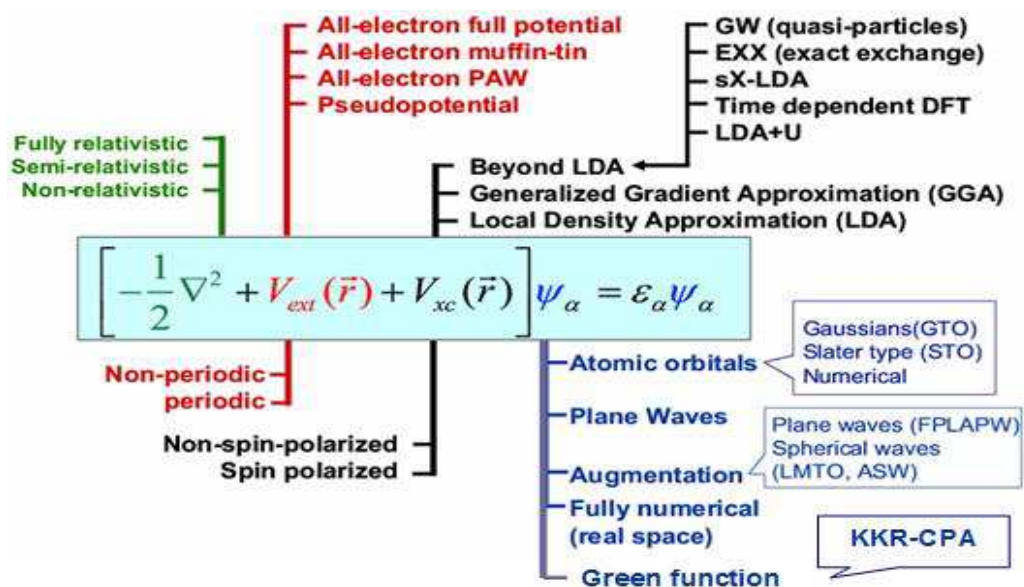


Figure 1 : Une représentation schématique de diverses méthodes de calcul

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger :

- ✓ la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR-CPA) [23-25] applicable à une plus grande variété de matériaux.
- ✓ La méthode FPLO [Full potential local orbital approximation] basée sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [26-28], utilisable pour les bandes 'd' des métaux de transition.
- ✓ La méthode linéarisé des ondes planes augmentées [the linearized augmented plane wave] method (LAPW) [29].

---

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham sont de la forme :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i,\alpha} \Phi_{\alpha} \quad (21)$$

Où les  $\Phi_{\alpha}$  sont les fonctions de base et les  $c_{i,\alpha}$  sont les coefficients de développement correspondants. Pour un choix de fonctions de base donné, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients  $c_{i,\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

### **I.3.1 La méthode KKR-CPA**

#### **I.3.1.1 Introduction**

La méthode de diffusion multiple de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR-CPA) pour le calcul de la structure électronique des matériaux a été introduite en 1947 par Korringa [30] et en 1954 par Kohn et Rostoker [31]. La caractéristique de cette méthode est l'utilisation de la théorie de diffusion multiple pour solution de l'équation de Schrödinger et détermination de la structure bande électronique. Dans cette approche, les propriétés de diffusion de chaque centre de diffusion (atome) sont déterminées dans une première étape et décrite par une matrice de diffusion, alors que la diffusion multiple par tous les atomes dans le réseau est déterminée dans une deuxième étape telle que l'onde incidente à chaque centre est la somme de l'onde sortante de tous les autres centres.

Un autre développement significatif du régime KKR est obtenu quand il a été reformulé comme une méthode de fonction de Green [32.35]. Une fois le problème de diffusion sur un site unique, à part des effets multiples a été séparé, alors la méthode est capable de produire la fonction de Green du cristal en la reliant à la fonction de Green de l'espace libre par l'intermédiaire de l'équation de Dyson.

Cette méthode permet de résoudre, d'une manière très efficace, l'équation pour un problème à impureté, sans passer par la construction des super-cellules (*super-cell*), méthode souvent utilisée dans d'autres approches comme FP-LAPW

#### **I.3.1.2 Principe de la méthode**

L'étape de base de n'importe quelle méthode de calcul ab-initio est la résolution de la fameuse équation de Schrödinger, ce qui revient dans cette méthode (KKR) à la détermination, au lieu de la fonction d'onde, de la fonction de Green solution de l'équation équivalente donnée par :

---

La fonction de Green et l'équation de Schrödinger : La fonction de Green  $G(r, r', E)$  associée à l'équation de Schrödinger :

$$(\nabla^2 + E)\Psi(r) = V(r) \Psi(r) \quad (22)$$

est définie comme étant la solution de l'équation

$$(-\nabla^2 + V(r) - E)G(r, r', E) = \delta(r - r') \quad (23)$$

Où  $G(r, r', E)$  est la fonction de Green associée à l'équation de Schrödinger, décrivant le mouvement de propagation de la particule libre de  $r$  à  $r'$  avec l'énergie  $E$ .

La fonction de Green du système est la quantité la plus importante pour le calcul des quantités physiques. A partir de sa détermination toutes les quantités telles que la densité des états, la densité de charge et par conséquent l'énergie totale ou les moments magnétiques peuvent être extraites. D'autre part, la fonction de Green du cristal parfait (sans défauts) peut être utilisée pour calculer la fonction de Green d'une impureté dans un système avec des défauts via l'équation de *Dyson*. Les systèmes chimiquement désordonnés peuvent aussi être traités par la méthode KKR dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [36].

### **I.3.1.3 La diffusion dans un potentiel unique :**

A une certaine distance du centre de diffusion, la particule ne ressent plus l'effet du potentiel, elle bouge librement et l'Hamiltonien ne contient que le terme de l'énergie cinétique. L'onde peut être alors décrite comme une onde plane  $\varphi(r) = \exp(ikr)$  qui est solution de l'équation de Schrödinger homogène décrivant le mouvement libre de la particule. Ainsi la fonction de Green  $G^0(r, r', E)$  pour une particule libre ; i.e.  $V(r) = 0$  correspondant à l'opérateur  $(\nabla^2 + k^2)$  avec  $k^2 = E$  satisfait l'équation :

$$(\nabla^2 + k^2) G^0(r; r'; E) = -\delta(r - r') \quad (24)$$

L'équation 24 possède deux solutions linéairement indépendantes; une régulière à l'origine c'est pour cette raison dite solution régulière  $j_L(r)$ , l'autre, solution non régulière  $h_L(r)$ , qui présente un comportement singulier pour  $r \rightarrow 0$ . La fonction de Green s'écrit en termes de ces deux solutions  $j_L(r)$  et  $h_L(r)$ . Le potentiel est non nul seulement dans une sphère de rayon  $r_s$ . Dans le cas de ce potentiel sphérique, la différence dans le comportement asymptotique des solutions, à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère, est déterminée seulement par un déphasage. A l'intérieur de la région du potentiel, les solutions sont différentes des solutions en dehors de cette région. La résolution se fait selon la région du potentiel.

Dont la solution est la fonction de Green pour une particule libre :

$$G^0(r; r'; E) = -ik \sum_L h_L(kr >) j_L(kr <)$$
 (25)

$r >$  et  $r <$  dénotent respectivement la plus grande et la petite valeur de  $r$  et  $r'$ .  $j_L(kr)$  est la fonction sphérique de Bessel définie quand  $r \rightarrow 0$ , et  $h_L(kr)$  la fonction sphérique de Huncckel qui diverge quand  $r \rightarrow 0$ . La fonction de Green pour une particule diffusée : La solution dans ce cas est déduite du cas libre via l'équation de Lippmann- Schwinger :

$$\Psi(r) = \varphi(r) + \int G^0(r; r'; E) V(r') \Psi(r') dr' \quad (26)$$

La solution régulière en présence d'un potentiel de diffusion s'écrit :

$$R_L(r) = j_L(kr <) + \int G^0(r, r', E) V(r') \psi(r') dr' \quad (27)$$

Cette expression qui décrit physiquement la diffusion de l'onde entrante  $\psi(r) = j_L(kr <)$  par le potentiel  $V(r)$  s'écrit autrement :

$$R_L(r) = j_L(kr <) - ik \sum_L t_l(E) h_L(kr >) \quad (28)$$

Avec la matrice  $t_l$  donné par :

$$t_l(E) = \int j_L(kr <) V(r') J_L(r') dr' \quad (29)$$

La matrice  $t$  porte des informations sur le potentiel. C'est un opérateur de transition entre les ondes planes entrantes et les ondes diffusées. La matrice  $t$  peut donc être utilisée pour lier les fonctions d'onde dans et en dehors du potentiel et à sa frontière.  $R_l(r; E)$  est une solution de l'équation de Schrödinger radiale :

$$\left[ -\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r, E) = 0 \quad (30)$$

L'étude du comportement asymptotique de la fonction d'onde radiale  $R_L(r; E)$  (solution de l'équation de Schrödinger radiale) quand ' $r$ ' tend vers l'infini permet d'obtenir l'expression de  $t_l(E)$  :

$$t_l(E) = -\frac{1}{\sqrt{Er}} e^{i\delta_l(E)} \sin \delta_l(E) \quad (31)$$

La fonction de Green pour un seul site de diffusion peut être développée en fonction des solutions régulières et non régulières de la même façon que la fonction de Green pour une particule libre :

$$G(r, r', E) = -ik \sum_L R_L(kr >) H_L(kr <) \quad (32)$$

Sachant que :

$$R_L = j_L(kr <) - ik t_l(E) h_L(kr >)$$

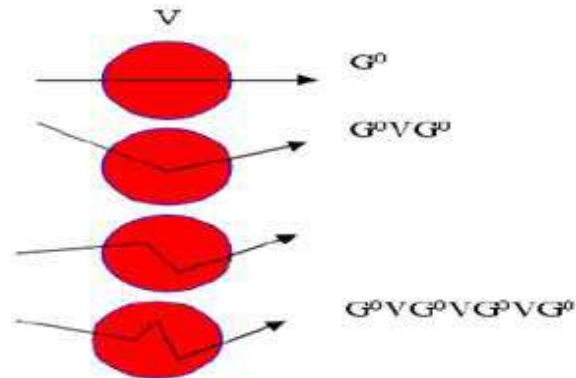
---

(33)

et

$$H_L = j_L(kr >) - ikt_l(E)h_3(kr <)$$

Ainsi, la fonction de Green pour une particule libre s'écrit comme produit de deux solutions linéairement indépendantes. La matrice  $t$  est liée à la fonction de Green libre  $G^0$  par la relation :  $t = V + VG^0t$ . La fonction de Green pour un système avec un seul diffuseur s'écrit en termes de la fonction de Green  $G^0$  pour une particule libre avec la matrice  $t$  représentant la diffusion par un seul site sous la forme :  $G = G^0 + G^0tG^0$ : (Fig 3)



$$G = G^0 + G^0VG^0 + G^0VG^0VG^0 + \dots$$
$$G = G^0 + G^0 (V + VG^0V + VG^0VG^0V + \dots) G^0$$
$$G = G^0 + G^0tG^0$$

Figure 2 : Diffusion par un seul site

### I.3.1.4 La diffusion multiple dans un potentiel sphérique

On souhaite étudier un système périodique parfait sans défaut en présence de plusieurs diffuseurs Fig.3. C'est pour cette raison que l'on a besoin d'étendre la diffusion par un seul site à la diffusion multiple. Pour ceci, on définit la matrice  $T$  de diffusion pour le système entier :  $T = V + VG^0T$ . Dans le cas d'un seul potentiel, l'opérateur  $T$  se réduit à la matrice  $t$  définie pour un seul diffuseur.

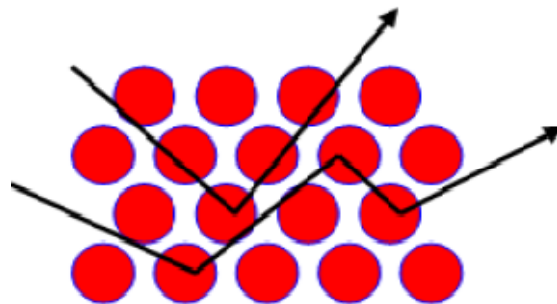


Figure.3 Electron en mouvement entre les atomes

Chaque atome est un centre de diffusion et le potentiel est constant dans la zone interstitielle (propagation libre) et sur la sphère atomique le potentiel est sphérique (Muffin-Tin). La fonction de Green  $G$  pour le système entier est liée à la matrice  $T$  par la relation :  $G = G^0 + G^0 T G^0$ . L'électron peut se déplacer directement du site  $n$  au site  $n'$ , ou après avoir été diffusé par un seul site quelconque, ou par deux sites ou trois, etc. *Fig. 3*

$$T = t + t G^0 t + t G^0 t G^0 t + \dots = t + t G^0 (t + t G^0 t + \dots) = t + t G^0 T \quad (35)$$

Ce qui entraîne  $T = (t^{-1} - G^0)^{-1}$ . Les états stationnaires du système sont donnés par les pôles de  $T$  comme fonction de  $E$ , ces pôles sont obtenus à partir des zéros du déterminant:  $\det(t^{-1} - G^0)^{-1} = 0$ . C'est cette équation qui est à la base de la méthode KKR.

### I.3.1.5 L'algorithme self-consistant de la méthode KKR

Nous procédons par une courte description de l'algorithme auto-cohérent pour le calcul de la structure électronique avec la méthode KKR. Comme dans tous les principes fondamentaux de ce type de calcul, la quantité centrale est la densité de charge qui s'obtient à partir de la résolution des équations de Kohn-Sham.

Pour un cristal idéal les étapes à suivre sont les suivantes:

1. Entrer un potentiel  $V^{\text{in}}$
2. Calculer les fonctions d'ondes  $R_L$  et  $H_L$  à partir de ces quantités déduire la matrice  $t$
3. Calcul de la constante de structure dans l'espace libre.
4. Calculer la matrice  $T$  d'un système de référence  $t_{LL}^{\text{ref}}$ , et calculer la différence

$$\Delta t_{LL} = t_{LL} - t_{LL}^{\text{ref}}$$

5. Dans l'espace réciproque résoudre l'équation algébrique de Dyson par la version de la matrice avec  $g_{LL}^{\text{ref}}(k, E)$  et  $\Delta t_{LL}$  comme entrée et calculer l'intégral sur toute la zone de Brillouin en sommant sur les  $k$ .
6. Calculer la fonction de Green en utilisant la fonction Green de structure et  $R_L$  et  $H_L$ . Intégrer la fonction de Green du bas de la bande de valence  $E_b$  jusqu'à  $E_F$  en utilisant un contour complexe des énergies et prendre la partie imaginaire pour trouver la densité de spin des électrons de valence:

$$\rho_s^v(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{E_b}^{E_F} G_s(\vec{r}, \vec{r}'; E) dE \quad (36)$$

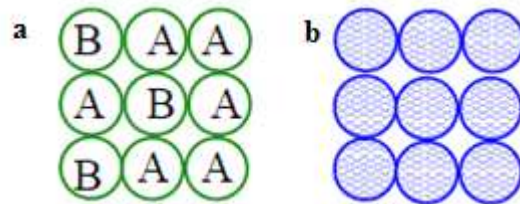
7. Calculer les fonctions d'onde des électrons de cœur et la densité de spin de ce électron  $\rho_s^c(\vec{r})$ , ici le formalisme de la diffusion multiple n'est pas nécessaire, parce que les fonctions d'onde de base sont supposés être très localisés sur les sites atomiques.

Obtenir la densité de spin total :  $\rho = \rho^c + \rho^v$

8. Trouver le potentiel  $V_{out}$  en résolvant l'équation de Poisson en ajoutant le potentiel d'échange-corrélation.

Si  $V_{out} = V_{in}$  la précision est raisonnable, on sort du cycle, sinon on revient à la première étape.

9. Pour la nouvelle entrée, introduire le potentiel mixé  $V_{out}$  avec  $V_{in}$  pour obtenir plus de précision lors du retour à l'étape 1.

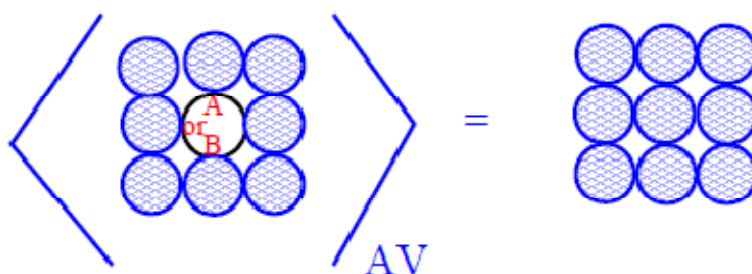


**Figure 4 :** a) Schéma d'un exemple d'une configuration possible des atomes A et B dans un alliage désordonné,  
b) la configuration moyenne qui est la base de CPA, il est déterminé de façon auto-cohérente.

### I.3. 1.6 L'approximation du potentiel cohérent (CPA)

Les alliages sont devenus des plus importantes classes des matériaux. Ils ont attiré beaucoup d'intérêt, car l'ajout de quelque pourcent des atomes dans un métal ou un semi-conducteur change les propriétés magnétiques et mécaniques. La méthode KKR calcule la structure de bande d'énergie de ces classes des matériaux, c'est l'une des méthodes les plus puissantes qui a apporté une compréhension plus profonde de la structure des métaux et des semi-conducteurs. L'application aux solides, de cette méthode parmi d'autres méthodes a permis l'utilisation du théorème de Bloch où la périodicité du cristal conduit à des simplifications dans les équations. Ce pendant, les alliages désordonnés ne présentent aucune symétrie de translation, donc le théorème de Bloch ne peut pas être appliqué. Une façon de contourner cette difficulté est l'utilisation de super cellules.

D'autre part l'approximation du potentiel cohérent moyenne sur toutes les configurations possibles, s'applique à des alliages désordonnés qui ne présentent pas d'ordre à courte portée. Le concept de ce potentiel cohérent a été développé dans le cadre de la diffusion multiple, il a été proposé pour la première fois par Shiba et Soven [37,38]. Les figures 5(a,b) résument le principe de la méthode, où un alliage désordonné a été remplacé par un système périodique de même potentiel cohérent, il représente une moyenne sur toutes les configurations possibles avec une moyenne effective qui représente aussi près que possible l'alliage réel.



**Figure 5(a .b):** La moyenne qui représente la matrice cohérente  $t$ , la probabilité d'occupation d'un site par A ou B est introduite comme une moyenne.

## I.3. 2 La méthode FPLO

### I.3.2.1 Introduction

La méthode FPLO (full potential local orbital approximation) est un code ab initio [39,40] basé sur la méthode (LCAO) combinaison linéaire d'orbitales atomiques, pour résoudre les équations de Kohn-Sham sur un réseau régulier dans systèmes massif et molécules en utilisant l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [41]. Ce code utilise l'approximation du potentiel cohérent (CPA) pour résoudre le problème dans une structure chimiquement désordonnée, les effets relativistes peuvent être traités et le formalisme LSDA+U est mis en œuvre [42,43].

Beaucoup d'efforts ont été consacrés pour atteindre un niveau de précision numérique comparable avec le code plus avancé LAPW, même si l'ensemble de base est beaucoup plus petit. Cela rend les calculs très précis pour les cellules élémentaires jusqu'à 100 atomes possibles sur un seul CPU des machines et est un bon point de départ pour des approches au-

delà de LSDA. Le code FPLO qui prend en compte tous les électrons des atomes et utilise une technique qui présente l'avantage de trouver la meilleure base d'orbitales locales tout en assurant la minimisation de l'énergie totale. L'énergie totale calculée par FPLO coïncide avec l'énergie totale obtenue par le code WIEN97 avec une précision chimique, dans l'ordre de 1,2 mHartree par atome. Cet objectif a été atteint par une méthode efficace pour optimiser les états de base par rapport à l'énergie et en appliquant une technique mise en forme pour la construction des densités et des potentiels.

Comme le temps de calcul des structures de bandes et de la densité d'états était ne sont plus suffisants. L'optimisation LCAO ne pouvait pas rivaliser dans ce domaine, car ils' appuient sur une représentation de la fonction radiale (fonction d'onde, la densité et le potentiel) en termes de type-Slater orbital.

### I.3. 2.2 Principe de la méthode

On choisit les conditions aux limites périodiques pour la fonction d'onde et on considère un cristal infini avec des atomes disposées périodiquement, les électrons subissent un potentiel périodique  $V(r) = V(r + R)$ ,  $R$  est un vecteur du réseau de Bravais. Cela signifie que l'hamiltonien des électrons a une symétrie de translation. Donc la fonction d'onde des électrons dans un cristal va vérifier le théorème de Bloch et l'hamiltonien à un électron

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + V(r) \quad (37)$$

Où

$$V(r) = V(r + R) \quad (38)$$

Peuvent être choisis pour avoir la forme d'une fonction d'onde d'un plan avec la périodicité du réseau de Bravais:

$$\Psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (39)$$

Où sont les états propres et

$$u_{nk}(r + R) = u_{nk}(r) \quad (40)$$

En raison de la condition à la limite (CL), nous avons

$$R = \sum_i a_i L_i \quad \Psi_{nk}(r + \sum_i a_i L_i) = \Psi_{nk}(r) \quad (41)$$

Où  $a_i$  est le vecteur de base i-ième réseau de Bravais et  $L_i$  est le nombre de cellules de longueur  $a_i$ . Les  $k$ -points sont déterminés par

$$k = \sum_i \left( \frac{2\pi m_i}{L_i} \text{ mod } 2\pi \right) k_i^0 \quad (42)$$

Où  $m_i \in \mathbb{Z}$ , l'ensemble des entiers,  $0 \leq m_i \leq L_i$  et  $k_i^0$  est un vecteur de base dans l'espace réciproque, satisfaisant  $k_i^0 \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}$

On utilise une base d'orbitales locales constituée de fonctions atomiques de la forme :

$$\langle r | R, s, L \rangle = \Phi_{sL}(r - R - s) \quad (43)$$

Où l'indice  $L$  regroupe les nombres quantiques principal  $n$ , secondaire  $l$ , magnétique  $m$  et de spin  $\sigma$ ,  $R$  est le vecteur reprenant la maille élémentaire du réseau considéré,  $s$  est le vecteur représente la position de l'atome dans la maille élémentaire.

Nous avons commencé à partir de l'ansatz de l'approche bien connu pour les états de Bloch [44]

$$\Psi_n^k(r) = \frac{1}{N} \sum_{R, s, L} \Phi_{sL}(r - R - s) C_{L, s, k, n} e^{ik \cdot (R + s)} \quad (44)$$

Dans la base atomique, on distingue les fonctions de cœur et les fonctions de valence. Les fonctions d'ondes de cœur sont très localisées et sont prises comme telles (solution des équations de Schrödinger atomique correspondante). Par contre, les orbitales de valence ont une extension importante. Elles sont une bonne approximation des fonctions d'onde cristallines au niveau des cœurs des atomes mais en diffèrent grandement dans la région interstitielle du fait l'expansion faiblement décroissante des fonctions atomiques. On prend comme fonctions de base des orbitales de valence des fonctions solutions d'équation de Schrödinger atomiques fictives qui contiennent un potentiel de confinement correctif. Ces équations sont de la forme :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_0(r) + V_{conf}(r) \right] \Psi_i = \epsilon \Psi_i \quad (45)$$

Où  $r$  est le module de la position centrée sur le site considéré,  $V_0$  est la moyenne sphérique du potentiel atomique du site considéré et  $V_{conf}$  le potentiel de confinement qui s'exprime comme :

$$V_{conf}(r) = \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \quad (46)$$

Avec

$$r_0 = \left( \frac{x_0 r_{NN}}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (47)$$

Où  $r_{NN}$  est la distance entre atomes premiers proche voisins et  $x_0$  un paramètre sans dimension optimisé lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Les fonctions d'onde atomiques de cœur, de semi-cœur et de valence sont ensuite développées en ondes de Bloch de la forme :

$$|k\nu\rangle = \sum_L C_L^{k\nu} e^{ik(R+S)} |RSL\rangle \quad (48)$$

Telles qu'elles vérifient la condition de normalisation  $\langle k\nu | k\nu \rangle = 1$  avec  $k$  le vecteur d'onde et  $\nu$  l'indice de bande, les équations de Kohn-Sham sont résolues dans cette base d'onde de Bloch :

$$H |k\nu\rangle = \varepsilon_{k\nu} |k\nu\rangle \quad (49)$$

Le calcul est réalisé en décomposant les fonctions de base et les potentiels en harmonique sphérique :

$$v(r) = \sum_L v_{S_L}(|r - R - S|) Y_L(r - R - S) \quad (50)$$

$$\langle r | RSL \rangle = \sum_l \phi_L^l(r - R - S) Y_l(r - R - S) \quad (51)$$

Comme la somme sur  $L$  converge vite, on ne retient que les harmoniques sphériques avec un moment orbital  $L < L_{\max}$ . Aucune restriction n'est imposée sur la forme du potentiel d'où le terme « Full Potential ». dans tous nos calculs, nous utilisons le potentiel d'échange-

---

corrélation de type Perdew- Burke Ernzerhof 96 et Perdew-Wang 92 [45]. Nous utilisons ici la dernière version fplo9.00-33 de FPLO.

### I.3. 3 La méthode FP- LAPW

#### I.3.3.1 Introduction

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) 1993 [46], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Scham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire  $R_{mt}$  (mt=muffin tin), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel  $V(r)$  et la densité de charge  $\rho(r)$  sont décrits par des séries de fonction radiales et angulaire pour les régions I et d'onde planes pour la région II. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [47] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous traitons l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin-tin » MT, développe le potentiel sous forme suivante :

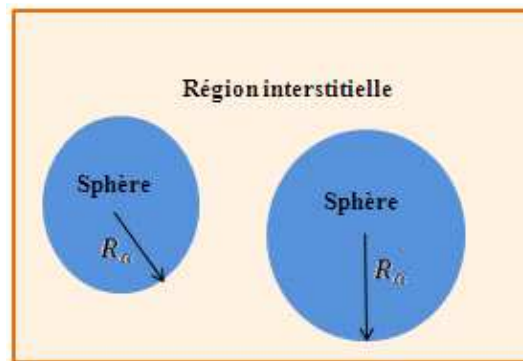
$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_K e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases}$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO[48]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul, on obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est semblable à la méthode APW avec tous les avantages de la méthode OPW pour traiter les semi-conducteurs. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est

impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

### I.3.3.2 la méthode APW

Slater introduisit des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations de Schrödinger à un électron. Pour faciliter cette tâche, Slater considère un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques (*Figure III.3*)



**Fig6. Potentiel muffin –Tin**

Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé par sa moyenne sphérique périodique  $V(r)$ . Entre les atomes « la zone interstitielle » le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle.

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (52)$$

Où  $R_\alpha$  représente le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (53)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère[49] comme le montre d'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) rU_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (54)$$

Ou  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$  . les recouvrement étant construit en utilisant cette équation et en l'intégrant par partie.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrodinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu' $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à face centrées, et moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{l/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (55)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnelle de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation 63. En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen donnant naissance à la méthode FP-LAPW.

---

### I.3. 3.3 Principe de la méthode FP-LAPW

La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $U_l'(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $U_l'(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l'(r) = rU_l(r) \quad (56)$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $U_l'$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (57)$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l'$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $U_l'$  et de l'énergie  $E_l$  [50].

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f et les éléments des métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $U_l'$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-

---

cœur satisfait souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

### I.3. 3.4 Code Wien2k

Wien2k est un code basé sur la méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), qui permet d'étudier un cristal infini et périodique. Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW Wien2k.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densité atomique, Wien2k va donc exécuter une série de programme pour converger de façon auto-cohérent. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'onde plane augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence par type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé de spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin) [51]. Un paramètre essentiel est  $R_{\max}$  et  $K_{\max}$  qui correspondent au produit entre le petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de  $K$ . Les vecteurs  $K$  qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon  $K_{\max}$ . Les paramètres  $R_{\max}$  et  $K_{\max}$  permettent donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (moments magnétiques, énergie totale, ...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bande,.....

---

## References

- [1] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, McGraw-Hill, New York, (1974).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [5] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76, 6062 (1979).
- [6] M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).
- [7] M. Levy and J. P. Perdew, The Constrained Search Formalism for Density Functional Theory, in Density Functional Methods in Physics, Ed. R. M. Dreisler and J. da Providencia, Plenum, New York (1985).
- [8] U. Von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [9] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. Vol. 64, No. 4, (1992).
- [10] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. , Vol. 61, No. 3, (1989).
- [11] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [12] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [13] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [14] D. J. Singh, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer, Dordrecht,
- [15] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996) ; 80, 891 (1998).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B, 54, 16533 (1996).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57, 309 (1996).
- [19] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 40, 1997 (1989).
- [20] B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 98, 5612 (1993).
- [21] P. Dufec, P. Blaha, V. Sliwko and K. Schwarz, Phys. Rev. B 49, 10170 (1994).
- [22] P. Dufec, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [23] Phivos Mavropoulos and Nikos Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method, I. Electronic Structure of Periodic Systems, published in Computational Nanoscience, Vol. 31, ISBN 3-00-017350-1, 2006.
- [24] Kazunori Sato (June 1998) modified by Masako Ogura and Hisazumi Akai, Band structure calculation using KKR-Green's function method, August 2008.
- [25] W. Kohn and N. Rostoker, Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium, PHYSICAL REVIEW, Vol. 94, N°5, 1954.
- [26] F. Bloch, Z. Phys., Vol. 52, p.555, 1928.
- [27] N. F. Mott, H. Jones, «The Theory of Metals and Alloys », (Oxford University press, London 1936).
- [28] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 , 1965.
- [29] J.C. Slater, Physical Review, Vol. 51, p. 846, 1937.
- [30] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947) .
- [31] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- [32] T. H. Dupree, Ann. Phys. (N. Y.), 15, 63 (1961)
- [33] J. L. Beeby, Proc. Roy. Soc. London Ser. A302, 113 (1967)

- 
- [34] G. J. Morgan, Proc. Phys. Soc. 89, 365 (1966)
- [35] For a review of the KKR method, see N. Papanikolaou, R. Zeller, and P. H. Dederichs, J. Phys: Condens. Matter 14, 2799 (2002)
- [36] Kazunori Sato (June 1998) modified by Masako Ogura and Hisazumi Akai, Band structure calculation using KKR-Green's function method, August 2008.
- [37] D. H. Shiba Proy. Theor. Phys. 46 77-94 (1971)
- [38] P. Soven Phys Rev. 156 809-13 (197)
- [39] K. Koepernik and H. Eschrig, Phys. Rev. B 59, 1743 (1999);
- [40] I. Opahle, K. Koepernik, and H. Eschrig, Phys. Rev. B 60, 14035 (1999).
- [41] Helmut. Eschrig: The Fundamentals of Density Functional Theory, 2nd Edition, Edition am Gutenbergplatz, Leipzig, 2003.
- [42] H. Eschrig, M. Richter, I. Opahle, Relativistic Solid State Calculations, in: Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2. Applications (P. Schwerdtfeger, ed.), Theoretical and Computational Chemistry, vol.13, Elsevier, 2004, pp.723--776.
- [43] H. Eschrig, K. Koepernik, and I. Chaplygin, J. Solid State Chemistry 176, 482 (2003).
- [44] These de doctorat of Wenxu Zhang, am 26. 06. 1977 in Sichuan, P. R. China
- [45] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [46] D. Singh, Planes Waves, Pseudopotential and the LAPW, Method, Kluwe Academie
- [47] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24,864 (1981).
- [48] H.L Skriver, the LMTO method, springer, Berlin (1984).
- [49] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [50] These de doctorat of Fouad EL HAJ HASSAN, le 07 juillet 2000
- [51] User's Guide, WIEN2k 11.1 (Release 11.04.2011), and <http://www.wien2k.at/>

---

**CHAPITRE II : ETUDE  
ELECTRONIQUE DES DEFAUTS :  
LACUNESDANS ZnO**

---

---

## II.1. Introduction

L'état cristallin a jusqu'ici été considéré comme un empilement parfait régulièrement répartis selon un système propre au matériau considéré. Les cristaux sont en réalité imparfaits et présentent des défauts locaux. Les cristaux réels présentent des défauts cristallins qui sont à l'origine de certaines propriétés des matériaux [53]. Les défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers) sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi des défauts atomiques on trouve les lacunes (site vacants sur le réseau), les interstitiels (atome situés entre les atomes du cristal), les atomes d'une espèce chimique différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiel). Parmi les défauts électroniques on trouve les paires électron/trou. Dans les solides ioniques ou ion-covalent, les défauts (y compris les lacunes) peuvent être chargés et on trouve fréquemment des associations de défauts qui préservent la neutralité électrique : défauts de Schottky (lacune de cation + lacune d'anion), défauts de Frenkel (lacune et interstitiel de charges opposées). Parmi les propriétés influencées par les défauts ponctuels on trouve le comportement mécanique à chaud, les propriétés de percolation et de transport (diffusion de matière, de chaleur), ainsi que la conductivité électrique.

La fabrication des matériaux est un processus qui met en jeu une diversité de paramètres qui doivent être bien contrôlés pour aboutir à la synthèse de matériaux parfaits. En pratique, le contrôle de tous les paramètres est impossible, et par conséquent les défauts et les impuretés introduits de façon non intentionnelle doivent exister. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdite, et peuvent aussi être donneurs ou accepteurs. La maîtrise du rôle des défauts et de leurs effets sur les propriétés du matériau est la clé de voûte de l'ingénierie des matériaux et reste toujours un champ d'études très vaste sur le plan théorique aussi bien que sur le plan expérimental. Défauts ponctuels ou intrinsèques des imperfections dans le réseau cristallin qui ne comportent que des éléments constitutifs. L'effet des défauts ponctuels dans ZnO non-stœchiométrie de type n sur la conductivité a été discuté [54]. L'oxyde de zinc est naturellement un matériau de type n, bien que son gap soit large de 3.37 eV, il peut parfois se comporter comme un métal. Dans ZnO stœchiométrique, toutes les charges sont en principe localisées et on s'attend à ce que le matériau soit isolant, ce qui n'est pas le cas. L'explication avancée est que la majorité des défauts présents dans ZnO sont donneurs [55, 56-57], ceci n'exclut pas la présence de défauts accepteurs. Ces défauts

ponctuels créent des niveaux dans la bande interdite. Le calcul de la structure électronique créée par ces défauts demeure un problème non résolu. Du point de vue des applications, le ZnO est particulièrement intéressant car il est transparent à la lumière visible. La combinaison des propriétés optiques et magnétiques des semi-conducteurs ZnO, confère à ce matériau des propriétés magnéto-optiques.

## II.2. Propriétés cristallographiques de ZnO massif

Un monocristal idéal de ZnO est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène liés de façon covalente, c'est-à-dire que les atomes de zinc et l'oxygène mettent leurs électrons en commun afin de remplir leurs couches électronique respectives, jusqu'à une configuration favorable. L'oxyde de zinc cristallise dans trois formes allotropiques ; Wurtzite hexagonale (B4), Zinc blende (B3) et la structure NaCl (B1) [58]. A température et pressions ambiante seul les deux premières phases sont plus stables, la troisième formese stabilise à haute pression, (fig7).

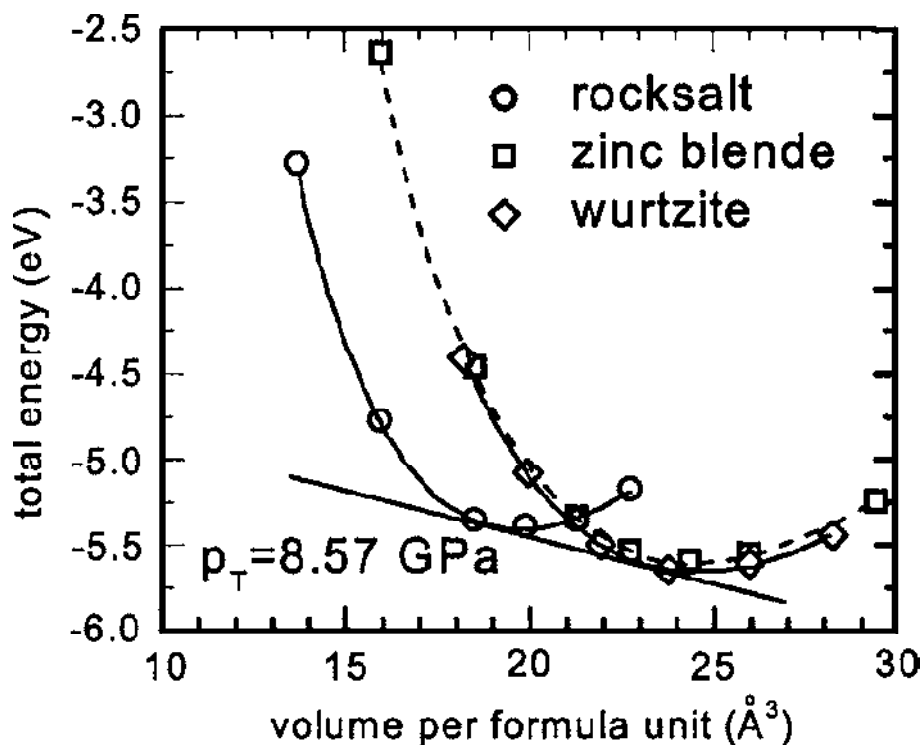


Fig7 : énergie totale en fonction de volume, en trois phase NaCl ; Zinc blende et Wurtzite

Dans les conditions normales (à température et à pression ambiante) l'oxyde de zinc cristallise en structure Wurtzite hexagonale (groupe de symétrie P63mc), dans cette structure chaque atome est en coordination tétraédrique ; soit chaque cation est entouré de quatre oxygènes et chaque anion est entouré de quatre atomes de zinc. La structure est

formée de l'altération de plans d'atomes de zinc et d'oxygène. Dans cette structure, les paires de couches sont empilées les unes sur les autres avec un déplacement horizontal. Ce déplacement est nécessaire pour préserver les liaisons tétraédriques. La structure hexagonale Wurtzite qui est utilisée dans l'industrie des couches mince comme un oxyde transparent, mais le plus connue par les géologues est la structure de type NaCl (rocksalt) qui se forme sous forte pression.

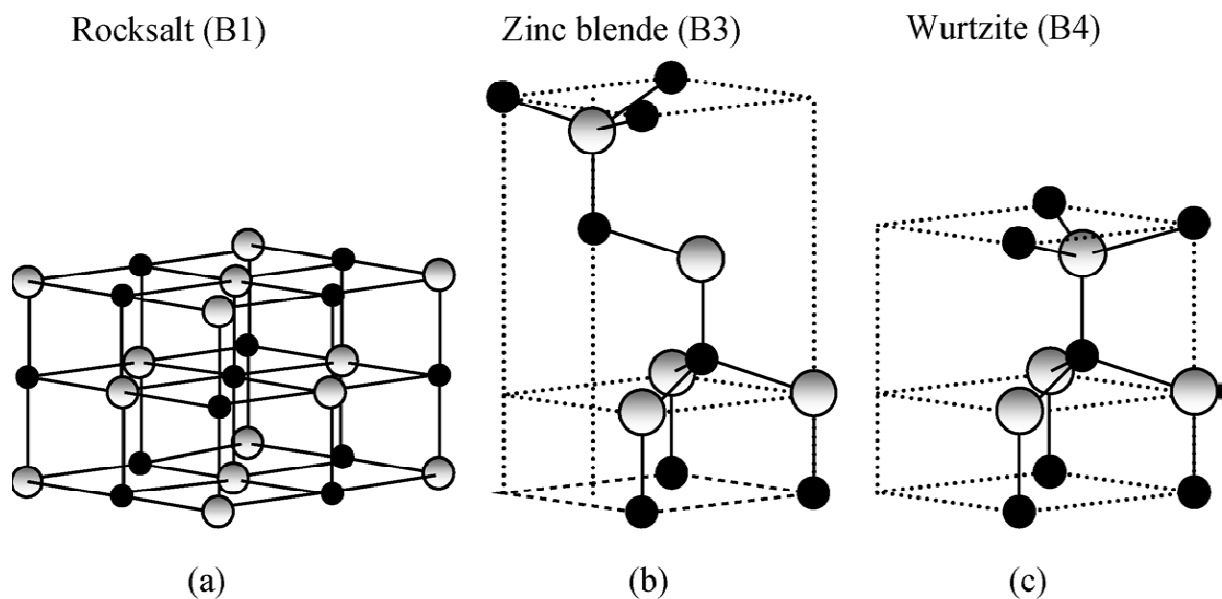


Fig8 : structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) zinc blende et c) Wurtzite. Les grises et noires sphères représentent les atomes Zn et O, respectivement.

Dans la structure Zinc blende (B3), la structure est cubique et les atomes se trouvent dans des sites tétraédriques, c'est-à-dire chaque atome est entouré de 4 autres de nature différente. Pour la structure NaCl (B1), la structure est cubique et chaque atome se trouve dans un site octaédrique, c.-à-d. chaque atome est entouré de six(6) atomes de nature différente. Les liaisons sont purement ioniques.

La structure Wurtzite de ZnO peut être construite par la superposition de deux hexagones compacts (hcp) où chacun est composé d'un seul type d'atome. Le déplacement entre ces hexagones est  $\frac{3}{8}$  suivant l'axe  $c$ .

La longueur de la liaison parallèle à l'axe  $c$  (en unité de  $c$ ) qui traduit le déplacement entre les plans atomiques successifs est donné par la formule suivante (58) d'après [59,60]

---

$$u = \frac{1}{3} \left( \frac{c}{a} \right)^2 + \frac{1}{4} \quad (58)$$

On pourra alors décrire la structure cristalline Wurtzite par les paramètres (a, c) et u. Dans la structure Wurtzite les paramètres de mailles varie de 3.247 à 3.205 Å et 5.204 et 5.207 Å pour les paramètres a et c respectivement. Le paramètre u expérimentale rapporté dans la littérature varie de 0.383 à 0.385. Il diffère légèrement de la valeur théorique qui est de 0.375 pour une structure hexagonale idéal, c.-à-d un rapport  $c/a = 1.633$ .

La déviation observée par rapport à la structure idéale possède diverses raisons, mais la forte ionicité des liaisons dans l'oxyde de zinc est un facteur majeur en plus des défauts ponctuels introduits essentiellement au cours de la synthèse du matériau. Il a été reporté que les charges libres sont un facteur dominant responsable de l'expansion du réseau. Ce dernier est proportionnel au potentiel de déformation du minimum de la bande de conduction. Il est inversement proportionnel à la densité des porteurs [61].

## **II. 3. Calculs non magnétique pour ZnO sans et avec défauts**

### **II.3.1 Etude des calculs et électronique de ZnO sans défauts**

Notre calcul est basé sur l'étude d'une supercelle, les vecteurs de réseau primitives a, b et c sont multiples par un nombre entier, on considère, alors  $Zn_{16}O_{16}$  cellule de ZnO non dopé ( $2 \times 2 \times 2$  supercelle contient 32 atomes). La structure électronique de ZnO a été l'objet de différentes études théoriques au cours de dernières années. Ces études ont pour but de calculer la densité d'état et la structure de bande de ZnO, en utilisant des calculs numériques ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basé sur le code : FPLO (the all-electron full-potential local-orbital) à l'aide de l'approximation de densité de spin local (LSDA) avec la paramétrisation proposé par de Perdew- Wang92, pour l'énergie d'échange et corrélation. L'effet relativiste est pris en considération, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Pour nos calculs dans la structure Wurtzite, nous avons choisi les valeurs des K-points ( $6 \times 6 \times 6$ ) dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin. Le critère de convergence est fixé à  $10^{-8}$  Ha dans la procédure d'auto-cohérent. Dans cette approche, les orbitales atomiques ont été considéré pour l'oxygène (O) O:  $2s^2 2p^4$  et le Zinc (Zn) :  $4s^2 3d^{10}$ . Dans le fig 9 nous avons tracé la densité d'état total et partiel de ZnO Zn ( $d^{10}$ ) et O ( $p^4$ ).

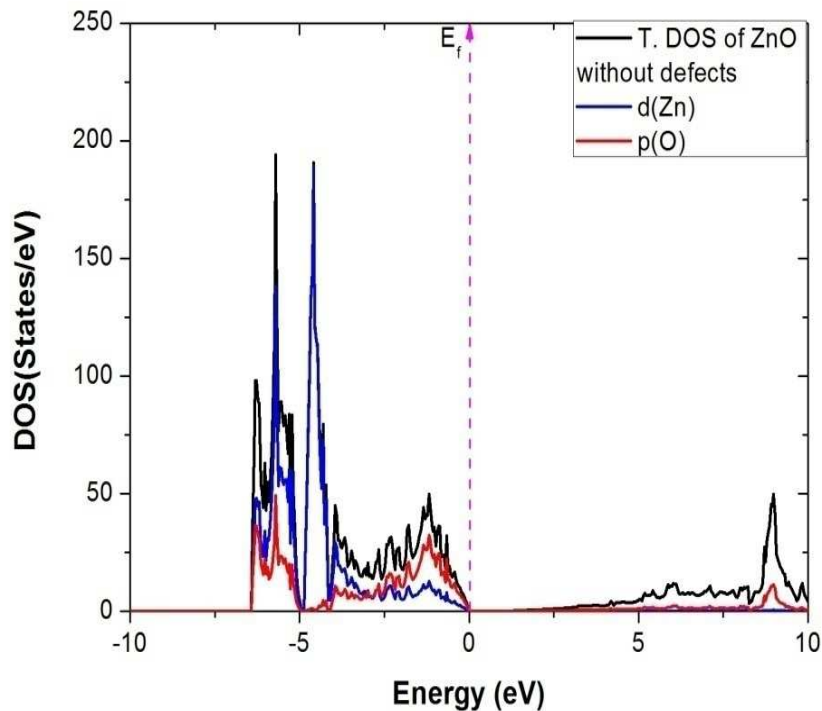


Figure.9 la densité d'état de ZnO sans lacune.

On peut voir, dans la structure électronique ZnO, qu'il y a deux parties dans la bande de valence. Dans la première partie de la bande (entre -6.41 et -4.098 eV) est appelée 'maximum' de bande de valence montre un fort caractère d et provient  $3d^{10}$  des états Zn. La deuxième partie concernent la bande d'énergie (entre -4.098 et 0 eV) est appelé 'minimum' de la bande valence' provenant de  $2p^4$  des états d'oxygène. Bien que la contribution de la bande de conduction provient de  $4s^2$  des états de Zinc, nous pouvons constater que les interactions de 3d (Zn) et 2p (O) permettent le declage de la partie supérieure de la bande de valence (B.V) vers la haute énergie et sa partie inferieure vers la basse énergie, ce qui augmente la largeur de bande de valence et par conséquent de réduire le gap. Ce qu'explique la différence entre les résultats expérimentaux et le calcul obtenu par la méthode DFT. Par exemple, l'approximation LSDA sur estime l'énergie d'interaction entre 3d (Zn) et 2p (O), ce qui conduit à une largissement de la bande de valence avec un petit gap. Cependant, nous avons pu améliorer les résultats de calculs du gap de ZnO en utilisant l'approximation DFT-LSDA pour obtenir la valeur de 0.988 eV qui est proche de la valeur 0.95 eV trouvée par Xu et al [62]. L'application de la LDA à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la LDA [63, 64].

---

## II. 3.2 Etude électronique de lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ )

Les défauts existent presque dans tous les cristaux. Parmi eux, les défauts lacunaires et interstitiels sont les plus fréquents. En général, les défauts ponctuels peuvent fortement influencer les propriétés électriques et optiques dans les matériaux. Ils jouent un rôle important dans les propriétés des cristaux. La compréhension du comportement des défauts ponctuels dans ZnO est essentielle pour sa bonne application dans les dispositifs électroniques semi-conducteurs. Ces défauts peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité tels des atomes interstitiels, des lacunes. La structure électronique de lacunes ( $V_{Zn}$ ) dans ZnO peut être comprise à l'aide d'un modèle simple dans la théorie des orbitales moléculaires. Les défauts ponctuels sont, généralement liés à la compensation de l'accepteur ou du donneur prédominant dopants, les défauts des donateurs sont plus faciles à former dans le matériau de type p, tandis que les défauts accepteurs sont plus faciles à former dans le matériau de type n. Considérons une supercellule  $Zn_{16}O_{16}$  dans ZnO sans défauts, on supprime un et deux atomes de Zn. Ainsi nous avons étudié les densités électroniques pour les deux concentrations 6,25% et 12,5% de défauts lacunaires de Zinc ( $V_{Zn}$ ) dans ZnO. Nos résultats montrent clairement que les lacunes de Zn introduisent des états partiellement occupant la bande interdite provenant de quatre oxygènes voisins. Ces états se trouvent près de la bande de valence et conduisent à des niveaux de transition de type accepteurs dans la bande interdite, sont présentés dans les figures (10) et (11). Pour les concentrations de 6,25% et 12,5%, les valeurs des niveaux accepteurs de 0,23 et 0,36 eV respectivement, ont été obtenus à partir de DFT-LSAD voir les figures suivantes.

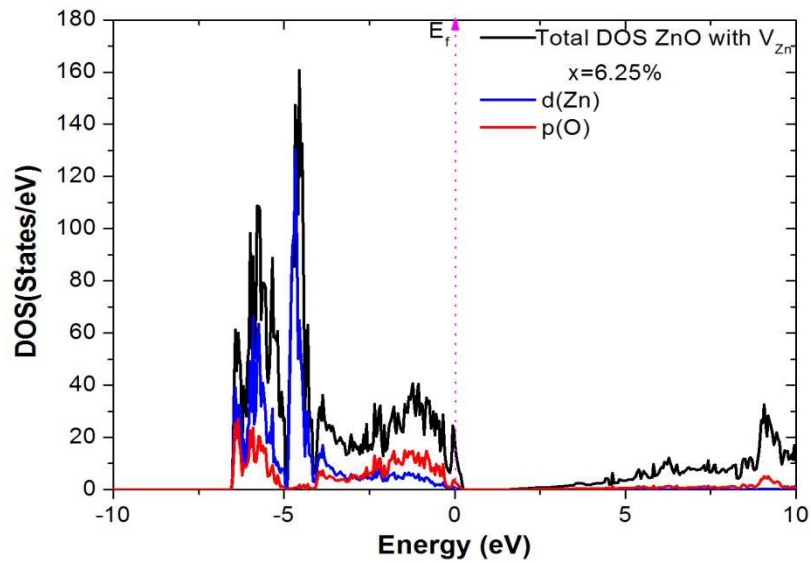


Fig10 (a) : la densité d'état totale (ligne noire) pour le site vacants Zn , l'état d(Zn) (ligne bleu) et l'état p(O) (ligne rouge), tracé pour:  $x=6.25\%$

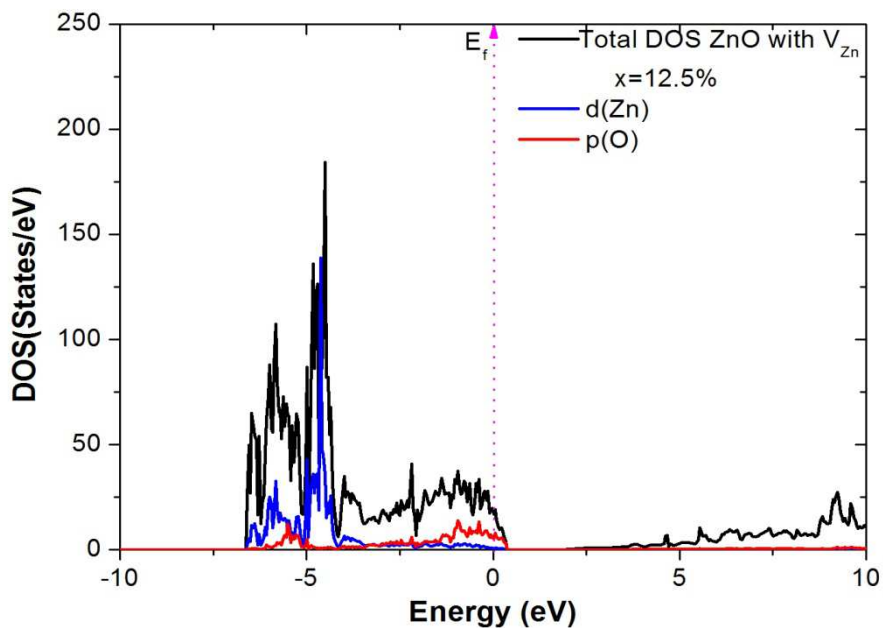


Fig10 (b) : la densité d'état totale (ligne noire) pour le site vacants Zn , l'état d(Zn) (ligne bleu) et l'état p(O) (ligne rouge), tracé pour:  $x=12.5\%$

Les défauts ponctuels induisent souvent des états occupés dans la bande gap, le maximum de la bande de valence (VB) augmente avec la concentration des lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ). Cela est

---

dû à la création des trous supplémentaires dans la bande de gap permettant l'excitation des électrons de la bande de valence. Pour de forte concentration de lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ), nous avons observé une hybridation grande entre les orbitales  $sp$  et  $d$ . Cette hybridation joue un rôle important dans la variation de largeur de bande interdite dans  $ZnO$ , en raison de l'apparition des états vides dans la bande de valence et un déplacement de la bande de conduction. Les lacunes de Zinc sont plus faciles à se former dans des échantillons de type  $n$ . En fait nous avons constaté que les lacunes de zinc ont des énergies de formation très élevées dans  $ZnO$  de type  $p$ , alors que l'énergie de formation de l'oxygène interstitiel est plus petite que celle des lacunes de zinc, qui est de type  $p$  [64]. Les lacunes de zinc peuvent jouer un rôle important dans le dopage de  $ZnO$  de type  $p$ . Ce comportement a été observé lors de l'oxydation de  $ZnO$  [65].

### **II. 3.3 Etude électronique de lacunes d'oxygène ( $V_O$ )**

Les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) dans  $ZnO$  est le défaut le plus mentionné dans la littérature  $ZnO$ , il est donc utile de consacrer une attention particulière à ce défaut. Les lacunes d'oxygène ont souvent été invoquées comme la source de non intentionnelle conductivité de type  $n$ . Mais des recherches récentes indiquent que l'affectation ne peut pas être correcte [66]. Bien que les sites vacants d'oxygène soient la plus faible énergie de formation parmi les défauts qui se comportent comme les donateurs. Les calculs de la densité d'état indiquent que  $V_O$  est très profonde que d'un donneur peu profond, par conséquent, ne peut pas contribuer à la conductivité de type  $n$ . En effet, nos calculs ont été effectués sur la densité d'états électronique pour deux concentrations 6,25% et 12,5% des défauts lacunes d'oxygène ( $V_O$ ). Il est clair que la partie la plus basse de la bande de conduction est décalée. ces déplacements sont de 0,48 et de 1,43 eV respectivement, pour les deux concentrations  $Zn_{16}O_{15}$  et  $Zn_{16}O_{14}$ . Les niveaux d'énergie sont près du haut de la bande interdite. Les électrons excités atteignent facilement la bande de conduction, voir les figures suivantes

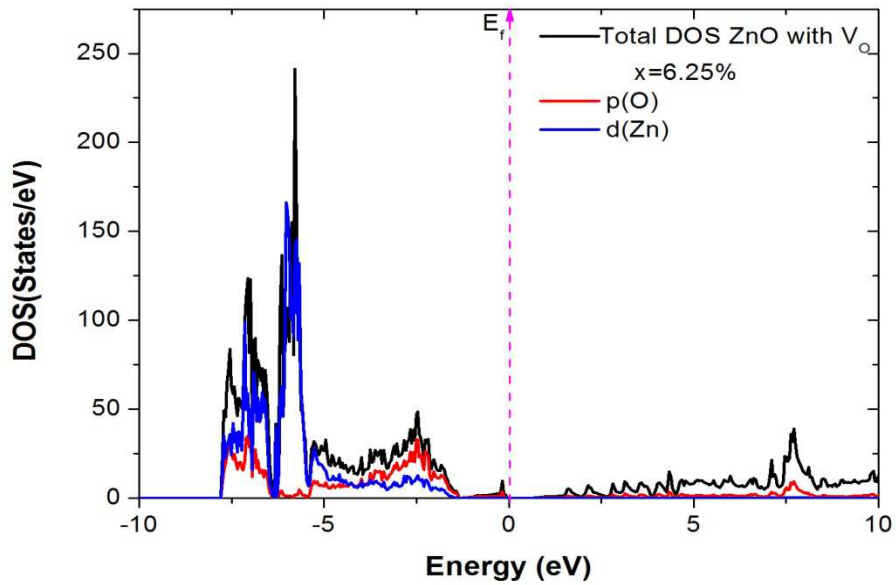


Fig11(a) : la densité d'état totale (ligne noire) pour le site vacants O , l'état d(Zn) (ligne bleu) et l'état p(O) (ligne rouge), tracé pour:  $x=6.25\%$

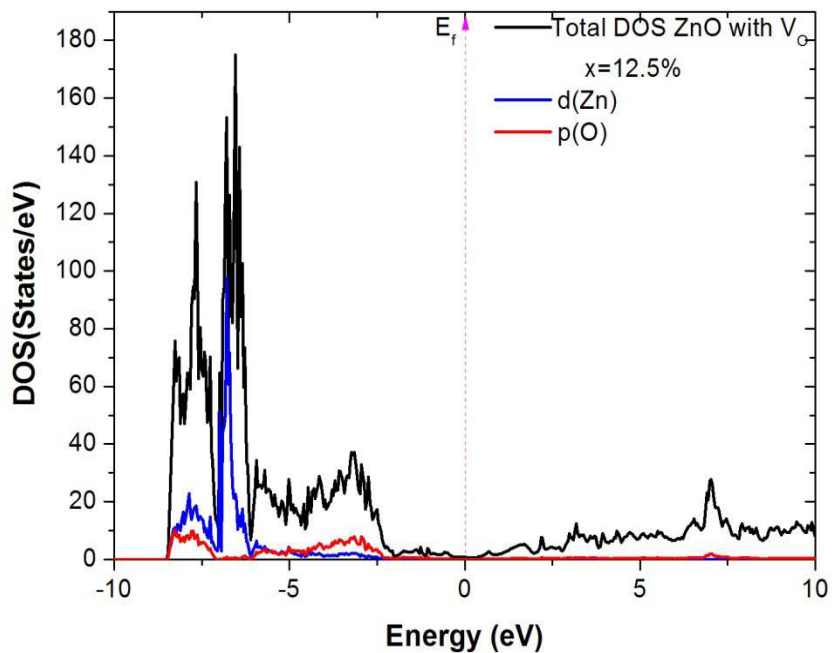


Fig 11(b) : la densité d'état totale (ligne noire) pour le site vacants O , l'état d(Zn) (ligne bleu) et l'état p(O) (ligne rouge), tracé pour:  $x=12.5\%$ .

Par conséquent, les lacunes d'oxygène sont les principaux donateurs comme cela a été souvent mentionné. Les calculs de structure électronique indiquent que les transporteurs d'électrons introduits par les lacunes d'oxygène  $V_O$  dans la bande de conduction sont porteurs itinérants conformes à leur niveau de Fermi grâce à la large connexion de ce niveau avec CBM (minimum de la bande de conduction). Les résultats montrent que les états des impuretés sont formés dans la partie inférieure de la bande de conduction. Dans ce cas, nous avons observé la délocalisation des transporteurs d'électrons à partir des lacunes d'oxygène  $V_O$  dans la bande interdite. Ce type de défaut introduit un électron mobile dans le minimum de bande de conduction, et par conséquent diminue la largeur de cette bande.

### II. 3.4 L'énergie de formation de lacunes de $V_{Zn}$ et $V_O$

L'énergie de la formation d'un défaut selon sa concentration peut être calculée entièrement en utilisant des calculs numériques ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT basée sur le code FPLO9 à l'aide de l'approximation de densité de spin local (LSDA) avec la paramétrisation proposée par Perdew-Wang92. Les calculs sont effectués sur les constantes théoriques d'équilibre de la maille, ce qui est essentiel pour éviter les effets des erreurs lors du calcul de relaxation atomique. La concentration d'un défaut ponctuel dans des conditions d'équilibre thermodynamique est donnée par :

$$c = N_{site} e^{-\frac{E_f}{k_B T}}$$

Où  $E_f$  est l'énergie de formation,  $N_{site}$  est le nombre de sites de défaut qui peut être incorporé,  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température. L'énergie de formation n'est pas une constante mais dépend des conditions de croissance de recuit et des potentiels chimiques ainsi que sur les niveaux d'énergie de Fermi [67]. La théorie des fonctions de la densité nous permet de calculer l'énergie totale du système d'électrons soumis à un potentiel externe, c'est à dire le potentiel de Coulomb donné par les noyaux ou des ions. Par exemple, l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène est déterminée par l'abondance relative des atomes de Zn et O dans l'environnement, telle qu'elle est exprimée respectivement par les potentiels chimiques  $\mu_{Zn}$  et  $\mu_O$ . L'énergie totale des lacunes d'Oxygène et de Zinc est donnée par les relations suivantes :

$$E_{tot}(V_O) = E^f(V_O) + E_{tot}(ZnO, massif) - \mu_O \quad \text{pour } V_O \quad (1)$$

$$E_{tot}(V_{Zn}) = E^f(V_{Zn}) + E_{tot}(ZnO, massif) - \mu_{Zn} \quad \text{pour } V_{Zn} \quad (2)$$

Les énergies de formation des différents types de défauts dans ZnO ont été calculées par DFT-LSAD et DFT-GGA en utilisant la supercellule.

Les équations de l'énergie de formation de lacunes d'Oxygène et de Zinc sont les suivantes :

$$E_f(V_o) = E(\text{ZnO}_{1-x}) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO, massif}) + \mu_o \text{ pour les sites vacant de O}$$

$$E_f(V_{Zn}) = E(\text{Zn}_{1-x}\text{O}) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO, massif}) + \mu_{Zn} \text{ pour les sites vacant de Zn}$$

Où  $E_{\text{tot}}(\text{ZnO, bulk})$  et  $E(\text{ZnO}_{1-x}, \text{Zn}_{1-x}\text{O})$  sont les énergies de ZnO sans et avec lacunes, respectivement, et potentiels chimiques  $\mu_{Zn}$ ,  $\mu_o$  de Zn et O respectivement.

La stabilité thermodynamique pour ZnO, à savoir:

$$\mu(\text{Zn}) + \mu(\text{O}) = E_{\text{tot}}[\text{ZnO}],$$

Où  $E_{\text{tot}}[\text{ZnO}]$  est l'énergie totale d'une cellule unitaire deux atomes ZnO massif.

Nos résultats de l'énergie de formation sont présentés au tableau.

Les lacunes	Charge de lacune	Energie de formation pour les défauts			
		Notre calculs Supercell 32 atoms	Supercell 72 atoms [27]	Supercell 120 atoms [28]	Supercell 120 atoms [28]
		Massif	massif	O-poor Conditions	Zn-poor conditions
$V_o$	0	0,7134	0.8	0.85	
$V_{Zn}$	0	6.5794	5.47		4.1

Tout d'abord, nous constatons que l'énergie de formation des lacunes d'Oxygène et de Zinc dans ZnO pur est respectivement inférieure et supérieure à celui obtenu dans la supercellule, et celle obtenue dans les conditions de ZnO pauvres d'Oxygène ou de Zinc. Deuxièmement, l'élément le plus importante d'équations, montrent que l'énergie de formation de lacunes d'oxygène et de zinc augmente avec la concentration. Ceci indique que dans ZnO pur, nous ne pouvons pas créer facilement des postes vacants de la  $V_o$  et les défauts  $V_{Zn}$  à forte concentration

---

## Article

### Electronic structure of acceptor and donor defects in ZnO

B. Khalil<sup>1</sup>, A. Benyoussef<sup>1,3,4</sup>, H. Labrim<sup>2</sup>, O. Mounkachi<sup>3</sup>, B. Belhorma<sup>2</sup>, A. El Kenz<sup>1,\*</sup> and E. Ntsoenzok<sup>5</sup>

<sup>1</sup> LMPHE, (URAC), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco

<sup>2</sup> Centre National de l'Energie, des sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) , B.P. 1382, R.P ; Rabat, code postal : 10001, Rabat.

<sup>3</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MAScIR, Rabat, Morocco

<sup>4</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

<sup>5</sup> CEMHTI-CNRS, Site Cyclotron 3A, rue de la férolierie 45071 Orléans, France

### Abstract

Using the ab initio numerical calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34, using the local spin density approximation (LSDA) with the parameterization proposed by Perdew- Wang92, was adopted for the exchange-correlation potential. We study both type of defects in ZnO which are Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) and Oxygen vacancies ( $V_O$ ). This work presents detailed information about the relaxation of ZnO without and with defects, electronic structure of zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ), oxygen vacancies ( $V_O$ ) defects in ZnO Wurtzite crystal structure and formation energy. Hybridization between atoms in  $Zn_{1-x}V_{Znx}O$  and  $ZnO_{1-x}V_{Ox}$  are also investigated. We find that the lattice relaxations around  $V_{Zn}$  are small and this lattice constants decrease when concentration increases. But the lattice relaxations around  $V_O$  are large and decrease of the equilibrium lattice constant  $a$ . In addition, formation energy of the type defects Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) and Oxygen vacancies ( $V_O$ ) is evaluated. Our calculation indicates that  $V_O$  is donor, but cannot contribute to n-type conductivity, and  $V_{Zn}$  is acceptor that cannot be a major source holes.

Keywords: *FPLO, acceptor and donor defects, Electronic structure, formation energy.*\*

Corresponding authors: [elkenz@fsr.ac.ma](mailto:elkenz@fsr.ac.ma)

---

# 1-Introduction

In the last few years a growing interest has been devoted to Zinc oxide investigation as a basic material for improving the performances of semiconductor for optoelectronic applications in the blue, violet, and ultra-violet regions of the spectrum [1]. Since the optically pumped UV lasing from microcrystallite in thin film of ZnO was observed in 1996, the novel material ZnO has attracted much attention, because it is a very bright blue and UV light emitter and has huge potential in the field of semiconductor lasing devices. Up to now, most researchers focus on the production and optical properties of ZnO. It is noticeable to point out that many of the fundamental properties of ZnO are poorly understood theoretically [2]. ZnO has good optoelectronic applications (due to its higher band gap energy 3.37eV at 300K) and a large exciton binding energy of 60 meV [3]. ZnO crystals are always n-type; such a behavior has been a matter of extensive debate and research. The prospect of using ZnO as a complement or alternative to GaN in optoelectronics has driven many research groups worldwide to focus on its semiconducting properties, trying to control the unintentional n-type conductivity and to achieve p-type conductivity [4,8].

Native or intrinsic defects are imperfections in the crystal lattice that involve only constituent elements. Native defects in ZnO have been discussed in connection with its non-stoichiometry and n-type conductivity [9]. The  $Zn_i$  and  $V_O$  were considered as such defects in early experimental and theoretical studies, but the impact on The ZnO electronic properties was a subject of controversy to explain particularly the origin of the n-type conductivity [10]. Most studies conclude that the  $Zn_i$  has high formation energy, although it is a shallow donor and the  $V_O$  has low formation energy, but it is deep donor that cannot produce a high concentration of carrier electron, therefore neither  $Zn_i$  nor  $V_O$  is a likely source of n-type conductivity [11-17]. Several other candidates have been proposed on the basis of first-principles calculation: the H impurities account for most of the n-type conductivity in ZnO samples [18]. The electronic structure and energy stability of donor and acceptor defect in ZnO have been calculated from ab-initio calculation, using a wide range of different implementations, such as the LAPW, VASP, FPLO [19-21].

In this paper, we study only Zn vacancies ( $V_{Zn}$ ) and O vacancies ( $V_O$ ), using the ab initio numerical calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34method employing the local spin density approximation

---

(LSDA) with the parameterization proposed by Perdew- Wang92. We investigate the relaxation of ZnO without and with defects, electronic structure of zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ), oxygen vacancies ( $V_O$ ) defects in ZnO Wurtzite crystal structure and formation energy.

## 2. Computation methods

The calculation are based on the density-function theory [22,23], using the local spin density approximation (LSDA) with the parameterization proposed by Perdew- Wang92 [23] was adopted for the exchange-correlation potential. This has been performed to solve the Kohn-Sham equations using the scalar-relativistic scheme. For this study, we have used the ab initio numerical calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34 [24, 25]. In the FPLO method a minimum basic approach with optimized local orbital is employed, which allows for accurate and efficient total energy calculation. We used the scalar relativistic formation and thus the spin-orbit coupling is not taken into account. The Brillouin Zone integrations were performed with an increasing number of K-points ( $6 \times 6 \times 6$ ) in order to ensure convergence of the results with respect to space grid. The convergence criterion is fixed to  $10^{-8}$  Ha in the self-consistent procedure. The ideal ZnO has a Wurtzite structure being the most stable one at ambient conditions [26, 27, 28]. This crystalline structure has hexagonal unit cell with two lattice parameters (“a” and “c”) and .an extra internal parameter u defined as the length of the bond parallel to the c axis, in units of c. Using the integer multiples representations of the primitive lattice vectors a, b and c of the conventional ZnO cell the geometry of an undoped  $2 \times 2 \times 2$  supecell containing 32 atoms  $Zn_{16}O_{16}$  has been determined. For ZnO without defects the lattice parameter after relaxation “a” and take the value  $3.21566 \text{ \AA}$  and the ratio “c/a” is 1.6014896. In fact, these parameter values are comparable with those obtained experimentally namely  $a_{exp}=3.2496 \text{ \AA}$  and  $c/a= 1.6018$  [29,30]. ZnO with defects, we have studytwo models of  $V_{Zn}$  as  $Zn_{15}O_{16}$ and  $Zn_{14}O_{16}$ , for  $V_O$  also study these kinds  $Zn_{16}O_{15}$  and,  $Zn_{16}O_{14}$ . Our results show the lattice constants  $3.1967, 3.1786 \text{ \AA}$  for 6.25%, 12.5%  $V_{Zn}$ , and  $3.2094, 3.2047 \text{ \AA}$  for 6.25% , 12.5%  $V_O$ respectively, obtained by DFT-LSDA calculations.

## 3-Results and discussion:

### A.Relaxations ZnO without and with defects

The aim of this part is to study the relaxation structure of ZnO without defects and with defects as Zn vacancies ( $V_{Zn}$ ) and O vacancies ( $V_O$ ). The calculations were carried out with the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-

---

34 ab initio simulation package, using the local spin density approximation (LSDA) with the parameterization proposed by Perdew- Wang92, was adopted for the exchange-correlation potential. The supercell approach was employed, we thus extended the original ZnO unit cell of four atoms to a  $2 \times 2 \times 2$  supercell of 32 atoms, i.e., the unit cell size was doubled in all the three crystallographic axis. Geometry optimize cells for the ZnO Wurtzite structure without defects, the lattice constants  $a$  take the value  $3.21566\text{\AA}$  and the ratio “ $c/a$ ” is 1.6014896 obtained by DFT-LSDA, is presented in **fig1**. The results show that the values obtained by the DFT-LSDA approximation. In fact, these parameter values are compatible to the ones obtained experimentally namely  $a_{exp} = 3.2496\text{\AA}$  and  $c/a = 1.6018$ .

For ZnO with defects as Zn vacancies ( $V_{Zn}$ ) and O vacancies ( $V_O$ ), we relaxed both model  $Zn_{15}O_{16}$ ,  $Zn_{16}O_{15}$  and  $Zn_{14}O_{16}$ ,  $Zn_{16}O_{14}$ . First-principles calculations show, Zn vacancies ( $V_{Zn}$ ), the lattice constants  $3.1967$  and  $3.1786\text{\AA}$  obtained by DFT-LSDA approximation for 6.25%, 12.5%  $V_{Zn}$  respectively, are represented in **Fig2(a,b)**. These results show that this lattice constants decrease when  $V_{Zn}$  concentration increases, the same behavior has been observed in previous works comparing experimental measurements and theoretical calculations [31]. For O vacancies ( $V_O$ ) defect in ZnO, our performed calculations, show the lattice constant  $3.2094$  and  $3.2047\text{\AA}$  for 6.25%, 12.5%  $V_O$  respectively, presented in **Fig3(a,b)**. It follows from these results that an increase of  $V_O$  concentration leads to an effective decrease of the equilibrium lattice constant  $a$ . One observes a decrease of the lattice parameter with increasing  $V_{Zn}$  and  $V_O$  concentrations. The total charge of the oxygen vacancy is much greater than that of zinc vacancy, and on the other hand that the charge decreases for both cases with concentration. This suggests a competition between the relaxation of the lattice parameter and the vacancy's charge state. Such results on relaxation behaviour were obtained by DFT- LSDA and LDA+U [32] approximation on ZnO with native defects having different charge states ( $V_O^0, V_O^{+1}, V_O^{+2}$  on O vacancy and  $V_{Zn}^0, V_{Zn}^{-1}, V_{Zn}^{-2}$  on Zn vacancy).

## **B. Electronic structure ZnO without defects**

Here, we study the electronic structure of ZnO Wurtzite without defects, using the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34, using the local spin density approximation (LSDA) with the parameterization proposed by Perdew- Wang92. In this approach, the atomic orbits of O:  $2s^2 2p^4$  and Zn:  $4s^2 3d^{10}$  have been considered. We study both the electronic structure of ZnO. Figure (4), show the total density of states (DOS) of ZnO and partial DOS related to Zn ( $d$ ) and O ( $p$ ). It follows that there are

---

two parts in the valence band (VB). In the first part, the band with energy range from -6.41 to -4.098 eV is called “high VB” which reveals a strong d character and comes from  $3d^{10}$  of Zn states. The second part concerns the band with energy range from -4.098 to 0 eV which is called “short VB” originating almost from  $2p^4$  of O states. While the contribution of the lowest conduction band (CB) are fully from  $4s^2$  of Zn states. From figure (4), we can see that the interactions of 3d (Zn) and 2p (O) lead the top of VB to move to higher energy and make the bottom of VB move to lower energy, which increase the width of VB and consequently decrease the band gap explaining a perfect argument for the difference between experimental result and the calculation obtained by the DFT method [4, 32]. For example, the approximation LSDA overestimates the interaction energies between 3d (Zn) and 2p (O), which leads to large band width and smaller band gap, and is well known by first-principles calculation based on the density functional theory with the local density approximation (DFT-LSDA) suffer from the errors in the calculated band-gap. However, our results can be considered as the better one in which the band gap of ZnO, obtained from the DFT-LSDA approximation predicts a band gap 0.9885eV, this value is closer to the value 0.95 eV reported by Xu and al [2].

### **C. ZnO with defects**

In general, the defects can strongly influence the electrical and optical properties of semiconductor. Defects often induce occupied states in the band gap. These states have a certain ratio of conduction-versus valence band character and, therefore, their position with respect to the VBM can be underestimated by a significant amount. This uncertainty affects the prediction of transition levels and formation energies, leading to potentially large errors, especially in the case of wide-band-gap semiconductors such as ZnO. Different approaches to overcome the DFT-LSDA or GGA deficiencies in predicting band gap have been employed in the investigation of point defects in ZnO. Density functional calculations for native point defects in ZnO have been reported by several groups [4,33]. However, the fact that the band gap of ZnO is severely underestimated by the commonly used local-density-approximation (LDA) or generalized-gradient-approximation (GGA) functions makes the interpretations of the calculations very difficult. So, it is very important to study both the effect of the types of defects and their concentration on the behavior of the electronic structure and the gap. We have studied some concentrations (6.25 and 12.5%) of both types of defects for zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) and oxygen vacancies ( $V_O$ ) defects.

---

## C.1 ZnO with zinc vacancies

Defects almost exist in all applicable crystals. Among them, the vacant and interstitial defects are more popular. They play an important role in the proprieties of crystals. For understand the behavior of point defects in ZnO is essential to its successful application in semiconductor devices. Native defects are, generally related to the compensation of the predominant acceptor or donor dopants, donor defects are easier to form in the p-type material, whereas the acceptor defects are easier to train in n-type material. The supecell of defect in ZnO are constructed by remove one atom and two atoms of the supercell of complete ZnO. We will study the total electronic density of states for both concentrations 6.25% and 12.5% of Zn vacancies defects in ZnO. Our results show clearly that Zinc vacancies in ZnO introduce partially occupied states in the band gap derived from the four oxygen neigh bors' broken bonds. These states lie near the valance band and lead to acceptors-type transition levels in the band gap, are shown in figures (5) and (6). For concentration 6.25%, 12.5%, values the acceptors levels of 0.23 and 0.36 eV respectively, have been obtained from DFT-LSAD calculations above the VBM. The top of the valence band (VB) increases with the concentration of Zn vacancies, this is due to the creation of additional holes in the band gap allowing excitation of electrons from the valence band. For higher concentration of Zn vacancies also we observed a large hybridization between p and d orbital, this hybridization plays the key role in the variation of band gap in ZnO due to the appearance of empty states in the valance band and a shift of the conduction band, show a large delocalization of holes carriers from  $V_{Zn}$  to Zn (d) and O (p) levels. In this case extra holes in the band gap allow excitation of valence band electrons, leaving mobile in the valence band for  $Zn_{14}O_{16}$  given in **fig6**. Although reported transition levels strongly depend on the computational approach, it can be concluded that the Zn vacancy is a deep acceptor that cannot be a major source holes. It is noted, however, that the the Zn vacancy can play important role in optical properties, its relevance to the green luminescence in ZnO has been suggested [12]. Zn vacancies are, therefore, easier to form in n-type samples, we note that zinc vacancies have very high formation energies in p-type ZnO. This makes it unlikely that Zn vacancies could play a role in the p-type doping of ZnO, as it was sometimes suggested [34]. On the other hand, zinc vacancies have the lowest formation energy among the native point defects in n-type ZnO. The energy formation of oxygen interstitial site, which is of p-type [35], is smaller than that of Zn vacancies. It may play an

---

important role in p-type doping of ZnO. This behavior was performed during the oxidation of ZnO [36].

## **C.2 ZnO with oxygen vacancies**

Oxygen vacancy is the most mentioned defect in the ZnO literature; it is therefore worthwhile devoting special attention to this defect [37]. Among the defects that behave as donors, oxygen vacancies have the lowest formation energy see table (I). Oxygen vacancies have frequently been invoked as the source of unintentional n-type conductivity, but recent research indicates that the assignment cannot be correct. Although the oxygen vacancy has the lowest formation energy among the defects that behave donors, the density function theory calculations indicate that  $V_O$  is a very deep rather than a shallow donor and, consequently, cannot contribute to n-type conductivity [11,35,38]. Effectively, our performed calculations, the total electronic density of states for both concentrations 6.25% and 12.5% of oxygen vacancies defects in ZnO. It is clear that the below conduction band is shifted to lower energy; these shifts are of 0.48 and 1.43 eV, for  $Zn_{16}O_{15}$  and  $Zn_{16}O_{14}$ , respectively. The energy levels near the top of the band gap, excited electron reaches easily the conduction band, are shown in figures (7) and (8), respectively. Therefore the oxygen vacancies are the main donors as was usually mentioned. The electronic structure calculations indicate that electron carriers introduced by  $V_O$  in conduction band are itinerant carriers in keeping with their  $V_O$  level character due to large connection of this level with CBM (conduction band minimum), show that the impurity states are formed in the bottom and near the top of the conduction band. In this case we observed the delocalization of electron carriers from  $V_O$  to band gap. This type of defect introduces a mobile electron in conduction band minimum, and consequently decreases the band gap.

## **D. Formation energy of point defects in ZnO**

The formation energy of a defect or impurity and, hence, its concentration can be computed entirely from first principles, without resorting to experimental data. Density function theory allows us to calculate the ground state total energy of system of electrons subject to an external potential, i.e. the Coulomb potential given by the nuclei or ions. From total energies one can easily compute the formation energy of defects as described below. The formation energy of a point defect depends on the growth or annealing conditions and on the chemical potentials as well on the Fermi energy levels [39]. For example, the formation energy of an oxygen vacancy is determined by the relative abundance of Zn and O atoms in the

environment, as expressed by the chemical potentials  $\mu_{\text{Zn}}$  and  $\mu_{\text{O}}$  respectively. The total energy versus O and Zn vacancy concentrations (N) can be fitted by:

$$E_{\text{tot}}(V_{\text{O}}) = E^{\text{f}}(V_{\text{O}}) + E_{\text{tot}}(\text{ZnO, bulk}) - \mu_{\text{O}} \quad \text{for } V_{\text{O}} \quad (1)$$

$$E_{\text{tot}}(V_{\text{Zn}}) = E^{\text{f}}(V_{\text{Zn}}) + E_{\text{tot}}(\text{ZnO, Bulk}) - \mu_{\text{Zn}} \quad \text{for } V_{\text{Zn}} \quad (2)$$

The formation energies of different types of defects in ZnO have been calculated by DFT using the supercell [32, 39, 40].

The equations for the formation energy of neutral O and Zn vacancies where N represents the percentage of defects in the unit cell are:

$$E_{\text{f}}(V_{\text{O}}) = E(\text{ZnO}_{1-x}) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO, bulk}) + \mu_{\text{O}} \quad \text{for neutral vacancy of O} \quad (3)$$

$$E_{\text{f}}(V_{\text{Zn}}) = E(\text{Zn}_{1-x}\text{O}) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO, bulk}) + \mu_{\text{Zn}} \quad \text{for neutral vacancy of Zn} \quad (4)$$

Where  $E_{\text{tot}}(\text{ZnO, bulk})$  and  $E(\text{ZnO}_{1-x}, \text{Zn}_{1-x}\text{O})$  are the total energies of ZnO respectively without and with defect,  $\mu_{\text{Zn}}$ ,  $\mu(\text{O})$  the atomic chemical potential of O and Zn.

The upper bounds defined above also lead to lower bounds given by the thermodynamic stability condition for ZnO, i.e:

$$\mu(\text{Zn}) + \mu(\text{O}) = E_{\text{tot}}[\text{ZnO}] \quad (5)$$

Where  $E_{\text{tot}}[\text{ZnO}]$  is the total energy of a two-atoms unit cell of bulk ZnO.

Results of formation energy calculations by DFT-LSDA based on the parameterization proposed by Perdew- Wang92, are tabulated in Table (1). Firstly, we see that the formation energy of vacancy defects in pure ZnO for both cases is higher than that obtained in the supercell [39], and it is lower (respectively higher) than that obtained in the case of ZnO under O-poor (respectively Zn-poor) conditions. Secondly, the most important feature of equations, show that the formation energy of Oxygen and Zinc vacancies increases with concentration. This indicates that in ZnO pure, we cannot easily create the vacancies defects  $V_{\text{O}}$  and  $V_{\text{Zn}}$  at high concentration. However, n-type conductivity in ZnO has been usually assigned to Oxygen vacancies and Zinc interstitials [41-47], and one part according to our calculation of the energy of formation as a function of concentration, and also the results by first principle calculations and experimentally [40, 48-51] showed that Oxygen vacancies and Zinc interstitials ( $\text{Zn}_i$ ) respectively is deep and shallow donors, this means that  $V_{\text{O}}$  will not provide electrons to the conduction band at room temperature vice versa for  $\text{Zn}_i$ . So the n-type conductivity observed in the ZnO may be due to  $\text{Zn}_i$  which is a shallow donor. This is in agreement with the results shown by Anderson [32] and Rakesh [52].

---

## 4. Conclusion

In this work, we have studied theoretically the relaxation of ZnO without and with defects, electronic structure, band gap and formation energy of some native point defects in ZnO as Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) and Oxygen vacancies ( $V_O$ ). Our simulations have been performed using density functional theory (DFT) relying on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34, using the local spin density approximation (LSDA) with the parameterization proposed by Perdew- Wang92, was adopted for the exchange-correlation potential. We find that 3d (Zn) electrons play an important role in the bonding of ZnO, 3d(Zn) and 2p(O) can hybridize each other.  $V_{Zn}$  produces shallow acceptor levels above the valence band that cannot be a major source holes. While,  $V_O$  produces a deep donor level below the conduction band, but cannot contribute to n-type conductivity in ZnO. This code calculated band gap energy in ZnO with defects ( $V_{Zn}$  and  $V_O$ ): we have observed that the band gap of Zinc vacancies are zero and the band gap of Oxygen vacancies decrease with other concentration. We note that zinc vacancies have very high formation energies in p-type ZnO and oxygen vacancies have the lowest formation energy.

---

**Figure captions:**

**Figure 1:** Total energy as a function of lattice parameters for ZnO Wurtzite without defects.

**Figure 2:** The total energy as a function of lattice parameters for ZnO with Zinc vacancies, a) for: 6.5%  $V_{Zn}$ , b) for :12.5%  $V_{Zn}$

**Figure3:** The total energies as a function of lattice parameters for ZnO with Oxygen vacancies, a) for: 6.5%  $V_O$ , b) for: 12.5%  $V_O$

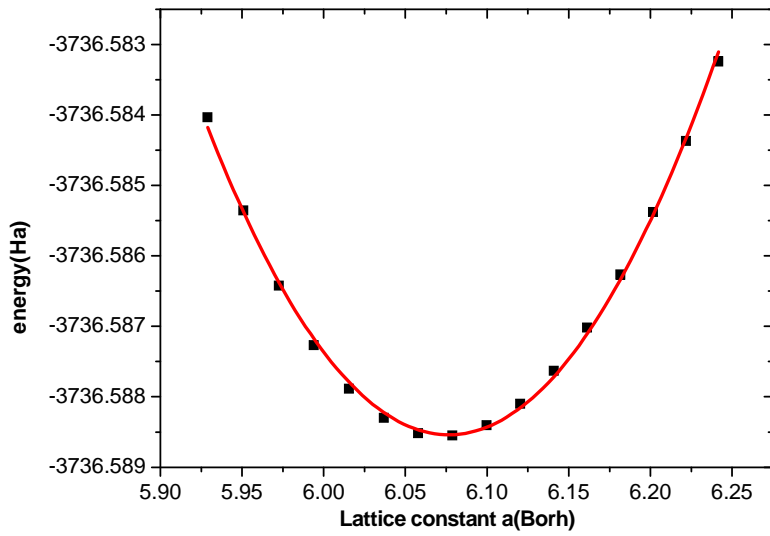
**Figure 4:**Total density of state (theblack line) for ZnO, d(Zn) state (blue line) and p(O) state (red line)

**Figure 5:** Total density of state(theblack line) for vacancy Zn , d(Zn) state (blue line) and p(O) state (red line) for:  $x=6.25$

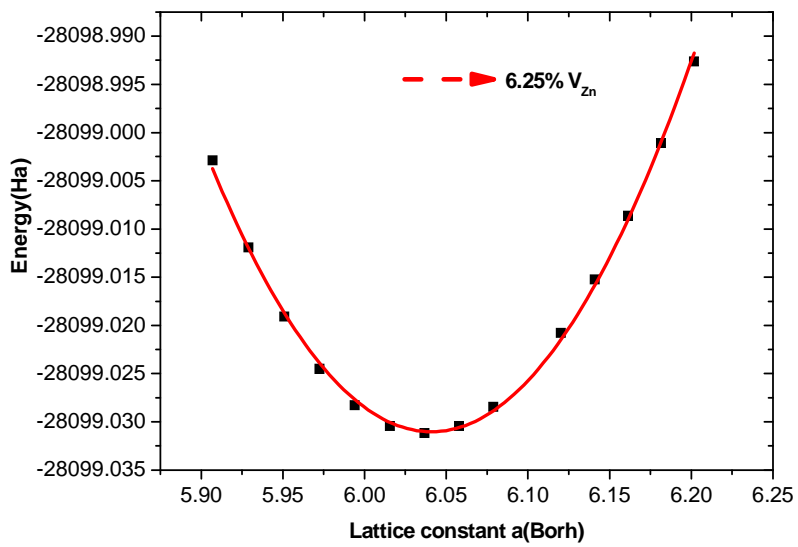
**Figure 6:** Total density of state(theblack line) for vacancy Zn , d(Zn) state (blue line) and p(O) state (red line) for:  $x=12.5$

**Figure 7:** Total density of state(theblack line) for vacancy O , d(Zn) state (blue line) and p(O) state (red line) for:  $x=6.25$

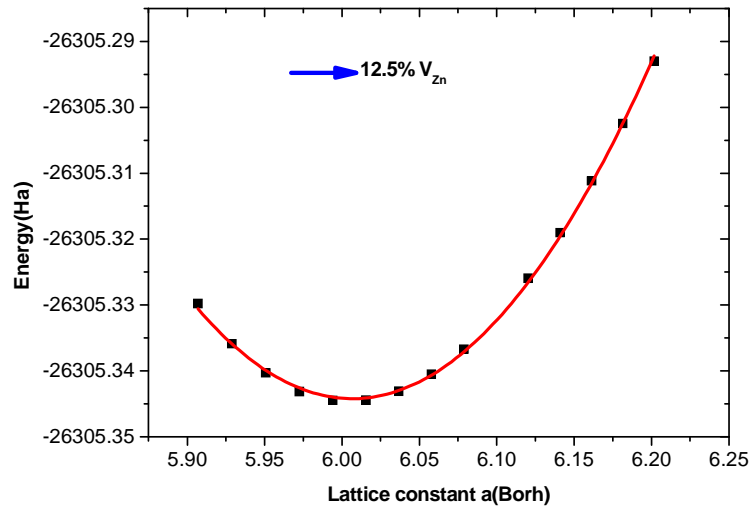
**Figure 8:** Total density of state(theblack line) for vacancy O , d(Zn) state (blue line) and p(O) state (red line) for:  $x=12.5$



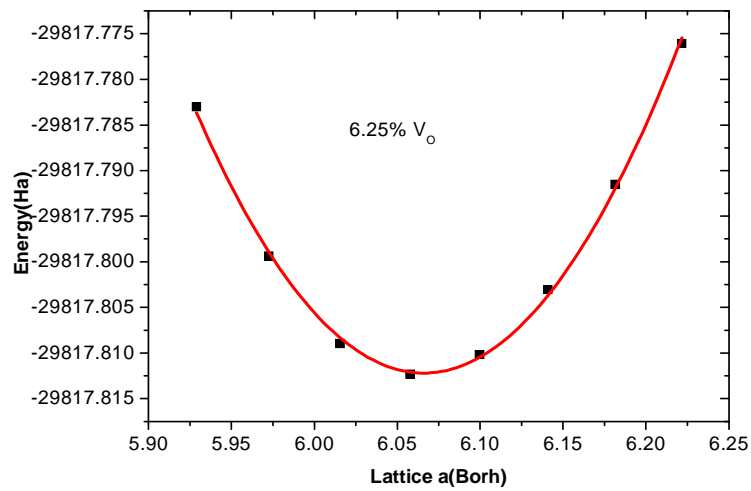
**Fig1**



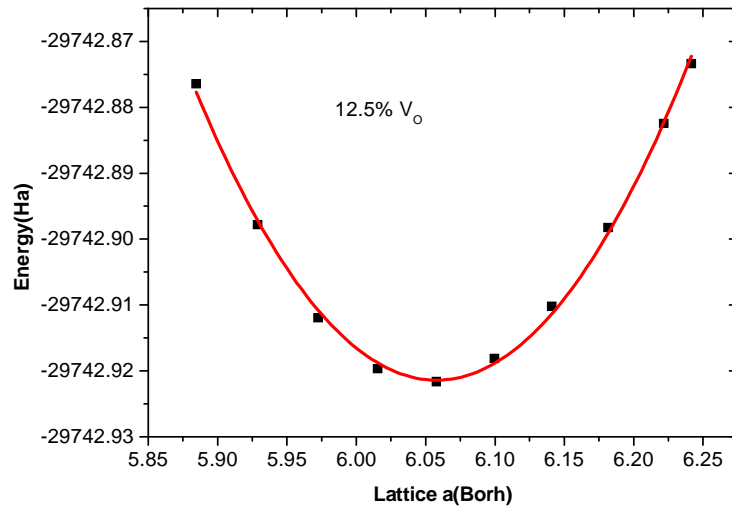
**Fig2(a)**



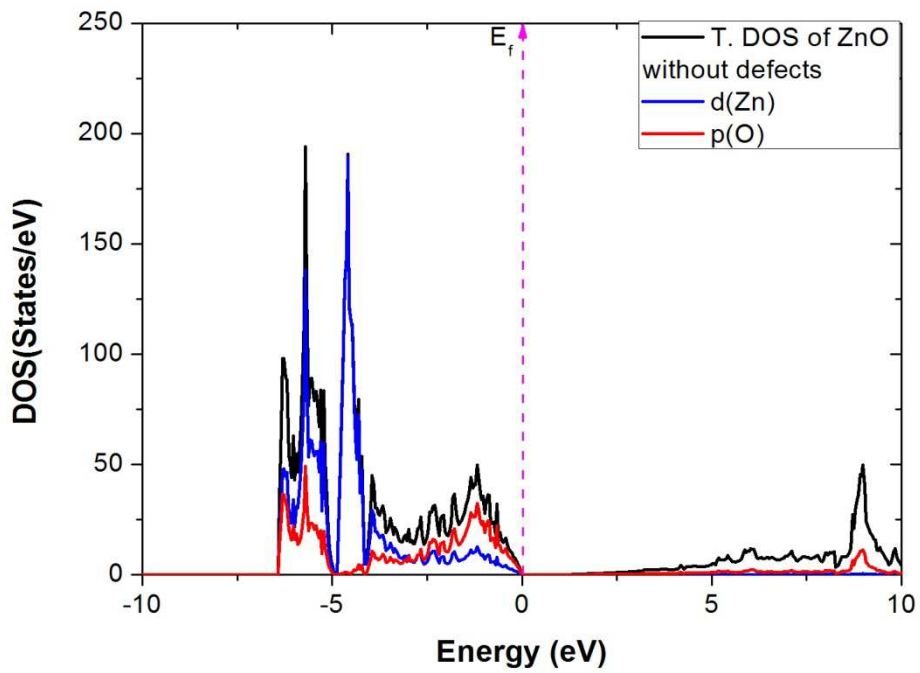
**Fig2(b)**



**Fig3(a)**



**Fig3(b)**



**Fig4**

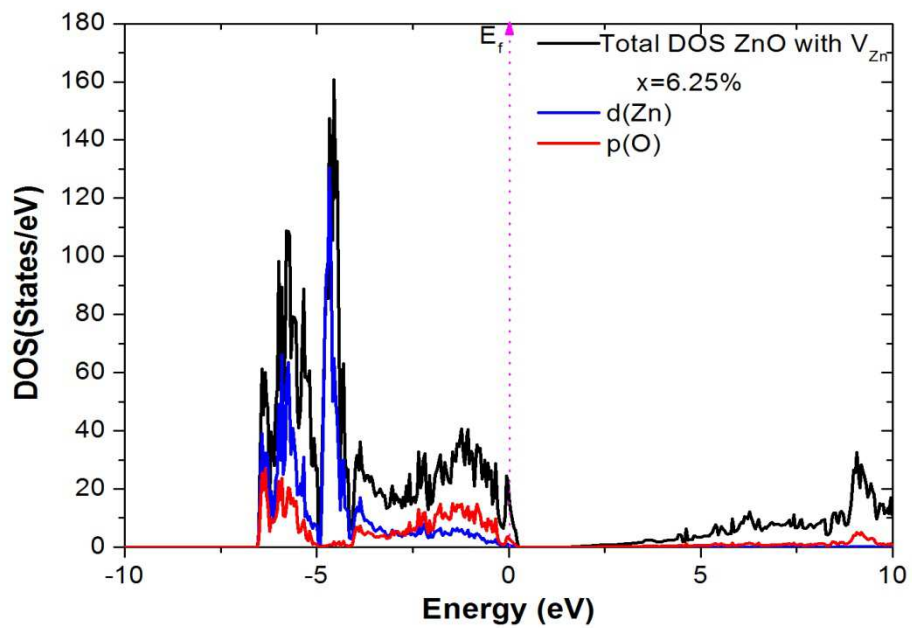


Fig5

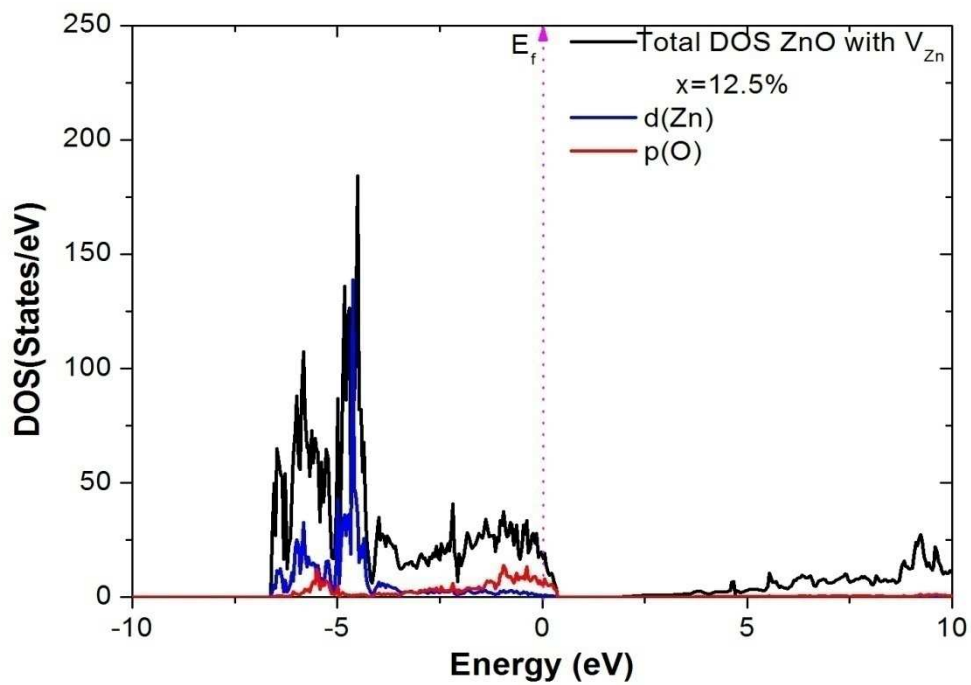


Fig6

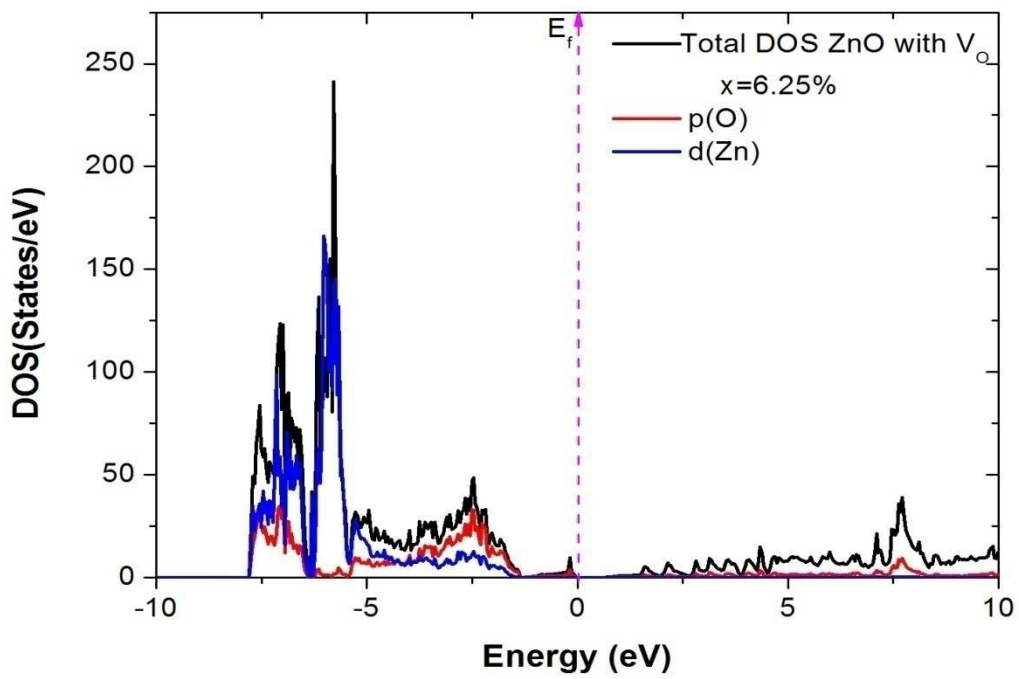


Fig7

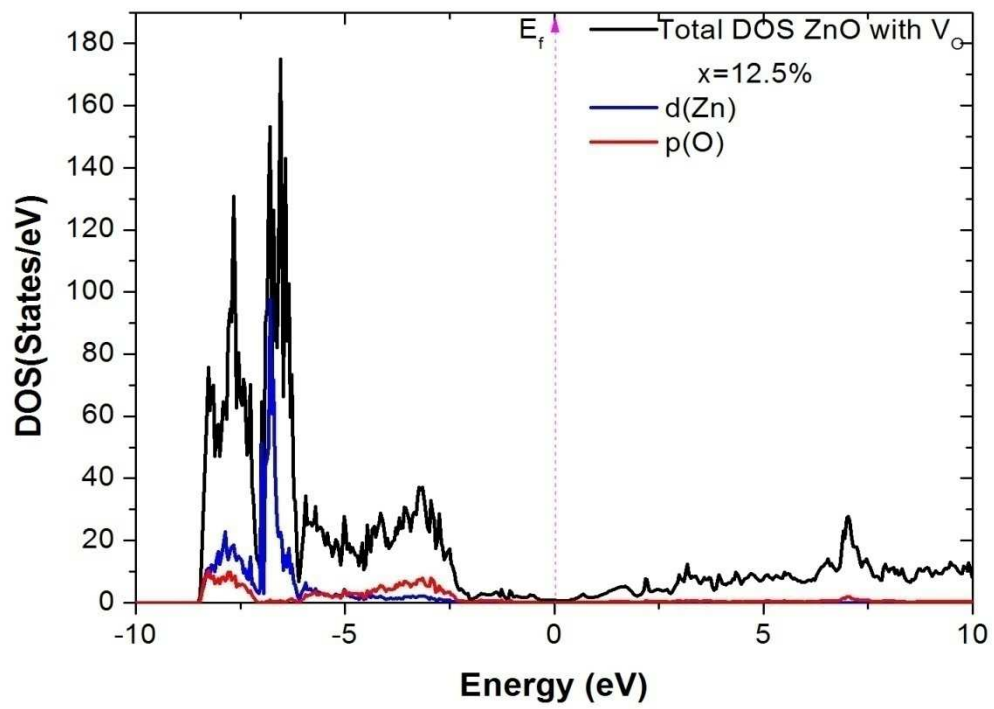


Fig8

---

Vacancy Defect	Charge on defect	Formation energy of defect			
		Our calculation Supercell 32 atoms	Supercell 72 atoms [27]	Supercell 120 atoms [28]	Supercell 120 atoms [28]
		Bulk	Bulk	O-poor Conditions	Zn-poor conditions
V <sub>O</sub>	0	0,7134	0.8	0.85	
V <sub>Zn</sub>	0	6.5794	5.47		4.1

Table I

---

## II.4. References

- [1] D. C. Look, G. C. Farlow, Pakpoom Reunchan, Sukit Limpijumnong, S. B. Zhang, and K. Nordlund *Phys. Rev. Lett* **95**, 225502 (2005)
- [2] Xu Pengshou, Sun yuming, Shi Chaoshu, Xu Fagiang and Pan Haibin. *Science china (series A)* (2001), 1952-1953
- [3] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of applied physics* **98**, 041301 (2005)
- [4] Van de Walle C G (2000) *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [5] Sudhakar Shet, Kwang-Soon Ahn, Heli Wang, Ravindra Nuggehalli and Yanfa Yan, et al. *J Mater Sci*, **45**, 5218-5222 (2010)
- [6] F. Golmar, M. Villafuerte, A. Mudarra Navarro, C. E. Rodríguez Torres and J. Barzola-Quiquia, et al. *J Mater Sci*, **45**, 6174-6178 (2010)
- [7] Hao Tang, Jack C. Chang, Yueyue Shan, D. D. D. Ma and Tsz-Yan Lui, et al. *J Mater Sci*, **45**, 563-571 (2009)
- [8] Zhi Yan, Xia Zhang, Yanhui Liu, Xiyang Zhou and Jun Liang, *J Mater Sci*, **46**, 2392-2396 (2011)
- [9] Lannoo M and Bourgoin J (1981) *Point Defects in Semiconductors I: Theoretical Aspects* (Berlin: Springer) Lannoo M and Bourgoin J (1983) *Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects* (Berlin: Springer)
- [10] Kröger F A (1974) *The Chemistry of Imperfect Crystals vol 2*, 2<sup>nd</sup> edn (Amsterdam: North-Holland)
- [11] Janotti A and Van de Walle C G (2007) *Nat. Mater.* **6** 44
- [12] Janotti A and Van de Walle C G (2007) *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [13] Paudel T R and Lambrecht W R L (2008) *Phys. Rev. B* **77** 205202
- [14] Kudin K N, Scuseria G E and Martin R L (2002) *Phys. Rev. Lett.* **89** 266402
- [15] Paier J, Hirschl R, Marsman M and Kresse G (2005) *J. Chem. Phys.* **122** 234102
- [16] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C and Ángyán J G (2006) *J. Chem. Phys.* **124** 154709
- [17] Fumiyasu Oba, Minseok Choi, Atsushi Togo and Isao Tanaka *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12** (2011) 034302
- [18] M. D. McCluskey and S. J. Jokela *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **106**, 071101 (2009)

- 
- [19] S. J. Clark, J. Robertson, S. Lany, and A. Zunger PHYSICAL REVIEW B 81, 115311 (2010)
- [20] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953; G. Kresse, J. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [21] Y.Q. Gai , B. Yao, Y.F. Li , Y.M. Lu, D.Z. Shen , J.Y. Zhang , D.X. Zhao , X.W. Fan, T. Cui Physics Letters A 372 (2008) 5077–5082
- [22] P. Honenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [23] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [25] K. Koepf and H. Eschrig, Phys. Rev. B 59, 1743(1999).
- [26] Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Lin, Z. and Hess, A.C. Physical Review B: Condensed Matter, 62, 1660, (2000).
- [27] N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason, D.C. Reynolds, D.C. Look, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1334.
- [28] Weast, R.C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58<sup>th</sup> edn, CRC Press, Boca Raton, FL. (1997).
- [29] Jaffe, J.E. and Hess, A.C. Physical Review B: Condensed Matter, 248, 7903. (1993)
- [30] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, PHYSICAL REVIEW B 80, 035331 (2009)
- [31] N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason, D.C. Reynolds, D.C. Look, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1334.
- [32] Kohan A F, Ceder G, Morgan D and Van de Walle C G Phys. Rev. B 61 16017 (2002).
- [33] Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J and Kresse G (2008) Phys. Rev. B 77 245202
- [34] Utsch B and Hausmann A (1975)Z. Phys. B 21 27
- [35] Janotti A and Van de Walle C G (2006)J. Cryst. Growth 287 58
- [36] Hagemark K I (1976) J. Solid State Chem. 16 293
- [37] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29pp)
- [38] Erhart P, Klein A and Albe K (2005) Phys. Rev. B 72 085213
- [39] Van de Walle C G and Neugebauer J (2004) J. Appl. Phys. 95 3851
- [40] A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan. PHYSICAL REVIEW B VOLUME 61, NUMBER 22 1 JUNE 2000-II
- [41] Hausmann A and Tuerle W (1973) Z. Phys. 259 189
- [42] Hoffmann K and Hahn D (1974) Phys. Status Solidi a 24 637

- 
- [43] Kroger F A 1974 The Chemistry of Imperfect Crystals (Amsterdam: North-Holland)
- [44] Utsch B and Hausmann A (1975) Z. Phys. B 21 27
- [45] Hausmann A and Utsch B (1975) Z. Phys. B 21 217
- [46] Hagemark K I (1976) J. Solid State Chem. 16 293
- [47] Neumann G (1981) Current Topics in Materials Science vol 7 ed E Kaldis (Amsterdam: North Holland) p 152
- [48] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka, J. Appl. Phys. 90, 824 (2001).
- [49] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 87, 122102 (2005).
- [50] G. D. Mahan, J. Appl. Phys. 54, 3825 (1983).
- [51] D. C. Look, C. Coskun, B. Claflin, G. C. Farlow, Physica B 340-342 (2003).
- [52] Rakesh, M. Junaid Bushiri, V. K. Vaidyan, JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 9, No. 12, (2007), 3740 – 3742.
- [53] A.-F. GOURGUES-LORENZON, INTRODUCTION, STRUCTURE, DEFAULTS,
- [54] Lannoo M and Bourgoin J 1981 Point Defects in Semiconductors I: Theoretical Aspects (Berlin: Springer) Lannoo M and Bourgoin J (1983) Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects (Berlin:Springer)
- [55] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoçd. J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
- [56] A. F. Kohan, G. Ceder, and C. G. Van deWalle. Phys. Rev. B **61**, 15019(2000).
- [57] C. G. Van de Walle, Physica B **308–310**, 899 (2001).
- [58] from J. E. Jaffe and A. C. Hess, Phys. Rev. B 48, 7903 \_1993\_. Copyright 1993 by the American Physical Society
- [59] J. Birman. Phys. Rev. **109**, 810- 817. (1958).
- [60] J. L. Birman, Phys. Rev. Lett. 2, 157. (1959).
- [61] Xu Pengshou, Sun yuming , Shi Chaoshu, Xu Fagiang and Pan Haibin. Science china (series A) (2001)
- [62] Janotti A and Van de Walle C G (2007) Phys. Rev. B 76 165202
- [63] Paudel T R and Lambrecht W R L (2008) Phys. Rev. B 77 205202
- [64] Van de Walle C G and Neugebauer J (2004) J. Appl. Phys. 95 3851
- [65] Janotti A and Van de Walle C G (2006) J. Cryst. Growth 287 58
- [66] Hagemark K I (1976) J. Solid State Chem. 16 293
- [67] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29pp).

---

**CHAPITRE III : DEFAUTS**  
**PONCTUELS ET**  
**SEMICONDUCTEUR MAGNETIQUE**  
**DILUE (DMS)**

---

---

### III .1 Introduction

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Dans les semi-conducteurs, ces charges sont les électrons et les trous. Or ils portent, en plus de leur charge et leur masse, un moment magnétique intrinsèque, le spin. Cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants. L'électronique de spin (ou spintronique) se propose d'utiliser cette propriété supplémentaire afin de faire interagir le champ électrique, le champ magnétique, le courant et la polarisation, par exemple en contrôlant le courant non plus avec un champ électrique, mais avec un champ magnétique. Cela permet d'imaginer des dispositifs plus performants, que ce soit au niveau des fonctions, de la rapidité ou de la consommation.

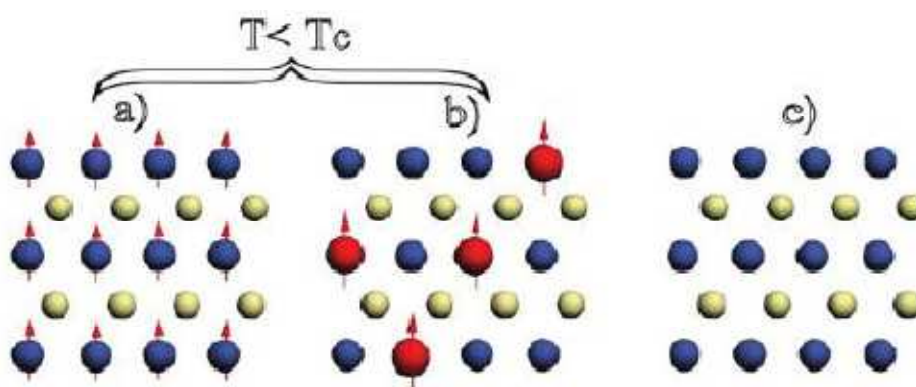
Les recherches ont débuté dans ce domaine il y a à peine 20 ans, et pourtant ce n'est déjà plus simplement une curiosité de laboratoire. La spintronique est en effet à l'origine d'une révolution dans le monde de l'informatique. En 1988, les équipes d'Albert Fert [30] et de Peter Grünberg [31] découvrent la magnétorésistance géante (GMR), que l'on peut considérer comme le point de départ du domaine (cela leur vaut le prix Nobel de physique en 2007). Le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur basés sur ce principe ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs dont les capacités ont augmenté de manière vertigineuse passant de quelques Giga-octets au début des années 1990 aux capacités actuelles pouvant atteindre le Téraoctet. D'autres applications ont également vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Access Memory) a connu un intérêt grandissant car elle a des caractéristiques intéressantes alliant la rapidité, la réinscribilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permettraient de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus faibles. Contrairement aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données et consommera donc beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles : un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques nomades, les ordinateurs portables par exemple. Ces deux exemples de dispositifs novateurs montrent une partie du potentiel de la spintronique. D'autres propositions

permettant d'intégrer la spintronique à technologies semi-conductrices ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la Spin LED (Spin Light Emitting Diode) et le Spin FET (Spin Field Effect Transistor). La réalisation de telles structures nécessite de surmonter certains enjeux physiques importants. On doit d'abord réussir à injecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans les nanostructures semi-conductrices. C'est actuellement un sujet très étudié avec des solutions basées sur de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs magnétiques dilués [32,33].

### III.2 Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

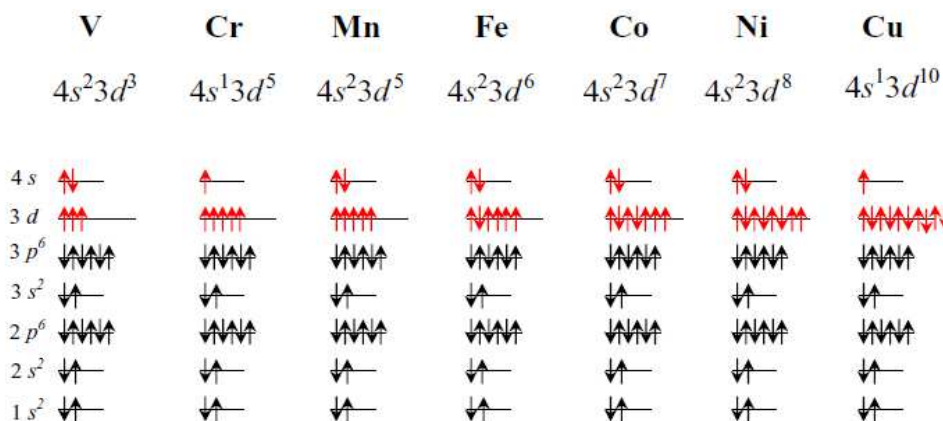
La technologie mise en jeu est surtout dominée par une électronique basée sur le transport de la charge des porteurs (électrons ou trous) dans des semi-conducteurs tel que le silicium. Or, les besoins croissants en termes de puissance de calcul et de stockage de l'information représentent l'un des défis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

Ces matériaux doivent leur nom au fait qu'au cours de l'élaboration, un faible pourcentage d'ions magnétiques, par exemple le Manganèse, est incorporé dans un composé semi-conducteur. La mise en application de ces idées avait commencé vers le début des années 90 par l'introduction d'impuretés magnétiques (Mn, Fe, Co, Cr) dans un hôte semi-conducteur de la famille des II-VI comme par exemple ZnO ZnS et ZnSe Dans ces matériaux, le cation magnétique vient en substitution du cation de l'hôte semi-conducteur comme par exemple dans les tellurures  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  et  $Cd_{1-x}Mn_xTe$



**Figure 12 :** Représentation schématique de trois types de semi-conducteur, a) éléments magnétiques formant un réseau ordonné, b) les éléments magnétiques sont répartis aléatoirement dans le réseau hôte, et c) semi-conducteur non magnétique dépourvu d'éléments magnétiques.

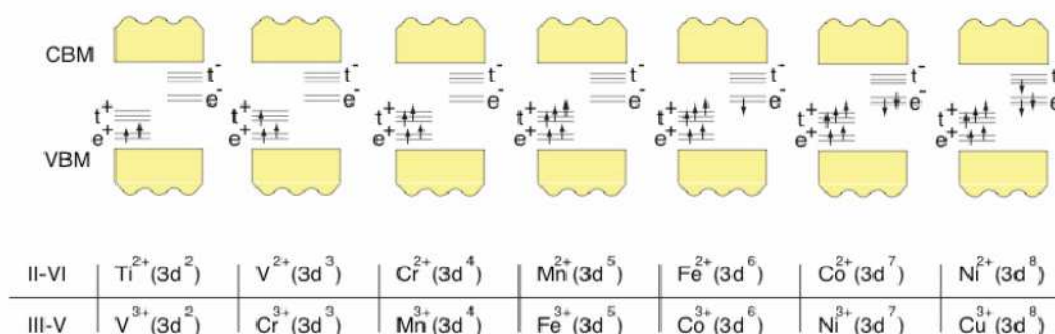
Cependant, dans les semi-conducteurs II-VI, la substitution du cation de valence 2 par  $Mn^{2+}$  ( $[Ar]3d^5$ ) apporte un spin localisé  $S = 5/2$  mais ne fournit pas de porteurs de charges. Les interactions magnétiques dominées par l'échange direct antiferromagnétique entre les atomes de manganèse conduisent à des phases antiferromagnétiques, paramagnétiques ou de spin-glass. Dans un semi-conducteur magnétique dilué (DMS), les atomes du métal de transition remplacent des atomes semi-conducteurs, sans changer la structure cristallographique, par exemple des ions de la série des métaux de transition (MT) 3d (Cr ; Mn, Fe, Co ou Ni). On obtient alors un monocristal avec des propriétés magnétiques, compatible avec des technologies des semi-conducteurs classiques. Leurs propriétés physiques dépendent fortement du degré de dilution du métal dans le SC ainsi que les conditions de la croissance. Les études de DMS ont été d'abord concentrées sur des matériaux à base de semi-conducteur II-VI [34]. Une des particularités des semi-conducteurs II-VI, tels que les tellurures CdTe ou ZnTe, est la facilité d'incorporer des atomes magnétiques (notamment Mn) avec une concentration élevée. L'interaction entre ces spins localisés et les porteurs de charge donne au semi-conducteur des propriétés magnéto-optique exceptionnelle: effet Zeeman géant. Dans le réseau cristallin du semi-conducteur non magnétique. Par conséquent, les propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques coexistent en ces matériaux. Le magnétisme des MT trouve son origine dans l'interaction d'échange interatomique, qui est responsable de la polarisation des spins. Le moment magnétique des MT est porté par les électrons de la bande d.



**Figure13** : Les métaux de transition 3d et leurs structure électronique.

DMSs constituent des systèmes magnétiques désordonnés dans lesquels on peut varier la concentration de l'impureté. Les propriétés magnétiques diffèrent avec la configuration électronique des ions de transition et avec la composition. La différence entre les métaux de

transition apparaît dans la variation des énergies des états  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Cette variation résulte d'une occupation différente des niveaux 3d, voir figure.16.



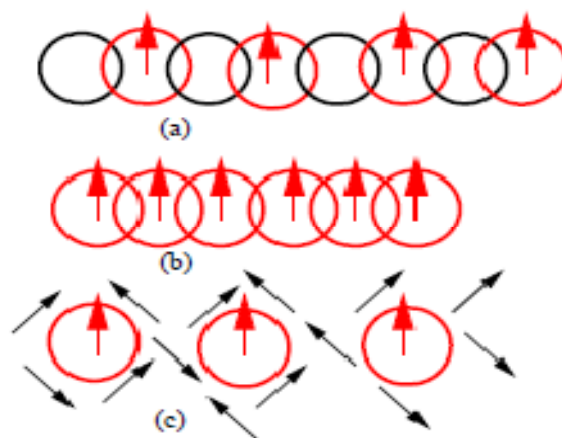
**Figure14** : Les niveaux 3d pour les métaux de transition.

Les composés magnétiques dilués présentent différents intérêts, ils permettent la réalisation des applications technologiques importantes. Les DMS présentent aujourd'hui un grand intérêt car ils sont les matériaux prometteurs pour des applications potentielles dans la spintronique et entre autres en mémoires non volatiles des ordinateurs. De plus, leur utilité théorique est grande en constituant un des domaines de recherche les plus importants dans la matière condensée ainsi qu'ils permettent des simulations numériques diverses. Les DMSs sont des systèmes corrélés d'électrons car le ferromagnétisme se fait à travers les porteurs qui interagissent avec les spins localisés des ions magnétiques. Les effets de désordre sont importants pour comprendre la physique des DMS.

### III. 3 Mécanismes de l'interaction d'échange dans les DMS

L'origine du ferromagnétisme dans un matériau jusqu'à présent n'est pas totalement claire mais plusieurs modèles se présentent pour convaincre la communauté scientifique. Dans ce paragraphe on va présenter quelque origine qui stabilise le ferromagnétisme dans certaines de ces matériaux. En général l'origine du ferromagnétisme est toujours l'interaction entre les degrés de liberté de spin, les interactions répulsives de Coulomb et le principe de Pauli, ces interactions sont les plus communs dans un matériau mais il ne donne aucune profonde compréhension de l'ordre magnétique. Pour la plupart des systèmes, il est nécessaire de procéder de manière plus précise, on identifiant le spin local des interactions d'échange qui couplent deux spins par exemple, cette identification se base sur un modèle théorique qui s'inspire de l'hamiltonien et la comparaison avec les observations expérimentales. Notre approche est basée sur la théorie fonctionnelle de la

densité qui fournit des informations précieuses sur le magnétisme des DMS. Cependant, nous rencontrons des incertitudes concernant la position énergétique des états d due à l'échange entre les spins comme expliqué dans le premier chapitre. Pour corriger on remédie à cela en utilisant la correction self interaction (SIC) ou bien dans d'autre approche le LDA+ U. Les théories du modèle basé sur les hamiltonien restent indispensable pour éclaircir la voie et comprendre l'origine de ferromagnétisme des DMS et afin de donner des bonnes prédictions des propriétés thermodynamiques, de transport et d'autres qui peuvent être parfois au delà de la portée des calculs ab-initio, car la description d'une seule particule ne peut pas expliquer tout à fait la complexité d'un matériau donné. Le ferromagnétisme dans les DMS provient des moments locaux des impuretés. L'énergie du système dépend de l'orientation de ces moments locaux, cet effet s'appelle l'interaction d'échange. Il y a plusieurs types d'interactions d'échange entre les moments magnétiques locaux donnant lieu à une longue portée des spins appariés. Les interactions d'échange les plus courantes sont schématisées dans la figure 17 :



**Figure 15:** a) le mécanisme de super-échange, b) l'échange directe où on a recouvrement de bandes et c) l'échange indirecte via les porteurs de charge.

Parmi ces interactions d'échange on trouve les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques en semi-conducteurs magnétiques dilués.

**Echange direct :** Il se fait directement entre les impuretés magnétiques. C'est l'interaction qui couple deux spins  $S_i$  et  $S_j$  des électrons localisés dans les isolants.

**Echange indirect :** Il se fait par l'intermédiaire d'un élément non magnétique comme l'Oxygène.

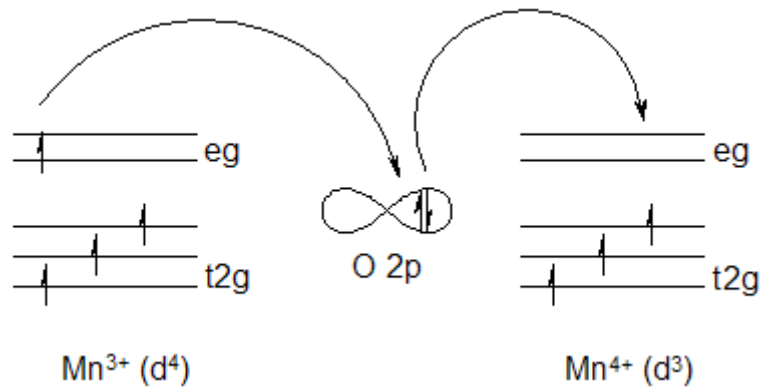
---

### III. 3.1 Super échange et double échange de Zener

**Super échange :** est un mécanisme indirect, où l'interaction entre les impuretés magnétiques est médiée par des atomes non-magnétiques (Fig.17). Dans un environnement de cristal, un électron peut être transféré d'un élément non-magnétique à une bande vide de l'atome magnétique ou ils interagissent via des échanges directs, avec des électrons formant des moments locaux. L'atome non magnétique est polarisé et est couplé directement via l'échange avec tous ses voisins, le signe de l'interaction dépend du signe de l'interaction directe. Dans ce type d'interaction est inclus aussi le mécanisme de double échange, qui favorise l'alignement parallèle des spins et donc du ferromagnétisme. Dans les DMS, ce rôle est principalement joué par les interactions  $t_{2g}$ - $t_{2g}$ .

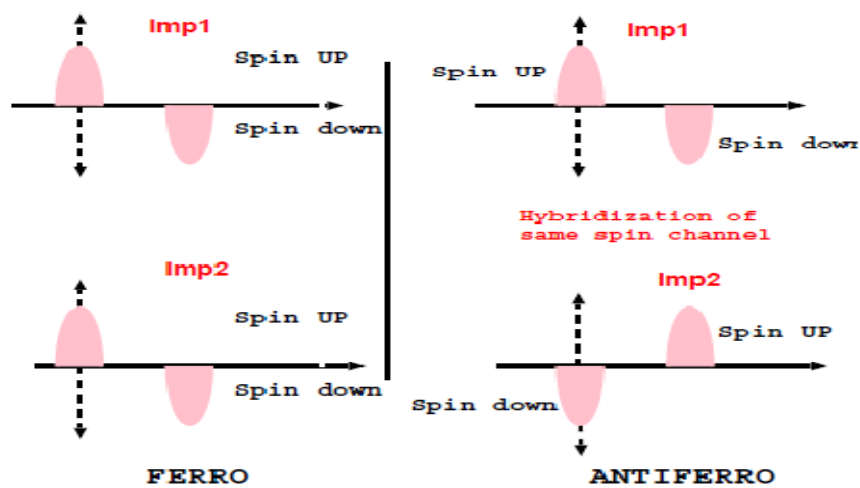
Dans ce couplage magnétique, les moments magnétiques de transition situés sur des sites cationiques voisins interagissent via un atome non magnétique qui fournit des porteurs d'échange. Le super échange peut être décrit par un Hamiltonien de Heisenberg, dans lequel le signe de couplage  $J_{ij}$  est déterminé par l'angle de lien du métal-intermédiaire-métal et la configuration d'électron de d sur le métal de transition.

**Double échange :** le mécanisme de double échange de Zener [35] est responsable de la stabilisation du ferromagnétisme dans les DMS, lorsque l'énergie de Fermi se place dans la bande  $t_{2g}$  de l'impureté majoritaire comme dans le cas de  $(\text{Zn}, \text{Cr})\text{O}$  ou  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{N}$  par exemple. Ce mécanisme correspond à l'interaction entre les cations de même espèce et de valences différentes, avec échange d'un électron de la couche 3d. via un atome non magnétique. Jonker et Van Santen [36, 37] ont observé, dans le mécanisme substitué,  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , où D est un cation alcalino-terreux divalent ; une forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétisme de certaines de ces composés. Pour expliquer ceci, Zener [38,39] , a proposé un mécanisme, appelé double échange, dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse de charge +3 et +4 qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (cation-cation) est nul. Le principe de Pauli et la conservation du spin lors de la délocalisation imposent que son spin soit opposé à ceux des atomes magnétiques, qui sont alors alignés ferromagnétiquement voir figure 18.



**Fig16:** cas de deux ions  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion  $Mn^{4+}$  saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles.

Selon les orbitales  $t_{2g}$  de l'impureté est partiellement remplie qui favorise un transfert d'électrons de même spin entre les impuretés. En conséquence, il y'a une très forte contribution FM. Pour comprendre pourquoi l'arrangement FM est plus favorable énergétiquement que l'arrangement AFM, nous considérons deux impuretés magnétiques sur des sites voisins comme indiqué dans la Figure 17.

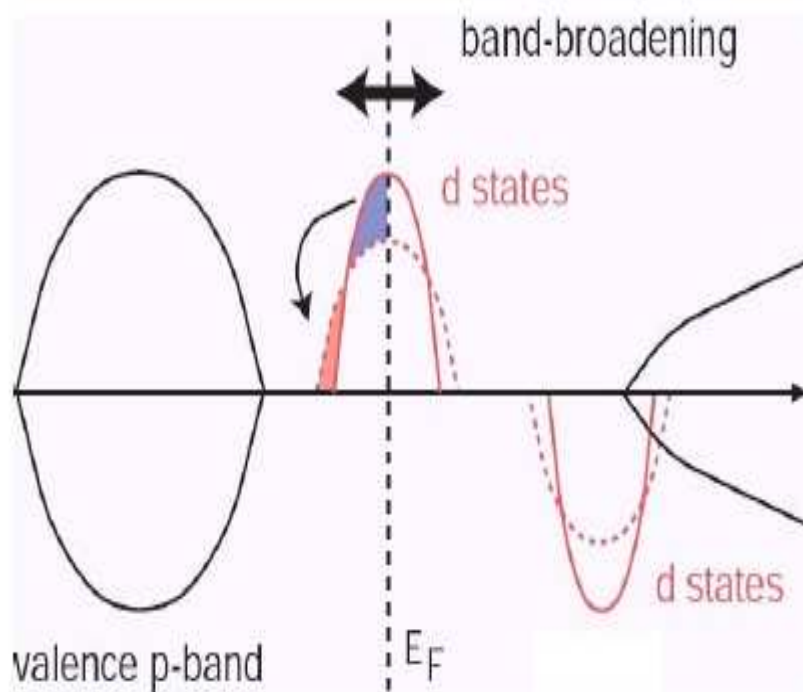


**Figure 17 :** Schéma qui illustre que le FM est plus stable que l'état AFM lorsque  $E_F$  se place dans la bande de l'impureté

Les spins up et down de chaque impureté représentent les bandes de symétrie  $t_{2g}$ . Lorsque l'énergie de Fermi se trouve dans la bande, l'arrangement FM est plus favorable en raison d'un gain d'énergie provenant d'un élargissement de la bande  $t$  alors que, dans le cas AFM le canal de même spin qui sont largement séparées s'hybrident formant des états liants et des états

antiliante, les états de liants inférieure sont poussés dans des faible énergies et les états antiliante à des énergies plus élevées. Lorsque le niveau de Fermi se trouve entre les bandes le gain d'énergie, est favorisé par l'alignement AFM des moments. Le dernier effet, est le mécanisme de super-échange qui est responsable de la stabilisation de l'antiferromagnétisme dans les DMS, comme dans le cas (Zn, Mn)O, le Mn a un électron de valence plus que le Cr, le niveau de Fermi tombe entre les bandes qui sépare les 2 canaux [40-41].

Dans un système réel avec beaucoup d'impuretés le gain en énergie dans le mécanisme de double échange est proportionnel à la largeur de la bande. Cet élargissement dépend de la concentration qui est proportionnelle à la racine de la concentration de l'impureté magnétique.



**Figure 18:** Schéma qui représente la polarisation de spin pour un métal de transition et l'élargissement de la bande dans le mécanisme de double échange.

### III. 3.2 Couplage RKKY (Ruderman- Kittel-Kasuya-Yoshida)

Le mécanisme RKKY a été introduit pour expliquer le ferromagnétisme dans les terres rares. En effet, dans ces matériaux, l'orbitale atomique non complètement pleine qui porte le moment magnétique est une orbitale profonde, et ainsi le modèle de ferromagnétisme pour les matériaux de transition ne peut s'appliquer.

---

Les interactions RKKY est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans ce modèle, le signe du couplage J dépend de la distance entre deux ions magnétiques, alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. Ce couplage considère une distribution uniforme de spin à l'intérieure de chaque couche ferromagnétique.

L'interaction entre les porteurs délocalisés de la bande de valence et les électrons des ions magnétiques constitue la caractéristique fondamentale des semiconducteurs ferromagnétiques.

Dans la limite  $r_c \gg r_s$  (distance entre porteurs très supérieure à la distance en ions Mn), c'est à dire lorsque la concentration de Mn est supérieure à celle des porteurs, les modèles RKKY et Zener sont équivalents. Les interactions spin-orbite et porteurs-porteurs étant difficiles à prendre en compte dans le modèle RKKY, le modèle de Zener est alors utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des semiconducteurs ferromagnétiques [42-43].

D'après le mécanisme RKKY on peut exprimer l'énergie de couplage d'échange entre deux ions ( $J_{ij}$ ) en fonction de la densité d'état au niveau de Fermi,  $\rho(E_F)$ , et de l'intégrale d'échange de l'interaction s-d,  $N_{0\alpha}$  (ou p-d, mais dans ce cas on devrait introduire le couplage spin-orbite) selon :

$$J_{ij} = \frac{\rho(E_F)k_F^3(N_0\alpha)^2}{2\pi} F(2k_F R) \quad (67)$$

Où  $R = R_j - R_i$  est la distance entre deux ions. Dans le cas d'une intégrale d'échange p-d, L'interaction avec les porteurs de la bande de valence, on devrait alors introduire le couplage spin-orbite.

La fonction F(x) est positive pour  $R < \pi / 2k_F$  et  $F(x) = \cos(x) / x^3$  lorsque la distance entre les ions est grande ( $x \rightarrow \infty$ ).

Pour les semi-conducteurs III-V fortement dopés ( $x \sim 3\%$ ) la distance entre les porteurs,

$$r_c = \left(\frac{3}{4}\pi.p\right)^{-1/3} \text{ Est très supérieure à la distance entre les ions Mn, } r_s = \left(\frac{3}{4}\pi.p\right)^{-1/3}$$

Le premier zéro de l'interaction RKKY étant égal à  $r \approx 1.17r_c$ , l'interaction, induite par les porteurs, le couplage ferromagnétique et à longue portée.

Dans ce modèle, les trous de la bande de valence délocalisés introduits par le dopage en Mn se couplent antiferromagnétique avec les ions de Mn, le signe de l'intégrale d'échange  $\beta$  est négatif. De part leur nature délocalisée, ils se couplent également aux autres ions de Mn et

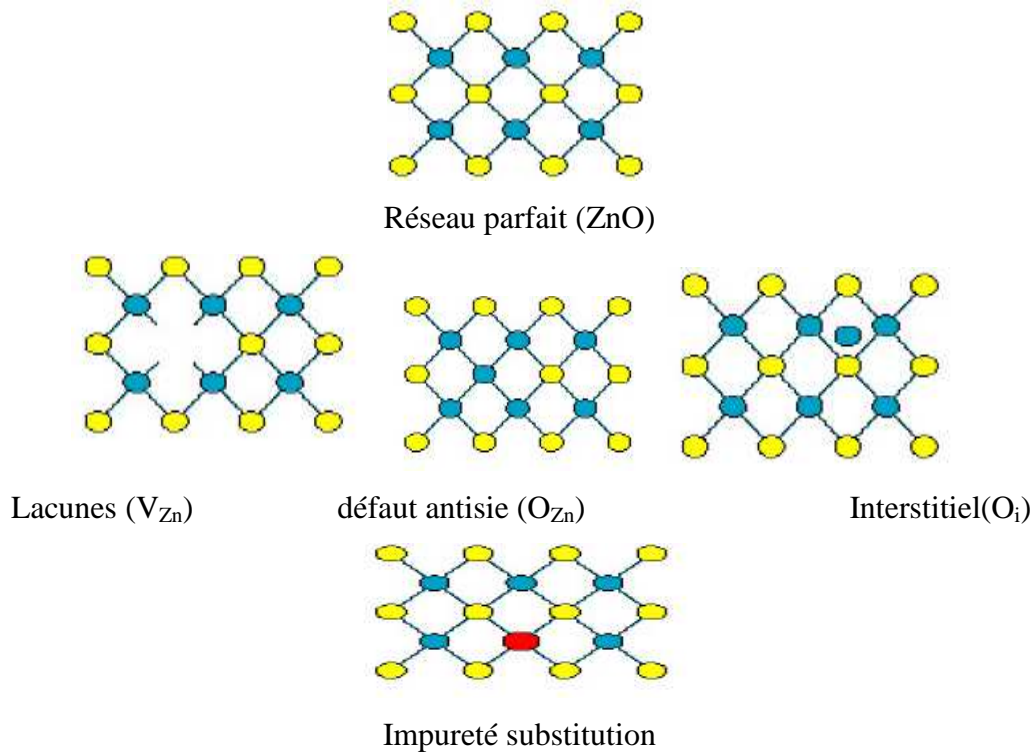
---

Induisent ainsi l'état ferromagnétique.

### III.4 Etude magnétique pour ZnO avec défauts

Défauts et impuretés dans les matériaux peuvent être ponctuels ou introduites au cours du processus de fabrication avec une contribution majeure de défauts induits par implantation, puisque ce dernier est une étape fondamentale dans l'élaboration (le dopage du semi-conducteur). Les connaissances sur les dommages implantation ionique dans le ZnO et leur évolution est encore très limitée, en particulier, les propriétés des défauts créés (leur état de charge nature, et leur évolution avec les traitements thermiques) ne sont pas encore suffisamment établie, sauf pour certaines simulations de dynamique moléculaire[44]. L'étude des semi-conducteurs conventionnels III-V et II-VI dopés par des métaux de transitions, sont devenus les matériaux les plus intensivement étudiés depuis la prévision par Dietl [45], basés sur la théorie du champ moyen, qui montre que GaN et ZnO sont des candidats prometteurs pour réaliser un matériel magnétique dilué avec une température de Curie. De nombreux groupes ont étudié différents à base de ZnO DMS, la plupart d'entre eux utilisaient des métaux de transition 3d (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu) comme dopants. Les métaux de transition ont un état partiellement rempli, qui contient des électrons impairs qui sont responsables du comportement magnétique dans ZnO. Dans ZnO, un métal de transition, contribue par ses électrons  $4s^2$  à la liaison  $s-p^3$ , et peut donc remplacer par substitution le Zn avec une liaison tétraédrique pour former un état de charge  $TM^{2+}$ . La présence simultanée, dans un semi-conducteur magnétique dilué, de moments magnétiques localisés sur la couche incomplète d de l'élément de transition et de porteurs libres permet d'établir une interaction ferromagnétique entre les spins localisés. Elle se manifeste notamment par la présence d'un couplage entre les électrons 3d des ions de transition et les électrons de bandes de valence pour le cas des DMS de type-p et de conduction dans le cas des DMS de type-n. Cette coexistence crée différents types d'interactions entre les spins localisés et les porteurs libres au sein des DMS. ZnO est un matériel très important pour l'usage dans les dispositifs luminescents et des lasers à ondes courtes et dans les applications de spintronique, en raison de sa large énergie de gap ( $\approx 3.37$  eV à 300K) et d'une grande énergie de liaison ( $\approx 60$  meV). Les défauts ponctuels ont un effet important sur les propriétés électroniques et optoélectroniques de matériaux semi-conducteurs. Identification et quantification des défauts ponctuels est nécessaire de comprendre les processus microscopiques conduits aux propriétés spécifiques de semi-conducteurs. Nous étudions des défauts ponctuels possibles dans

les ZnO massif, qui sont le Zinc interstitiels ( $Zn_i$ ), le Zinc antisites ( $Zn_O$ ), l'Oxygène interstitiels ( $O_i$ ) et l'Oxygène antisites ( $O_{Zn}$ ), (voir le figure 19)



**Fig19:** défauts ponctuels possible dans les matériaux

Nous avons fait des calculs de comportement magnétiques et électroniques dans les différents types de défauts ponctuels mentionnés ci-dessus. Les résultats de nos calculs sont résumés dans le tableau [III]. Les résultats de calculs montrent que seul le ZnO ayant de l'oxygène dans les interstitiels ou antisites peut avoir un moment magnétique non nul. L'étude de la stabilité du magnétisme dans défauts ponctuels Oxygène interstitiels ( $O_i$ ) et Oxygène antisites ( $O_{Zn}$ ) dans ZnO est montrée que le ferromagnétique dans l'oxygène interstitiel est plus stable que le moment désordonné local (DLM) (spin-glass) dans l'oxygène antisites, le mécanisme dans ce ferromagnétisme est double-échange Zener's. La température de Curie est estimée à partir de la différence totale d'énergie entre l'état (DLM) et l'état (FM) en utilisant le modèle de Heisenberg dans l'approximation du champ moyen.

Concentration %	Moment magnétique totale pour les défauts dans l'oxygène			Moment magnétique totale pour les défauts dans le Zinc		
	V <sub>O</sub>	O <sub>i</sub>	O <sub>Zn</sub>	V <sub>Zn</sub>	Zn <sub>i</sub>	Zn <sub>O</sub>
5	0.000	0.39783	1.37206	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.47041	1.21295	0.000	0.000	0.000
15	0.000	0.50189	1.20055	0.000	0.000	0.000
20	0.000	0.52563	1.19910	0.000	0.000	0.000

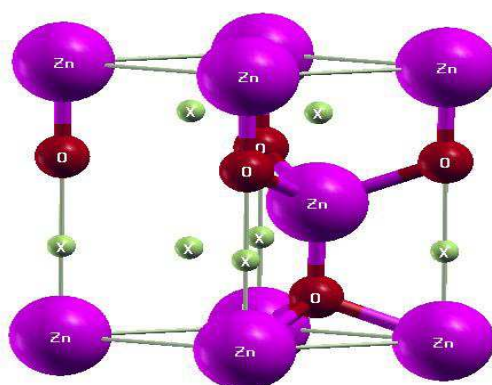
Tableau II: moment magnétique de différents défauts ponctuels dans ZnO

### III.4.1 Détails de calcul

Nous avons utilisé le code MACHIKANEYAMA2002v09 produit par H. Akai de l'université d'Osaka [46], nos calculs ont été effectués par la méthode Korringa-Kohn-Rostoker approximation potentiel cohérent (KKR-CPA) dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) avec le paramétrage de Moruzzi, Janak and Williams (MJW). L'effet relativiste a été considéré par l'approximation calaire relativiste. Pour la structure Wurtzite, des K-points plus élevés (jusqu'à 500) dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin sont choisis pour nos calculs. La forme du potentiel dans le cristal est rapprochée par un potentiel de type Muffin-tin, les fonctions d'onde dans les sphères respectives de Muffin-tin ont été augmentées dans un harmoniques réel jusqu'à  $l = 2$ , où  $l$  est le nombre quantique du moment angulaire défini à chaque emplacement.

Nous avons également effectué des calculs sur la super cellule de taille  $(1 \times 1 \times 2)$ , en utilisant le code FPLO sans CPA à l'aide de l'approximation de densité de spin local (LSDA) avec la paramétrisation proposé par de Perdew- Wang92, pour l'énergie d'échange et corrélation. L'effet relativiste est pris en considération, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Pour la structure Wurtzite, des K-points plus stable les énergies  $(8 \times 8 \times 8$  K-point) dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin sont choisis pour nos calculs. Le critère de convergence est fixé à  $10^{-8}$  Ha dans la procédure d'auto-cohérent. Comme la plupart de semi-conducteur II-VI dans un groupe composé binaire, ZnO cristallise en trois types de structure: blendede zinc, Rocksalt et Wurtzite hexagonale (Wz). Nos calculs de ZnO seront basés sur la symétrie Wurtzite qui correspond à la structure la plus stable dans les conditions

ambiantes. Cette structure cristalline présente la maille élémentaire hexagonale, avec deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et  $u$  paramètre interne définie comme la longueur de la liaison parallèle à l'axe  $c$ , en unités de  $c$ . Nous utilisons le paramètre de maille de ZnO,  $a=3.2427\text{\AA}$  et le rapport  $c/a=1.601$ . Ces valeurs sont comparables à ceux obtenus expérimentalement ( $a_{\text{exp}}=3.249\text{\AA}$  etc/  $a=1.602$ ). Pour chaque atome d'une sphère de rayon est choisitelle que le volume de la maille élémentaire est égale à la somme des volumes des sphères atomiques, Il faut choisir d'autres, d'abord " sphères à vide" ( $Z=0$ ) pour obtenir un empilement assez compact. Ainsi, dans le groupe d'espace  $P6_3mc$ , international tables de X-ray Cristallographie tableau n °186. Nous plaçons les deux coordinences tétraédriques métalliques des Zn ions dans les positions  $(0,0,0)$  et  $(1/3,2/3,1/2)$ , les deux d'oxygène-ions a été placé dans les positions  $(0,0,0.3450)$  et  $(1/3,2/3,0.8350)$ , un ensemble de quatre " sphères à vide" dans les positions  $(0,0,0.6725)$  ;  $(1/3,2/3,0.1725)$   $(2/3,1/3,0.1725)$  et  $(2/3,1/3,0.6725)$  voir le figure 20.



**Figure 20** : structure cristalline de ZnO avec des sphères vides.

### III.4.2 Etude électronique et magnétiques de l'oxygène interstitiel et antisites dans ZnO

Les résultats précédents du magnétisme dans les défauts ponctuels d'oxygène de type interstitiels ( $O_i$ ) et antisites ( $O_{Zn}$ ) dans ZnO, nous ont poussé à concentrer notre étude sur le comportement magnétique de l'oxygène riche en ZnO, l'oxygène est dans l'antisite ou interstitielle. Pour semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), il est très important de distinguer deux états, l'un ferromagnétique ; tous les moments des atomes magnétiques sont alignés dans une direction, ou le moment désordonné local (DLM) utilisé pour décrire

idéalement l'état de spin-glass à la température finie[45], le sens de tous les moments locaux sont répartis de façon aléatoire, de sorte que l'aimantation moyenne annule. L'étude du magnétisme dans les différents types de défauts ponctuels montre que seulement l'oxygène dans les interstitiels ou antisites possède un moment magnétique dans ZnO. Afin de déterminer l'état le plus stable magnétique, nous avons calculé les différences d'énergie magnétique  $\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$  entre l'état ferromagnétique (FM) et l'état de moment désordonné local DLM (l'état spin-glass). Cette quantité détermine la stabilisation de la phase magnétique dans les DMS. La variation  $\Delta E$  en fonction de la concentration à la fois de  $O_i$  et  $O_{Zn}$  les défauts dans ZnO sont donnés dans le tableau [III], et de montrer que  $\Delta E$  est positif et augmente avec la concentration de défauts oxygène interstitiels  $O_i$  dans ZnO, et  $\Delta E$  est négatif pour  $O_{Zn}$

Concentration %	Oxygen antisites $\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)	Oxygen interstitials $\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)	Curie température $T_C$ (K)
5	-0.197	0.1223	257.42
10	-0.191	0.2630	366.79
15	-0.131	0.6578	461.56
20	-0.026	1.0392	546.7

Tableau III : les énergies relatives de (FM) et (DLM) et la température de Curie ( $T_C$ ).

Ceux-ci montrent que l'état ferromagnétique est plus stable que la phase de spin-glass pour  $O_i$  et vice-versa pour la phase de spin-glass pour  $O_{Zn}$ . L'état DLM connue par la description de l'état de spin-glass de ferromagnétique au-dessus de la température de Curie ( $T_C$ ), et à partir de l'approximation de champ moyen (MFA), on peut estimer  $T_C$  de la différence totale d'énergie entre la DLM et le ferromagnétisme pour  $O_i$  aux différentes concentrations par l'équation suivante :

$$K_B T_C^{MFA} = \frac{2}{3} \frac{E_{DLM}^{CPA} - E_{FM}^{CPA}}{C}$$

Les résultats des calculs de  $T_C$  par l'équation à différentes concentrations de défauts interstitiels d'oxygène dans ZnO sont résumés dans le tableau précédent et schématisés dans la figure (21), cette figure montre que la température de Curie ( $T_C$ ) augmente avec la

concentration des interstitiels d'oxygène. Cela signifie que la zone de stabilité de la phase ferromagnétique augmente avec la concentration.

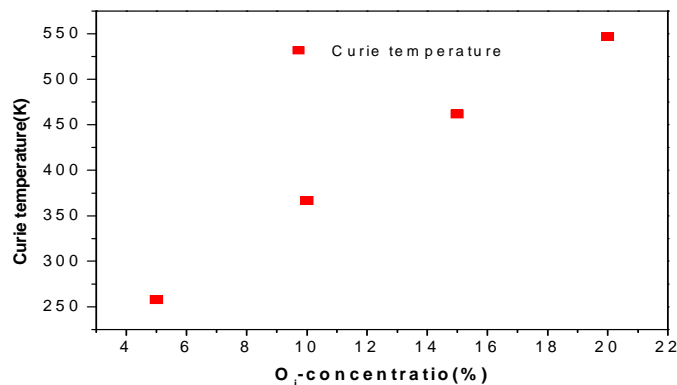


Fig21 : température de Curie en fonction de la concentration de défauts pour O<sub>i</sub>

La densité totale a été étudiée pour comprendre et expliquer le magnétisme le plus stable induit par l'oxygène interstitiel dans ZnO et le mécanisme de l'interaction d'échange considéré dans la phase ferromagnétique. Pour mieux comprendre le mécanisme dans le ferromagnétisme le plus stable dans des défauts accepteurs dans ZnO, on va tracer les densités d'états partiels (p) pour différentes concentrations de défauts interstitiels d'oxygène dans ZnO (Fig.22).

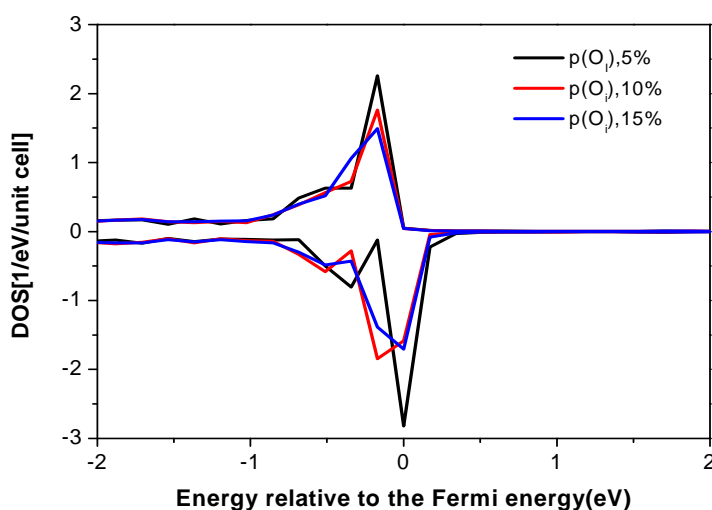
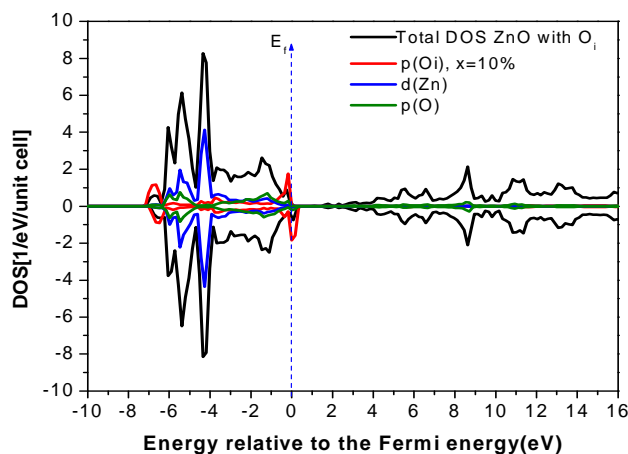


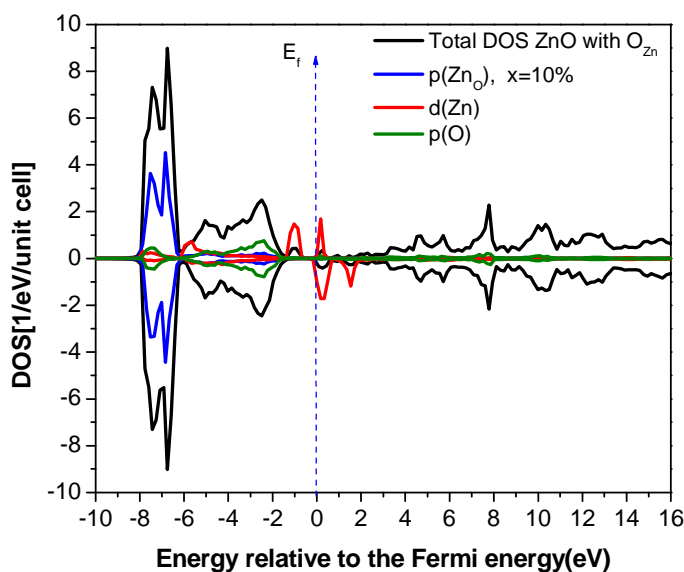
Fig 22 : (PDOS) de p(O<sub>i</sub>) pour différentes concentrations d'interstitiels d'oxygène.

L'énergie de Fermi se trouve dans la bande p minorité de (O<sub>i</sub>) défaut. Le gain d'énergie résulte de l'élargissement de la bande oxygène interstitielle avec la concentration. Augmentation du défaut O<sub>i</sub>, un transfert de poids (PDOS) est observé près de E<sub>F</sub> vers les basses énergies, conduisant à

un gain d'énergie, ce qui, conduit que le mécanisme dans le ferromagnétique est double échange Zener. Par conséquent défauts oxygène interstitiels sont demi-métal dans ZnO.



**Fig23** : la densité de l'état totale pour d'oxygène interstitiels  $O_i$



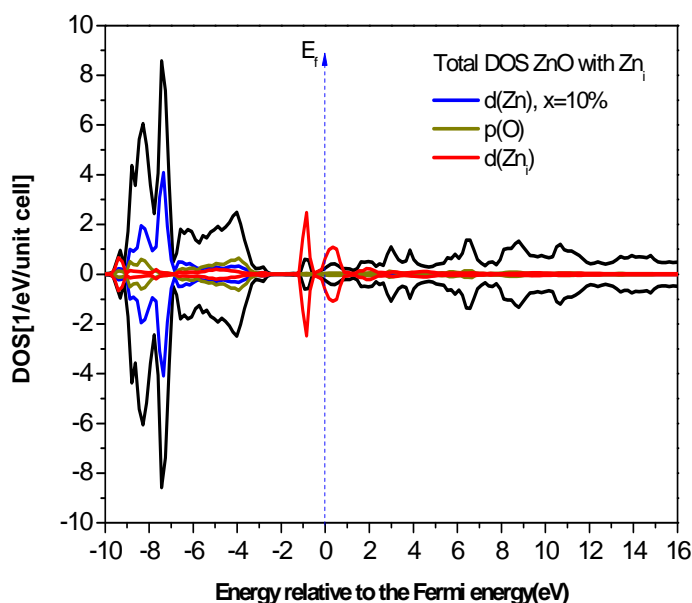
**Fig 24**: la densité de l'état totale pour d'oxygène antisites  $O_{Zn}$

Les Figures 23 et 24 qui présentent respectivement les densités de l'état total à une concentration de 10% des défauts pour l'oxygène de type interstitiel et antisites dans ZnO, montrent clairement que ces deux types de défauts induisent des trous supplémentaires dans la bande interdite. Par conséquent, ces défauts ( $O_i$  et  $O_{Zn}$ ) dans ZnO sont accepteurs. Ces résultats sont en bon accord avec les expériences. Des études récentes montrent que le recuit de ZnO dans l'air (O riche en condition), augmente la concentration de ces défauts ( $O_i$ ,  $O_{Zn}$  et  $V_{Zn}$ ).

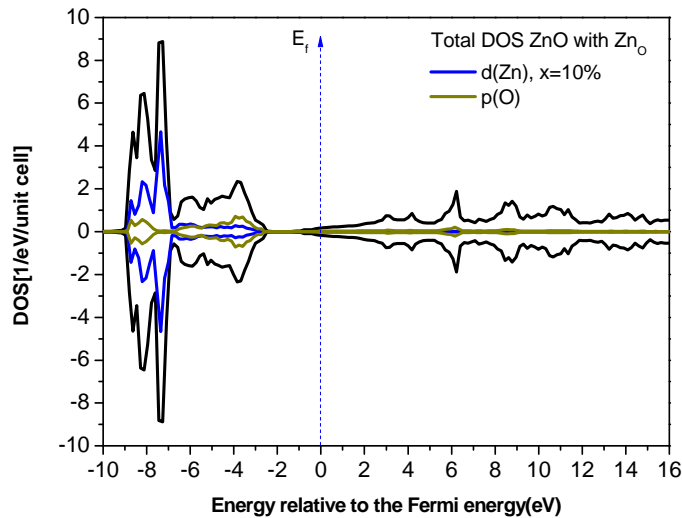
En plus, les mesures de photoluminescence ont révélé aucune augmentation de la concentration des lacunes de zinc et il a été montré expérimentalement que le comportement de ZnO était changé de type-n à type-p lorsque la pression d'oxygène augmente. En plus, l'énergie de formation de ces types de défauts ( $O_i$ ,  $O_{Zn}$  et  $V_{Zn}$ ) dans ZnO, a indiqué que l'insertion d'oxygène dans l'interstitiel est plus facile que  $O_{Zn}$  et  $V_{Zn}$ . Considérant tous les résultats précédents, l'oxygène interstitiel apparaît très probablement être le responsable des comportements de p-type dans ZnO lorsque l'on augmente la pression d'oxygène. L'oxygène interstitiel a également présenté les moments magnétiques locaux de la phase ferromagnétique dans ZnO.

### III .4.3 Etude électronique de zinc interstitiel ( $Zn_i$ ) et antisites ( $Zn_O$ )

Dans cette partie la densité totale des états à une concentration de 10% pour les zincs interstitiels ( $Zn_i$ ) et zinc antisites ( $Zn_O$ ) des défauts dans ZnO sont présentés dans les figures (25) et (26), respectivement.



**Fig25** : la densité totale de l'état pour Zinc interstitiels  $Zn_i$  dans ZnO



**Fig26:** la densité totale de l'état pour zinc antisites  $O_{Zn}$  dans ZnO

Ces figures montrent clairement que le minimum la bande de conduction se déplace vers niveau de Fermi. Par conséquent, les zincs interstitiels ( $Zn_i$ ) et les antisites ( $Zn_O$ ) défauts sont donneurs comme les lacunes de l'oxygène que nous avons mentionné dans le paragraphe précédent. Même le comportement d'un donneur, et comme cela a été indiqué dans la partie de l'énergie de formation, que ce ne sera pas responsable de la conduite de n-type dans ZnO. Le  $Zn_i$  toujours donne des électrons à la bande de conduction, bien que ces électrons peuvent bien sûr être toujours lié au centre de défaut de l'état masse effective hydrogénique, Le  $Zn_i$  se comporte donc comme un donneur peu profond, en accord avec l'observation expérimentale. Le  $Zn_i$  et  $V_O$  ont été considérés comme tels défauts dans les premières études expérimentales et théoriques, mais l'impact sur les propriétés électroniques de ZnO a été un sujet de controverse à expliquer, surtout à l'origine de la conductivité de type n. Le  $Zn_i$  et  $Zn_O$  est de défauts peu profonds et la  $V_O$  est donneur profond qui ne peut produire une forte concentration de carie électrons. En plus, l'énergie de formation de ces types de défauts ( $Zn_i$ ,  $Zn_O$ , et  $V_O$ ) en fonction de la concentration en ZnO, a indiqué que l'insertion du zinc dans l'interstitie est plus facile que  $Zn_O$ , et  $V_O$ , et les calculs de structure électronique indiquent que les porteurs d'électrons mis en place par ( $Zn_i$ ) et ( $Zn_O$ ) dans la bande de conduction est transporteur itinérant, ce genre de défauts introduit un électron mobile dans le minimum la bande de conduction.

---

## Article

### Origin of magnetism from native point defects in ZnO

B. Khalil<sup>1</sup>, H. Labrim<sup>2</sup>, O. Mounkachi<sup>3</sup>, B. Belhorma<sup>2</sup>, A. Benyoussef<sup>1,3,4</sup>, A. El  
Kenz<sup>1,\*</sup> and E. Ntsoenzok<sup>5</sup>

<sup>1</sup> LMPHE, (URAC), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco

<sup>2</sup> Centre National de l'Energie, des sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), B.P. 1382, R.P  
; Rabat, code postal : 10001, Rabat.

<sup>3</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MAScIR, Rabat, Morocco

<sup>4</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

<sup>5</sup> CEMHTI-CNRS, Site Cyclotron 3A, rue de la férolierie 45071 Orléans, France

### Abstract

Based on the first-principle calculations by using the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method in connection with the local density approximation (LDA), we study theoretically the electronic and magnetic properties of different point defects in ZnO, which are Zinc interstitials ( $Zn_i$ ), Zinc antisites ( $Zn_O$ ), Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Oxygen antisites ( $O_{Zn}$ ) defects in ZnO. The supercell calculations were also performed using the full potential local-orbital (FPLO) band structure scheme.

This work presents detailed information about total and local density of states at some concentrations of these defects; the stability of the ferromagnetic state compared with the spin-glass state is investigated by comparing calculating their total energy. The results show on one hand that  $Zn_i$  and  $Zn_O$  produce a shallow donor bellow the bottom of the conduction band (CB), while  $O_i$  and  $O_{Zn}$  produces the shallow acceptors above the top of the valence band (VB), and moment magnetic; on other hand that the ferromagnetic state is more stable than the spin-glass in Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and vice versa for oxygen antisites ( $O_{Zn}$ ) of native point defects in ZnO. The other native point defects ( $Zn_i$ ,  $Zn_O$ ,  $V_O$  and  $V_{Zn}$ ) have a zero magnetic moment. The results show that the Curie temperature increases with the concentration of interstitial oxygen.

**Keywords:** *Ab-initio, p-type and n-type defects, ferromagnetic, spin-glass, curie temperature.*

\* Corresponding authors: elkenz@fsr.ac.ma

---

## I. Introduction

Interest on zinc oxide (ZnO) has grown during the recent years due to the progress in crystal growth [1] and to its unique optical and electronic properties. ZnO has a direct band gap of about 3.37eV at ambient temperature, similar to gallium nitride (GaN) which can be thought as an alternative compound for optoelectronic applications. ZnO has been reported to exhibit ferromagnetic behavior above room temperature [2], making it a prospective material for spintronics applications. Point defects have an important effect on the electronic and optoelectronic properties of semiconducting materials. Identification and quantification of point defects is necessary to understand the microscopic processes leading to the specific properties of semi-conductors.

Previous research had established that ZnO has always activation energies between 30 and 60 meV [3]. Many groups have studied various ZnO-based DMS (Diluted Magnetic Semiconductors); most of them used 3d transition metals (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu) as dopants. The transition metals have a partially filled d state, which contains unpaired electrons which are responsible for the magnetic behaviour [4]. Defects and impurities in materials may be native or introduced during the manufacturing process with a major contribution from defects induced by implantation, since the latter is a fundamental step in the elaboration (doping of the semiconductor). Knowledge on ion implantation damage in the ZnO and their evolution is still very limited; in particular, the properties of defects created (their nature, charge state and their evolution with thermal treatments) are not yet sufficiently established, except for some molecular dynamics simulations [5].

In this paper, we study the behaviour of different point defects in ZnO, which are Zinc interstitials ( $Zn_i$ ), Zinc antisites ( $Zn_O$ ), Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Oxygen antisites ( $O_{Zn}$ ), on the electrical and magnetic properties of ZnO, using the method based on the the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method in connection with the local density approximation (LDA). Stability of magnetism in these last native point defects in ZnO is discussed; ferromagnetic state and the disordered local moment (DLM) state are considered. The Curie temperature is estimated from the total energy difference between the (DLM) and the (FM) state by using a mapping on the Heisenberg model in mean field approximation.

---

## II. Calculation details

We use the MACHIKANEYAMA2009 package produced by Pr. Akai from OSAKA University [7], calculations were performed by the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method in connection with the local density approximation (LDA) with the parameterization of Moruzzi, Janak and Williams (MJW) [8]. The relativistic effect was considered by the scalar relativistic approximation. The form of the potential is approximation by the muffin tin model. The wave functions in the muffin-tin spheres were expanded with the real harmonics up to  $l=2$ , where  $l$  was the angular momentum defined at respective sites. We use higher K-points up to 500 in the irreducible part of the first Brillouin Zone. We performed also supercell ( $1 \times 1 \times 2$ ) calculations using the full potential local-orbital (FPLO) band structure scheme without CPA. In the FPLO [8] method, a minimum basis approach with optimized local orbitals is employed, which allows for accurate and efficient total energy calculations, the convergence of the total energies (10–6 Hartree), We use  $8 \times 8 \times 8$  K-points in the irreducible part of the first Brillouin zone.

Like most of semiconductor in II-VI binary compound group, ZnO crystallizes in three types of structure: Zinc blende, Rocksalt and hexagonal Wurtzite (Wz). Our calculations of ZnO will be based on the Wz symmetry which corresponds to the most stable structure at ambient conditions [9,10,11]. This crystalline structure has hexagonal unit cell, with two lattice parameters ( $a$  and  $c$ ) and the internal parameter  $u$  defined as the length of the bond parallel to the  $c$  axis, in units of  $c$ . We use the lattice parameter of ZnO  $a=3.2427 \text{ \AA}$  and the ratio  $c/a=1.601$ . These values are comparable to those obtained experimentally ( $a_{\text{exp}}=3.249 \text{ \AA}$  and  $c/a=1.602$ ) [12,13].

For each atom a sphere radius is chosen such that the volume of the unit cell equals the sum of the volumes of the atomic spheres. One must choose additional, initially "empty" spheres (ES) ( $Z=0$ ) to achieve a good packing [14]. Thus, in the space group P63mc, International Tables of X-ray Crystallography Table No. 186, we place the two tetrahedrally coordinated metal-ions in the positions  $(0,0,0)$  and  $(1/3,2/3,1/2)$ , the two oxygen-ions was placed in the positions  $(0,0,0.3450)$ , a set of four ES in the positions  $(0,0,0.6725)$ ;  $(1/3,2/3,0.1725)$   $(2/3,1/3,0.1725)$  and  $(2/3,1/3,0.6725)$  see fig(1).

---

### III. Result and discussion:

#### Magnetic properties and Electronic of native point defects in ZnO

For this, we will study in this part, the electronic structure and magnetic for Zinc interstitials ( $Zn_i$ ), Zinc antisites ( $Zn_O$ ), Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Oxygen antisites ( $O_{Zn}$ ) defects in ZnO, with Wz symmetry using the KKR- CPA method with the (MJW) parameterization that is more stable than (VWN) parameterization. Before beginning this type of study, we have made preliminary magnetic calculations in different types of point defects mentioned above, in order to identify the defects having a magnetic behavior in ZnO. The results of this calculation are summarized in table [I] and show that only the ZnO having oxygen in the site interstitials or antisites have a non-zero magnetic moment.

#### 1-Magnetic properties of oxygen interstitial and antisites defects in ZnO

Based on previous results of the magnetism, we will focus our study on the magnetic behavior of oxygen-rich ZnO, where the oxygen is in the antisite or interstitial. For dilute magnetic semiconductors (DMS), it is very important to distinguish two states, the ferromagnetic one, where all moments of the magnetic atoms are aligned in one direction, or the disordered local moment (DLM) state used conveniently to describe spin-glass state at finite temperature [15], where the direction of all local moments are randomly distributed, so that the average magnetization vanishes. The study of magnetism in various types of pointdefects shows that only the oxygen in the interstitials or antisites have a magnetic moment. In order to determine the most stable magnetic state, we calculated the magnetic energy differences  $\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$  between the ferromagnetic state (FM) and the disordered local moment (DLM) state (or spin glass state). This quantity determines the stabilization of the magnetic phase in the DMS. The variation of the  $\Delta E$  as function of the concentration of both the  $O_i$  and the  $O_{Zn}$  defects in ZnO are given in table [II], and show that  $\Delta E$  is positive and increases with concentration of oxygen interstitials defects  $O_i$  in ZnO, and  $\Delta E$  is negative for  $O_{Zn}$ . These show that the ferromagnetic state is more stable than the spin glass phase for  $O_i$  and vice versa for the spin glass phase for  $O_{Zn}$ . The DLM state known by the description of the spin-glass state of ferromagnetic above the Curie temperature ( $T_C$ ), and combining the mean field approximation (MFA), we can estimate  $T_C$  from total energy difference between the DLM and the ferromagnetic for  $O_i$  at different concentrations by the following equation

$$K_B T_C^{MFA} = \frac{2}{3} \frac{E_{DLM}^{CPA} - E_{FM}^{CPA}}{C}$$

---

Results of  $T_C$  calculations by equation at different concentrations of oxygen interstitials defects in ZnO are summarized in Table (II) And schematized in Figure.(2), The last shows that the Curie temperature ( $T_C$ ) increases with concentration of oxygen interstitials. This means that the area of stability of the ferromagnetic phase increases with the concentration. Total density of state was studied in order to understand and to explain the more stabilized ferromagnetism induced by Oxygen interstitials in ZnO and the mechanism of exchange interaction considered in ferromagnetic phase. Figures.3(a,b) and 4(a,b) which present respectively the total density of state at concentration 10% for Oxygen in interstitials and antisites defects in ZnO, show clearly for these two types of defects induced in ZnO additional holes in the band gap. Therefore these defects ( $O_i$  and  $O_{Zn}$ ) in ZnO are acceptors. This is in a perfect agreement with the results given in [16]. Previous studies showed that during annealing in air (O-rich condition), the concentration of these defects ( $O_i$ ,  $O_{Zn}$  and  $V_{Zn}$ ) increases [17] ; moreover, photoluminescence measurements revealed no augmentation in concentration of Zinc vacancies [18] and it was shown experimentally that the behavior of ZnO changes from n-type to p-type when the oxygen pressure increases[19].

In addition, the formation energy of these types of defects ( $O_i$ ,  $O_{Zn}$  and  $V_{Zn}$ ) in ZnO, indicated that the insertion of oxygen in the interstitial is easier than  $O_{Zn}$  and  $V_{Zn}$ . Considering all the previous results, oxygen interstitial seems most probably to be the responsible of the p-type behaviors in ZnO [19] when increasing the O pressure. Oxygen interstitial also introduced the local magnetic moments and the ferromagnetic state phase in ZnO. In order to understand and to explain the more stabilized ferromagnetism with acceptor defects in ZnO, the density of states (DOS) was calculated for different concentrations of defects oxygen interstitials in ZnO (Fig.5). The Fermi energy lies in the minority p band of  $O_i$  defect. The energy gain arises from the broadening of the interstitial Oxygen p band with increasing  $O_i$  defect concentration; a transfer DOS weight is observed from around  $E_F$  to lower energies, leading to an energy gain, which, as we will show, stabilizes the ferromagnetic state.

## **2-Electronic structure of native point defects in ZnO**

### **Donor defects in zinc interstitials ( $Zn_i$ ) and zinc antisites( $Zn_O$ )**

In this part the total density of states at concentration 10 % for Zinc interstitials ( $Zn_i$ ) and Zinc antisites ( $Zn_O$ ) defects in ZnO are shown in the figures 6(a,b) and (7) respectively. These figures clearly show that the below conduction band the displacement to the Fermi level. For that there are electrons energy levels near the top of the band gap so that they can be easily

---

excited in to the conduction band. Therefore the Zinc interstitials ( $Zn_i$ ) and the Zinc antisites ( $Zn_O$ ) defects are donors same with the vacancies of oxygen we were mentioned are donor. Even at a donor's behavior, and as was indicated in part of the formation energy, that it will not be responsible to conduct N-type in ZnO. The  $Zn_i$  will always donate electrons to the conduction band, although these electrons can of course still be bound to the defect centre in hydrogenic effective mass states [20], The  $Zn_i$  therefore behaves a shallow donor, in agreement with experimental observation [16, 21, 22]. The  $Zn_i$  and  $V_O$  were considered as such defects in early experimental and theoretical studies, but the impact on The ZnO electronic properties was a subject of controversy to explain particularly the origin of the n-type conductivity [23]. the  $Zn_i$  and  $Zn_O$  are shallow donors and the  $V_O$  is deep donor that cannot produce a high concentration of carrie electron [16]. Several other candidates have been proposed on the basis of first-principles calculation: the H impurities account for most of the n-type conductivity in ZnO samples [24]. Photoluminescence measurements showed that the zinc interstitials is more likely responsible for n-type and not oxygen vacancies [18]. In addition, the formation energy of these types of defects ( $Zn_i$ ,  $Zn_O$ , and  $V_O$ ) as a function of the concentration in ZnO, indicated that the insertion of Zinc in the interstitial is easier than  $Zn_O$ , and  $V_O$ , and the electronic structure calculations indicate that electron carrier introduced by ( $Zn_i$ ) and ( $Zn_O$ ) in conduction band is itinerant carrier in keeping with their, those type of defects introduces a mobile electron in conduction band minimum. Considering all the previous results, Zinc interstitial seems most probably to be the responsible of the n-type behaviors in ZnO [25- 29].

---

## IV. Conclusion

In this paper, the native point defects in ZnO, which are Zinc interstitials ( $Zn_i$ ), Zinc anti-sites ( $Zn_O$ ), Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Oxygen anti-sites ( $O_{Zn}$ ), was investigated in detail by ab initio electronic structure and magnetic calculations based on the LDA using the KKR-CPA method. According to the present calculations for magnetism in various types of point defects shows that only the oxygen in the interstitials or antisites has a magnetic moment, with the ferromagnetic state is more stable than the spin glass phase for Oxygen interstitials ( $O_i$ ), and vice versa for the spin glass phase for Oxygen anti-sites ( $O_{Zn}$ ). We find that Curie temperature increase with increasing concentration of  $O_i$ . The results showed on one that  $O_i$  and  $O_{Zn}$  produces the shallow acceptors above the top of the valence band, while  $Zn_i$  and  $Zn_O$  produces shallow donors bellow the bottom of the conduction band. So the n-type conductivity observed in ZnO may be due to  $Zn_i$ .

---

### Figure caption

**Figure 1:** Crystal Structure of ZnO with empty spheres

**Figure 2:** Curie temperature as function of defect concentration for  $O_i$

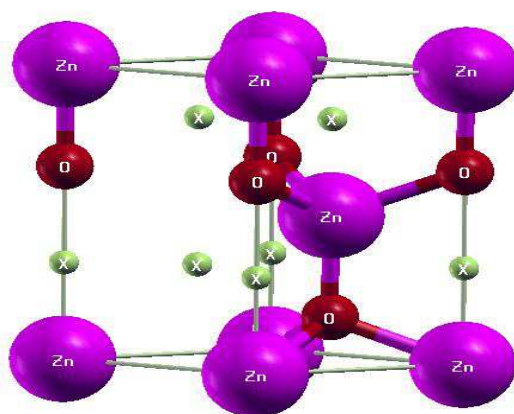
**Figure 3:** a) Total density of state (the black line) for Oxygen interstitials  $O_i$ ,  $p(O_i)$  state (red line)  $d(Zn)$  state (blue line)  $p(O)$  state (Olive line) for:  $x=0.1$ , b)  $O_i$  total density of state for  $x=0.1$

**Figure 4:** a) Total density of state (the black line) for Oxygen antisites  $Zn_O$ ,  $p(O_i)$  state (red line)  $d(Zn)$  state (blue line)  $p(O)$  state (Olive line) for:  $x=0.1$ , b)  $Zn_O$  total density of state for  $x=0.1$

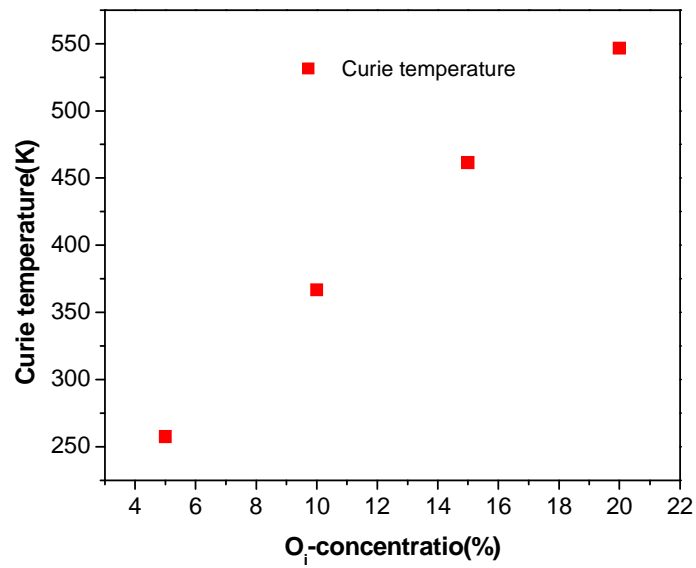
**Figure 5:**  $p(O_i)$  state of different Oxygen interstitials

**Figure 6:** a) Total density of state (the black line) for Zinc interstitials  $Zn_i$ ,  $d(Zn_i)$  state (red line)  $d(Zn)$  state (blue line)  $p(O)$  state (Olive line) for:  $x=0.1$ , b)  $Zn_i$  total density of state for  $x=0.1$

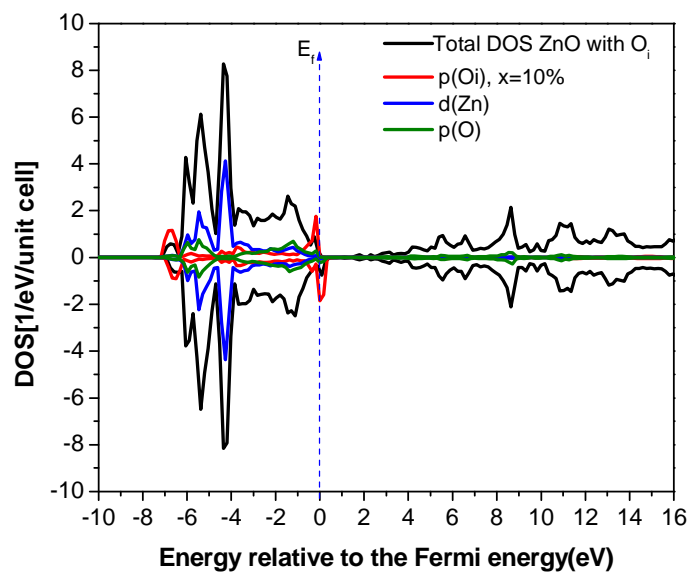
**Figure 7:** a) Total density of state (the black line) for Zinc antisites  $O_{Zn}$ ,  $d(Zn)$  state (blue line) and  $p(O)$  state (Olive line) for:  $x=0.1$



**Fig:1**



**Fig.2**



**fig(3 .a)**

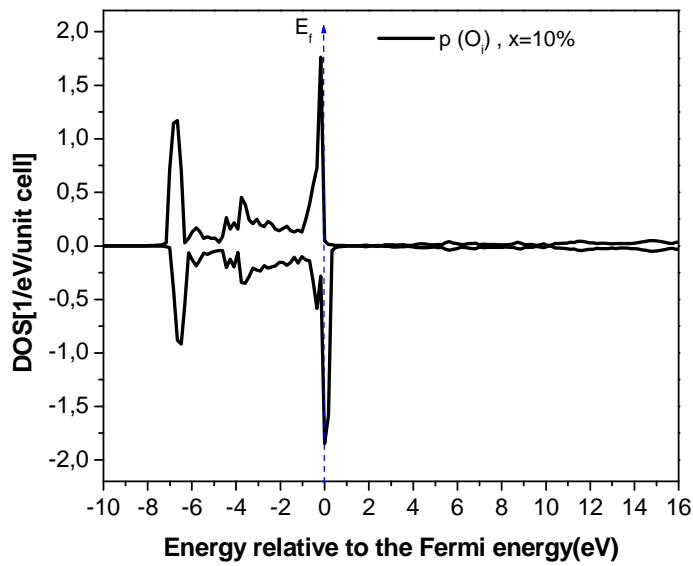


fig:(3.b)

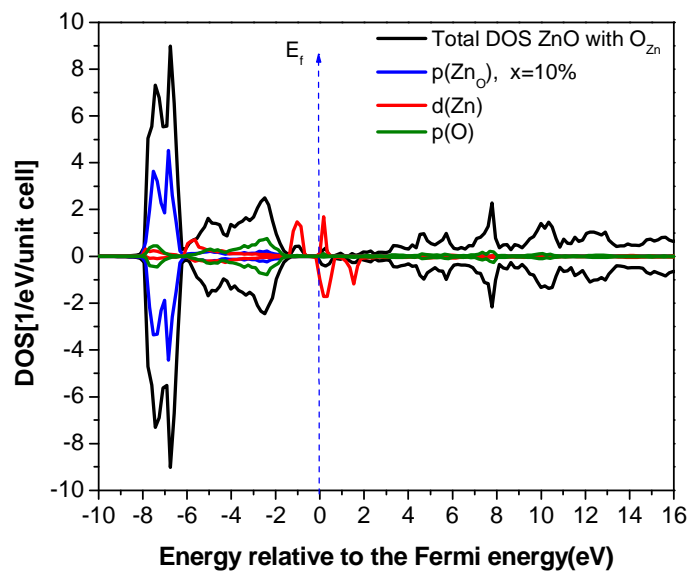


fig:(4.a)

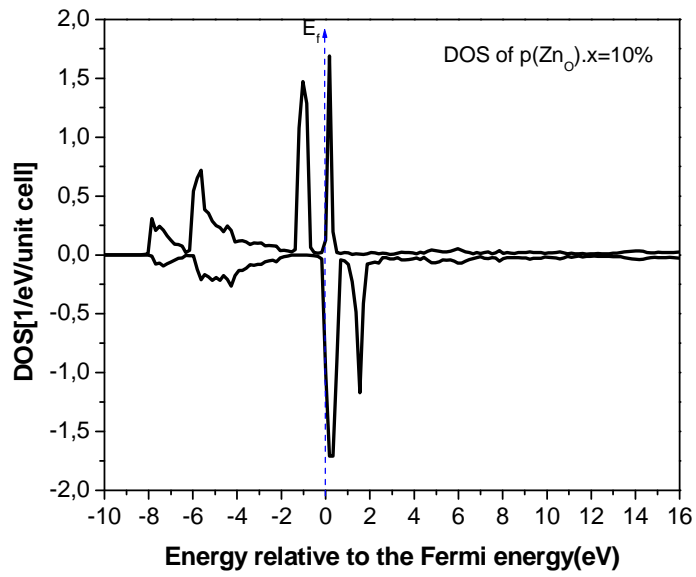


fig:(4.b)

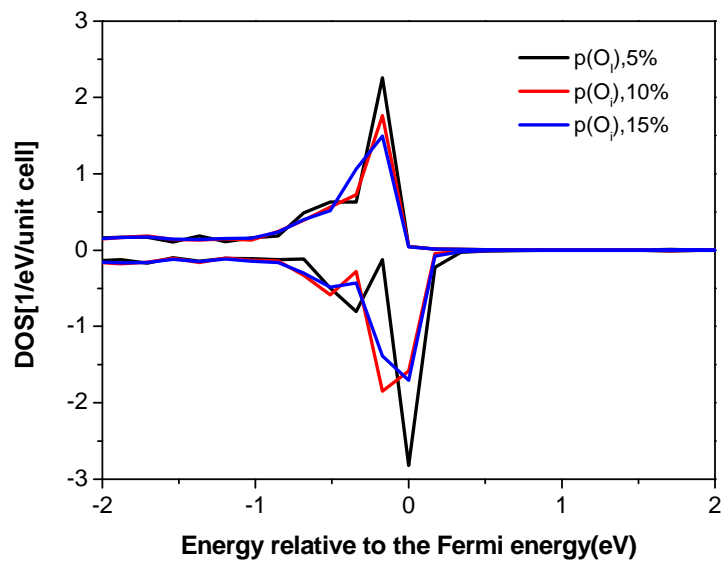


Fig :5

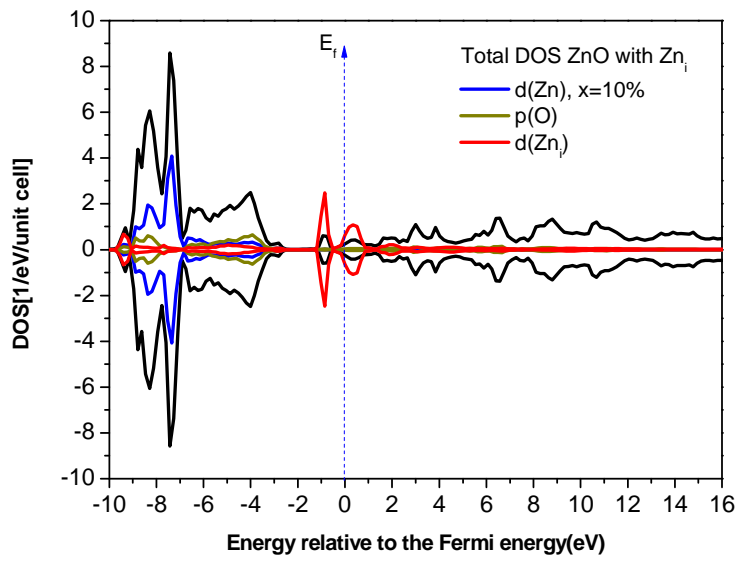


fig : (6 .a)

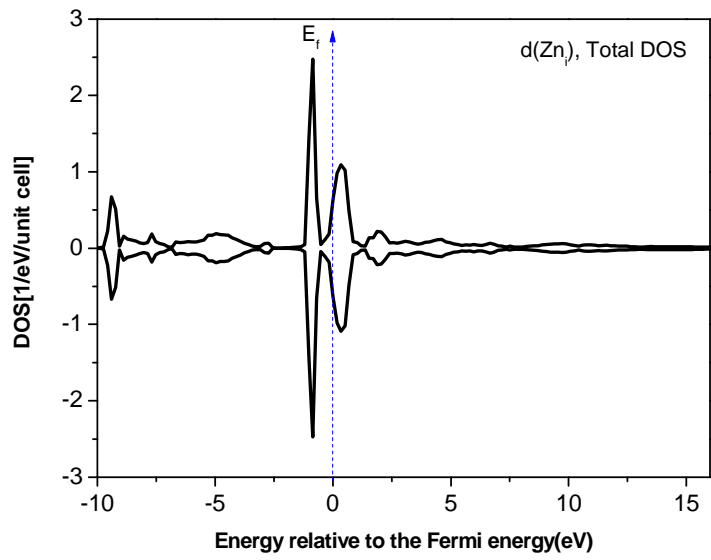
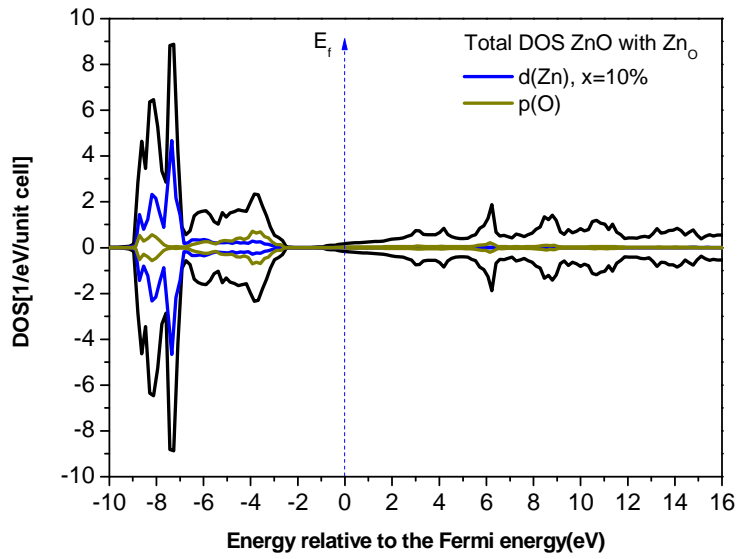


fig : (6 .b)



**fig:7**

	Total Moment in defect of Oxygen			Total Moment in defect of Zinc		
	$V_O$	$O_i$	$O_{Zn}$	$V_{Zn}$	$Zn_i$	$Zn_O$
5	0.000	0.39783	1.37206	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.47041	1.21295	0.000	0.000	0.000
15	0.000	0.50189	1.20055	0.000	0.000	0.000
20	0.000	0.52563	1.19910	0.000	0.000	0.000

**Table I:** Moment magnetic of different sites native point defects in ZnO

---

Concentration	Oxygen antisites $\Delta E = E_{\text{DLM}} - E_{\text{FM}}$ (mRy)	Oxygen interstitials $\Delta E = E_{\text{DLM}} - E_{\text{FM}}$ (mRy)	Curie temperature $T_C$ (K)
5	-0.197	0.1223	257.42
10	-0.191	0.2630	366.79
15	-0.131	0.6578	461.56
20	-0.026	1.0392	546.7

**Table II:** the relative energies of (FM) and (DLM) orderings and Curie temperature ( $T_C$ )

---

### III.6. References

- [1] F. Tuomisto, A. Mycielski and K. Graszka, *Superlattices and Microstructures* 218–221, 42 (2007)
- [2] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nat. Mater.* 673, 2 (2003)
- [3] D.C. Look, G.c. Farlow, Pak poom, R echuhon *Physical Review Lettres* 95, 225502 (2005)
- [4] Miaojuan Ren, Xianyang Feng, Ping Li, Xiaojing Liu, Zhong Zhang, *Solid State Communications* 151, 864-866 (2011)
- [5] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Phys. Rev. B* 77, 205411 (2008)
- [6] M. Gacic, G. Jakob, C. Herbort, H. Adrian, T. Tietze, S. Brück, and E. Goering, *Phys. Rev. B* 75, 205206 (2007).
- [7] H. Akai, MACHIKANNEYAMA2002v08, Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Japan (akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp)
- [8] V.L.Mouruzzi, J.F.Janak, and A.R.Williams; *Calculated Properties of Metals*, Pergamon Press, New York (1998)
- [9] Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Lin, Z. and Hess, A.C. *Physical Review B: Condensed Matter*, 62, 1660, (2000).
- [10] Jaffe, J.E. and Hess, A.C. *Physical Review B: Condensed Matter*, 248, 7903. (1993)
- [11] Weast, R.C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th edn, CRC Press, Boca Raton, FL. (1997)
- [12] E. Kisi and .M. M. Elcombe, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* C45, 1867 (1989).
- [13] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, *PHYSICAL REVIEW B* 80, 035331 (2009) 1997.
- [14] O. Mounkachi, A. Benyoussef, A. El Kenz, E.H. Saidi, E.K. Hlil, *J. Appl. Phys* 106, 093905 (2009)
- [15] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, P. H. Dederichs ISIR, Osaka University, 567-0047 Osaka, Japan and IFF, Research Center Julich, D-52425 Julich, Germany
- [16] Anderson Janotti, Chris G. Van de Walle *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 58–65
- [17] B.Lin, Z.Fu, Y.Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 7

- 
- [18] Rakhesh, M.Junaid Bushiri, V. K. Vaidyan, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 9, 3740 – 3742 No. 12, (2007)
- [19] J. B. Yi, C. C. Lim, G. Z. Xing and al PRL 104, 137201 (2010)
- [20] G. D. Mahan, J. Appl. Phys. 54, 3825 (1983).
- [21] D. C. Look, C. Coskun, B. Claflin, G. C. Farlow, Physica B 340-342 (2003).
- [22] Kröger F A (1974) The Chemistry of Imperfect Crystals vol 2, 2nd edn Amsterdam: North-Holland
- [23] M. D. McCluskey and S. J. Jokela Journal of Applied Physics 106, 071101 (2009)
- [24] Hausmann A and Tuerle W (1973) Z. Phys. 259 189
- [25] Hoffmann K and Hahn D Phys. Status Solidi A 24 637, (1974)
- [26] Utsch B and Hausmann A Z. Phys. B 21 27, 1975
- [27] Hausmann A and Utsch B Z. Phys. B 21 217, 1975
- [28] Hagemark K I J. Solid State Chem. 16 293, 1976
- [29] Neumann G Current Topics in Materials Science vol 7 ed E Kaldis (Amsterdam: North Holland) p 152, 198
- [30] A.Fert, A. Friederich, AND Al ,Giant Magnetoressitance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Supperlattices, Phy. Rev.Lett. 61(1988), p2472.
- [31] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers. 1986. "Layered Magnetic Structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe-layers across Cr-interlayers". Physical Review Letters. 57, 2442.
- [32] H. Ohno, Science 281, 951(1998)
- [33] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara Phys. Rev. B, 57, 2037 (1998)
- [34] M. Grün, A. Haury, J. Cibert and A. Wasiela J. Appl. Phys. 79, 7386 (1996)
- [35] J. C. Slater, « Simplification of the Hartree-Fock Method », dans Phys. Rev., vol. 81, (1951), p. 385-390
- [36] G. H. Jonker et J. H. van Santen, Physica, 16, p 337 (1950)
- [37] J. H. van Santen et G. H. Jonker, Physica, 16, p 599 (1950)
- [38] C. Zener, Phys. Rev. 81, 440 (1951)
- [39] C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951)
- [40] Kudrnovsky J, Turek I, Drchal V, Maca F, Weinberger P and Bruno P 2004 Phys. Rev B 69 115208
- [41] Sato K and Katayam-Yoshida H 2002 Semicond. Sci. Technol. 17 367

- 
- [42] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287 :1019, 2000.
- [43] R. R. Dos Santos, L. E. Oliveira, and J. D'Albuquerque E Castro., *J. Phys. : Condens. Matter*, 14, p. 3751, (2002). "Hole concentration in a diluted ferromagnetic semiconductor".
- [44] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Phys. Rev. B* 77, 205411 (2008).
- [45] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, P. H. Dederichs ISIR, Osaka University, 567-0047 Osaka, Japan and IFF, Research Center Julich, D-52425 Julich, Germany
- [46] H. Akai, MACHIKANNEYAMA2002v08, Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Japan akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp

---

**CHAPITRE IV : DEFAUT ET  
DOPAGE DANS LES  
SEMICONDUCTEURS  
MAGNETIQUES DILUES (DMS)**

---

---

## IV.1 ZnO dopé par Mn avec défauts

ZnO et ses dérivés matériaux dopés ont été récemment dans la mise au point d'un sujet de recherche intense et continue dans la physique de la matière condensée. Un grand nombre de travaux expérimentaux ont été préparé pour le système (Zn, Mn) O dopé. Néanmoins, malgré la possibilité d'amélioration dans la méthode de synthèse et des traitements pour contrôler les concentrations de divers défauts, le système (Zn, Mn) O dopé reste encore moins clair. En particulier, la nature fondamentale des interactions magnétiques entre impuretés de métaux de transition, et l'origine du magnétisme dans ZnO sont en cours de développement. Les résultats expérimentaux et les calculs théoriques proposés montrent que le ferromagnétisme dans un tel matériau dopé dû à l'existence des défauts ponctuels intrinsèques. Cette proposition a déclenché des études approfondies [1-2]. En particulier, la prédiction théorique du ferromagnétisme à température ambiante dans Mn dopé ZnO a été faite en utilisant la théorie du champ moyen [3]. Du point de vue expérimental, le ferromagnétisme a été observé dans les films de ZnO dopés avec Mn à la température de Curie supérieure à 290 K. Expérimentalement, la prévision du ferromagnétisme à température ambiante dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux : les méthodes de préparation, techniques de mesure, choix du substrat, l'effet des porteurs de charge présents pendant la synthèse, par exemple (H ou O), et des défauts de type accepteur ou donneur. En plus, il a été trouvé que l'état ferromagnétique est stable pour V, Cr, Fe, Co, Ni dopé ZnO [4]. Néanmoins, il a été démontré que pour Mn dopé ZnO l'état de spin-glass est plus stable. Récemment, il y a plusieurs essais pour expliquer ces résultats contradictoires avec les résultats expérimentaux. En particulier, il a été proposé que le comportement ferromagnétique est dû soit en raison de lacunes d'oxygène ou vacants de zinc [5, 6]. Théoriquement, la structure électronique et les propriétés magnétiques de ZnO dopé par Mn ont été calculés à partir du calcul *ab initio*, en utilisant différentes méthodes, telles que la méthode VASP, KKR-CPA et de pseudo potentiel montrant que Mn se stabilise dans l'état spin glass ou antiferromagnétique. Pour le cas de KKR-CPA. D. Işan et al [7] prouvent avec une étude théorique que les défauts de type accepteur peuvent changer l'état de spin-glass de (Zn,Mn)O en l'état ferromagnétique. Dans un autre travail Mounkachi et al [8] ont montré qu'on puisse observer l'état ferromagnétique si la bande p de l'Azote (N) est bien hybridée avec la bande 3d de l'impureté de manganèse au niveau de Fermi  $E_f$  pour des concentrations élevées en trous dans (Zn, Mn)(O,N).

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le rôle des défauts ponctuels sur les propriétés magnétiques du matériau Mn dopés ZnO. Plus précisément, nous discutons la stabilité du magnétisme entre DLM et les FM dans un tel système. Cela peut être fait en calculant la différence d'énergie magnétique  $\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$  entre l'état ferromagnétique et l'état DLM (ou de l'état de spin-glass). Cette quantité peut déterminer la stabilisation de la phase magnétique dans les DMS en utilisant la méthode de simulation KKR-CPA. En particulier, la valeur négative de cette quantité correspond au fait à la phase de spin-glass est plus stable que l'état FM et vice-versa. Dans le cas de Mn dopé ZnO avec des concentrations allant jusqu'à 5%, il a été démontré que le système est ferromagnétique, alors que pour les autres concentrations l'état de spin-glass est la plus stable. En effet, nos calculs effectués, et présentés dans le tableau I, la différence d'énergie pour les concentrations 10% à 25% de Mn dopé ZnO est négative, ces résultats compatibles avec les résultats théoriques obtenues à l'aide de LSAD.

Concentration of Mn (%)	$E_{FM}$ (Ry)	$E_{DLM}$ (Ry)	$\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)
5	-7344.1375261	-7344.1375052	0.0209 (FM)
10	-7216.7490773	-7216.7495244	-0.4471 (DLM)
15	-7089.3613195	-7089.3620789	-0.7594 (DLM)
20	-6961.9741905	-6961.9752171	-1.0266 (DLM)
25	-6834.5873394	-6834.588909	-1.5696 (DLM)

Tableau I : les énergies relatives de (FM) et (DLM) dans le système (Zn, Mn) O dopé.

Par ailleurs, certains défauts ponctuels jouent un rôle important dans la stabilisation de l'état FM dans le système ZnO dopé. Cependant, le système sans défauts est spin-glass, tandis que les défauts introduits peuvent rendre le système ferromagnétique. Il résulte de ces résultats que nous pouvons convertir les états DLM à ceux FM stables en introduisant des trous dans le système. Comme a été fait dans [9], le co-dopage (Zn, Mn) O avec un élément du système N peut changer l'état de spin-glass à l'état ferromagnétique. Dans ce travail, nous avons augmenté la concentration de trous (accepteurs) défauts ponctuels natifs dans le système (Zn,

Mn) O dopé. Les accepteurs utilisés dans notre système sont l'oxygène interstitiels ( $O_i$ ) et les postes vacants de zinc ( $V_{Zn}$ ).

#### IV.1.a Oxygène interstitiels ( $O_i$ ) dans ZnO dopé par Mn

Nous avons étudié le système (Zn, Mn) O dopé avec interstitiels d'oxygène ( $O_i$ ) qui sont considérés comme accepteurs [10]. Il est bien connu que les accepteurs permettent d'introduire des trous dans le système correspondant dopé. Cela peut être exploré pour créer des états ferromagnétiques en agissant sur le couplage ferromagnétique entre les spins de Mn. Nos calculs, pour quelques concentrations d'oxygène d'interstitiels 10%, 15%, 20% et 25% dans le système (Zn, Mn) O, montrent que les différences d'énergie totale est positive. Cela indique que la phase ferromagnétique est plus stable que les spin-glass. La grande valeur positive de  $\Delta E$  est associée à la grande stabilité du ferromagnétisme. Dans le tableau II, nous pouvons observer clairement que l'augmentation de concentrations d'oxygène interstitiels, la valeur de  $\Delta E$  est largement positive et, l'interaction d'échange ferromagnétique grandit

[ $O_{in}$ ]		moment Mn	Moment $O_i$	$E_{tot}=E_{FM}$ (mRy)	$\Delta E=E_{DLM}-E_{FM}$ (mRy)	Curie température $T_C$ (K)
10 %	Zn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O	3.433	-0.155	-7373.98159	5.041	1061.23
	Zn <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O	-3.21	0.297	-7246.604132	2.7309	1437.25
	Zn <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> O	-3.088	0.359	-7119.221624	1.2164	512.63
15 %	Zn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O	3.52	-0.099	-7104.2954	3.874	815.54
	Zn <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O	3.32	-0.215	-7261.5200	1.2196	513.49
	Zn <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> O	3.18	-0.293	-7134.1435	2.0051	703.5

Tableau II : énergies relatives de (FM) et (DLM) dans le système (Zn, Mn) O dopé avec  $O_i$ . Pour expliquer que le magnétisme est plus stable par interstitiels d'oxygène dans le système (Zn, Mn) O et le mécanisme de l'interaction d'échange pris en compte dans la phase ferromagnétique, nous avons étudié la densité totale de l'état. Figures 27(a, b) et 28(a, b) présentant respectivement la densité de l'état totale et partielle à une concentration de 10% et 15% pour l'oxygène interstitielles avec une concentration de 15% pour Mn dopé ZnO montrent clairement que l'interaction d'échange Mn(3d)- Mn(3d) par des trous mobiles est le responsable du ferromagnétisme.

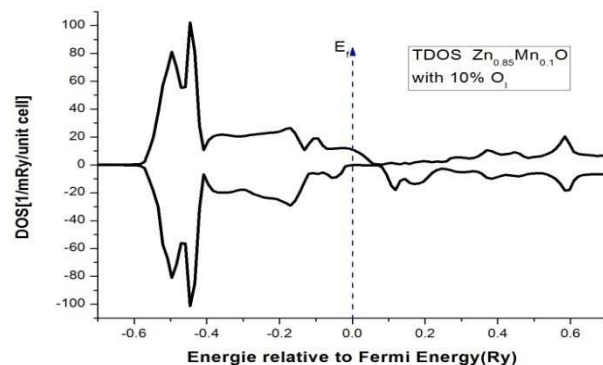


Fig 27(a) : la densité totale de l'état pour Mn (10%) dopé ZnO avec d'oxygène interstitiels  $O_i$  (10%)

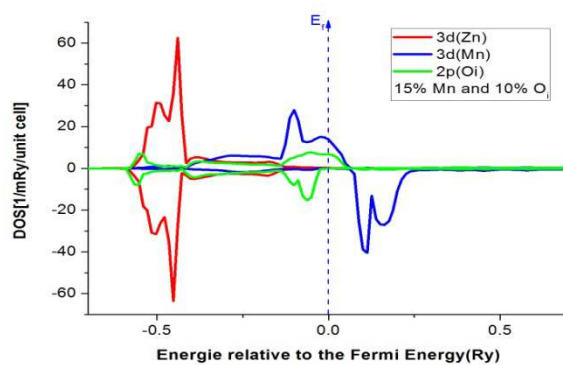


Fig27(b) : la densité partielde l'état pour Mn (10%) dopé ZnO avec d'oxygène interstitiels  $O_i$  (10%)

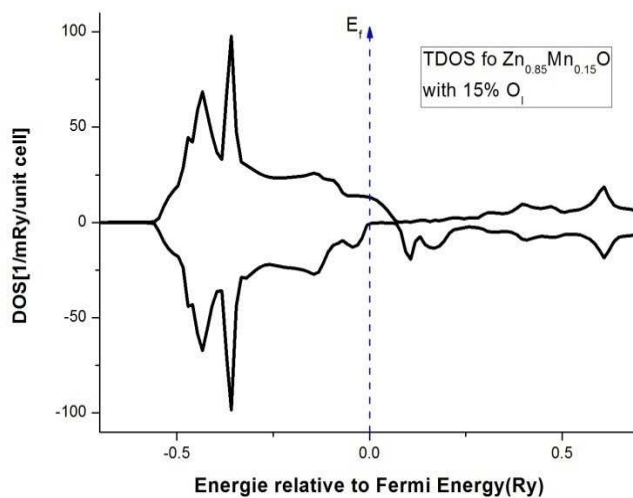


Fig28(a) : la densité totale de l'état pour Mn (15%) dopé ZnO avec d'oxygène interstitiels  $O_i$  (15%)

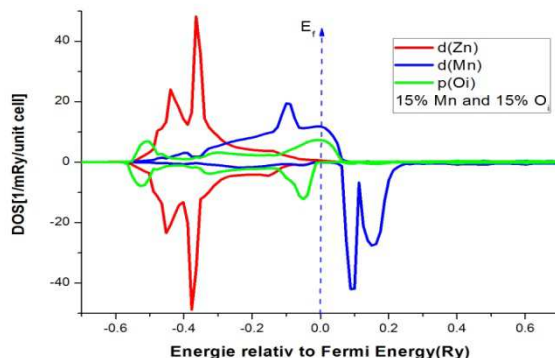


Fig 28(b) : la densité partiel de l'état pour Mn (15%) dopé ZnO avec d'oxygène interstitiels  $O_i$  (15%).

En effet, la bande de valence se compose de pic Zn(3d) et O(2p) près du niveau de Fermi, tandis que la bande de conduction se compose des états Zn(4s). D'après les figures mentionnées, nous voyons également que Mn (3d) apparaissent dans la bande interdite de ZnO. Cette observation suggère que l'état ferromagnétique est stabilisé, le mécanisme dans l'état ferromagnétique est double échange. L'énergie de Fermi passe par la densité de spin-up et il provoque une délocalisation de Mn d-électrons. L'oxygène interstitiel semble très probablement être le responsable des comportements de type p dans le matériau ZnO.

#### IV.1.b Lacunes de zinc ( $V_{Zn}$ ) dans ZnO dopé par Mn

Dans cette partie, nous étudions les effets des défauts lacunes de Zinc sur les propriétés magnétiques et électriques dans le système (Zn, Mn) O dopé. Pour cela, nous avons varié les concentrations de  $V_{Zn}$  de 5%, 10% et 15% avec le système (Zn, Mn) O dopé. Les résultats de nos calculs effectués, présentés dans le tableau III, donne les différences d'énergie total  $\Delta E$  entre l'état ferromagnétique et l'état de spin-glass dans les défauts lacunes de zinc avec le système (Zn, Mn) O dopé.

[V <sub>Zn</sub> ]		moment Mn	E <sub>tot</sub> =E <sub>FM</sub> (mRy)	ΔE=E <sub>DLM</sub> -E <sub>FM</sub> (mRy)	Curie température T <sub>C</sub> (K)
10 %	Zn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O	-3.02	-6626.2025	0.17	Low
	Zn <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O	2.98	-6498.8138	0.649	859.7
	Zn <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> O	-2.62	-6371.4271	1.2251	1044.9
15 %	Zn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O	3.52	-6267.2692	0.016	Low
	Zn <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O	3.24	-6139.8858	1.08	456.14
	Zn <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> O	-2.97	-6012.4994	1.63	572.46

Tableau III : énergies relatives de (FM) et (DLM) dans le système V<sub>Zn</sub> avec (Zn, Mn) O dopé

Pour toutes les concentrations de V<sub>Zn</sub> dans le système (Zn, Mn) O dopé, nous avons constaté que la valeur ΔE est positive et montre que la phase ferromagnétique est plus stable que les DLM (ou les spin-glass). Cela peut se comprendre par le fait que le V<sub>Zn</sub> dans ZnO n'implique pas un comportement magnétique transparent. Notre calcul de différence d'énergie ΔE pour la V<sub>Zn</sub> dans le système (Zn, Mn) O dopé est en accord avec ceux déjà obtenus théoriquement en utilisant la méthode LSDA et GGA. Afin de comprendre la stabilité de l'état ferromagnétique, et le mécanisme d'interaction entre les ions magnétiques dans le système (Zn, Mn) O dopé de type p, les densités des états ont été calculés pour différentes concentrations d'atomes et de défauts dans (Zn, Mn) O (fig 30).

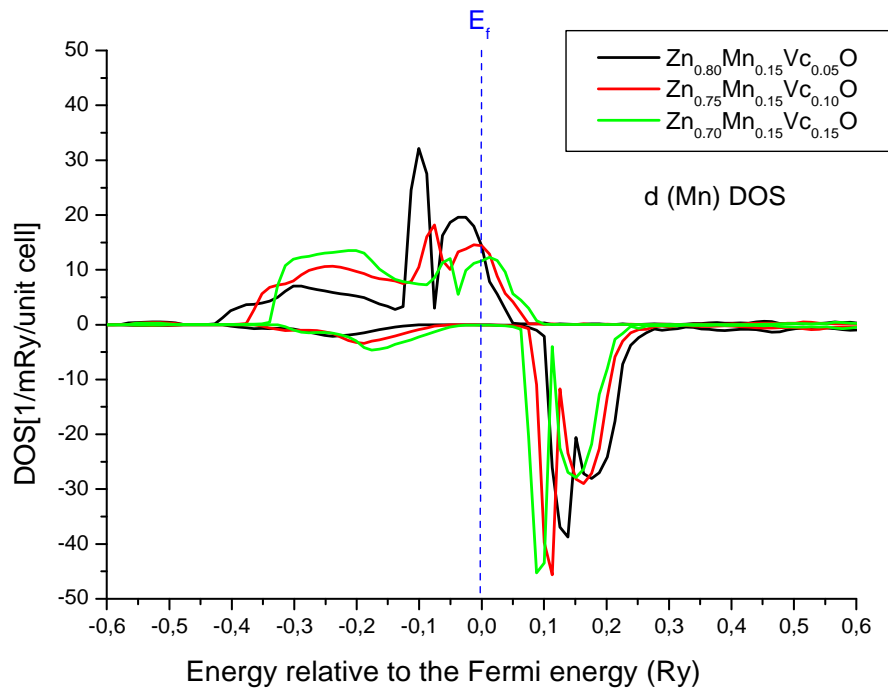


Fig 30 : la densité totale de l'état pour d(Mn) dopé ZnO avec lacunes de zinc (5% ,10%, 15%) .

D'après la figure 30, nous observons que les niveaux d de Mn sont décalés vers la basse énergie quand la concentration des lacunes de Zinc augmente. Cela indique une large hybridation entre Mn(d) et O(p). En plus, nous constatons un élargissement des niveaux d ce qui est une propriété du mécanisme d'échange p-d. En utilisant la méthode de champ moyen, nous obtenons une grande valeur de  $T_c$  : 859.7K pour  $Zn_{0.75}Mn_{0.15}Vc_{0.1}O$  et 1144.9K pour le cas du  $Zn_{0.70}Mn_{0.15}Vc_{0.15}O$ . Dans le composé  $Zn_{0.75}Mn_{0.15}Vc_{0.1}$ , nous avons une polarisation 100% avec une bande d'impureté large  $\sim 1.6eV$  pour  $Zn_{0.75}Mn_{0.15}Vc_{0.1}O$  et  $\sim 1.1eV$  pour  $Zn_{0.70}Mn_{0.15}Vc_{0.15}O$ , dû à la grande hybridation de la couche  $3d$  du manganèse avec la bande de valence, ce qui rend le matériel demi métallique. Ce qui indique que le système (Zn, Mn)O avec les lacunes de Zinc devient de type-p, et avec une température de Curie au-dessus de la température ambiante fait un matériel potentiellement important pour l'injection de spin.

---

## Article

### **Ferromagnetism from Acceptors of Native Point Defects in (Zn, Mn)O Doped Systems**

B. Khalil<sup>1</sup>, H. Labrim<sup>2</sup>, O. Mounkachi<sup>3</sup>, B. Belhorma<sup>2</sup>, A. Benyoussef<sup>1,3,4</sup>, A. El  
Kenz<sup>1,\*</sup> and A. Belhaj<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LMPHE, (URAC), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco

<sup>2</sup> Centre National de l'Energie, des sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) , Rabat,  
Morocco.

<sup>3</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MAScIR, Rabat, Morocco

<sup>4</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

### **Abstract**

In this paper, we represent a theoretical study of the (Zn, Mn)O doped system with native point defects of ZnO as oxygen interstitials ( $O_i$ ) and zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ). Under these defects, it has been shown that the ground state can be converted from spin glass to ferromagnetic phase, by performing ab initio density functional theory calculations relying on Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method employing the local density approximation (LDA) with the parameterization by Morruzi, Janak and Williams. The stability of magnetism in the (Zn, Mn)O doped system with different native point defects has been discussed, we find that acceptor-like defects ( that is  $O_i$ ,  $O_{Zn}$  and  $V_{Zn}$ ) may cause the enhancement of the ferromagnetic characteristics in ZnMnO with increasing  $T_c$ . Based on the theoretical results, we suggest that the native point defects have a key role with respects to the FM properties. Using the mean field approximation, the Curie temperature, in our studied model, is estimated.

Keywords: *Ab-initio, acceptor, ferromagnetic, spin-glass, Curie temperature.*

\* Corresponding authors: [elkenz@fsr.ac.ma](mailto:elkenz@fsr.ac.ma)

---

## I-Introduction

Point defects have an important effect on the electronic and optoelectronic properties of semiconducting materials. In particular, the identification and the quantification of such points help to understand the microscopic processes leading to the specific properties of semiconductors. Defects and impurities in semiconducting materials may be native or embedded during the manufacturing process with a major contribution from defects induced by implantation. The latter is a fundamental step in the elaboration of doping materials. However, ion implantation damage in materials and their evolution are still very limited and deserve deeper investigations[1-7]. The properties of defects created (their nature, charge state and their evolution with thermal treatments) are not yet sufficiently developed, except for some molecular dynamics simulations. Among many candidates, ZnO and its derived doped materials have been recently in the focus of an intense and ongoing topic research in the condensed matter physics and related topics. A huge number of experimental works have been prepared for the (Zn, Mn)O doped system. However, despite of possibility refinements in the synthetic method and of treatment improvements to control the various defects concentrations, the (Zn,Mn)O doped system still remains far from a clear picture [8-10]. In particular, the fundamental nature of the magnetic interactions between transition metal impurities, and the origin of the magnetism in ZnO are still under development. Experimental results and theoretical calculations proposed that ferromagnetism in such a doped material has been due to the existence of intrinsic point defects. This suggestion has triggered extensive studies and investigations[11-14]. In particular, the theoretical prediction of room temperature ferromagnetism in Mn- doped p-type ZnO has been done using mean field theory [4]. From the experimental point of view, the ferromagnetism with Curie temperature higher than 290 K was observed in Mn-doped ZnO films and it was demonstrated by the parallel alignment of magnetic moment mediated by acceptor defects [5, 6]. Moreover, it has been found that ferromagnetic state was stable for V, Cr, Fe, Co, or Ni doped ZnO[7]. However, it has been shown that only doped ZnO with Mn element involve spin glass ground state.

Recently, there are several attempts trying to explain these controversial results. In particular, it has been proposed that the ferromagnetic behaviour is either due to oxygen vacancies [15, 16], or to zinc vacancies [17, 18]. Alternatively, it has been suggested that intrinsic defects and interstitial zinc at the surface could be the responsible for the observed magnetic phases in the (Zn, Mn)O doped system [19,20].

---

The aim of this work is to contribute to these activities by presenting a theoretical study of the (Zn, Mn)O doped system with different native point defects in ZnO, which are Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Zn vacancies ( $V_{Zn}$ ). Based on the the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method employing the local spin density approximation (LSDA), we show that some defects can convert the ground state from spin glass to ferromagnetic. In particular; we discuss the stability of magnetism in the (Zn, Mn)O doped system with different native point defects in ZnO. The ferromagnetic state (FM) and the disordered local moment (DLM) state are also considered in this present study. Generally, Sato was induced by hole doping in the Mn atom doped ZnO, as increasing the hole concentration by the substitution of O with N, the ferromagnetic state is suddenly stabilized [7]. But, we induced hole as Oxygen interstitials the ferromagnetic more stable the DLM. Comparing with the study realized by Mounkachi in which he introduced the Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) in ZnO doped Mn [21], shows that ferromagnetic phase induced by oxygen interstitials is more stable than that obtained by Zinc vacancies. Besides the total energy of the system (Zn, Mn) O with oxygen interstitials is more stable than the Zinc vacancies. This means it is very easy to insert  $O_i$  that create  $V_{Zn}$  in the same system. Using a mapping on the Heisenberg model in mean field approximation, we estimate the Curie temperature from the total energy difference between DLM and FM states.

## II- Model and Methodology

Here, our present calculations based on the density functional theory using the MACHIKANEYAMA2009 package proposed by Pr. Akai [22]. This approach is relying on computations performed by KKR-CPA method. In our numerical simulations, we explore LSDA which is based on the parameterization given by Moruzzi, Janak and Williams (MJW) [23]. The relativistic effect has been considered using the scalar relativistic approximation. Moreover, the potential form is approximately given by the muffin tin model. The corresponding wave functions in the muffin-tin spheres have been expanded with the real harmonics up to  $l=2$ , where  $l$  is the angular momentum defined at different sites. In what follows, we use higher K-points up to 500 in the irreducible part of the first Brillouin Zone.

In the present work, our ZnO calculations will be based on the Wz structure being the most stable one at ambient conditions [24-26]. This crystalline structure has hexagonal unit cell with the two lattice parameters (" $a$ " and " $c$ ") and an extra internal parameter  $u$  defined as the length of the bond parallel to the  $c$  axis, in units of  $c$ . Here we specify the lattice parameter of

---

ZnO “ $a$ ” and it takes the value 3.2427Å and the ratio “ $c/a$ ” is 1.601. In fact, these parameter values are compatible to the ones obtained experimentally namely  $a_{exp}=3.249$  Å and  $c/a=1.602$  [27, 28].

It is worth noting that for each atom the sphere radius is taken such that the volume of the unit cell is the sum of the volumes of the all atomic spheres. In order to achieve a good packing [29], we should add initially "empty" spheres (ES) with ( $Z = 0$ ) representing atomic inter-sites. Using the space group P63mc in the International Tables of X-ray Crystallography Table No. 186, we put the two tetrahedral coordinated metal-ions in the positions (0,0,0) and (1/3,2/3,1/2). The two oxygen-ions have been placed in the position (0,0,0.3450), while a set of four ES has been localized at the positions (0,0,0.6725), (1/3,2/3, 0.1725), (2/3,1/3, 0.1725) and (2/3,1/3, 0.6725). This atomic configuration is presented in figure 1.

### III-Results and discussions

The main objective of this work is to investigate the role of native point defects on magnetic properties of ZnO material doped with some Mn concentrations. More precisely, we discuss the magnetic transition between DLM and FM states in such a system. This can be done by calculating the magnetic energy difference  $\Delta E=E_{DLM}-E_{FM}$  between the FM state and DLM state (or spin glass state). This quantity can determine the stabilization of the magnetic phase in the DMS using KKR-CPA simulation method. In particular, the negative value of this quantity corresponds to the fact that the spin glass phase is more stable than FM state and vice versa. In the case of Mn-doped ZnO with concentrations up to 5%, it has been shown that the system has a ferromagnetic behavior[7]. In this doped (Zn, Mn)O system, the spin glass state is stable due to the absence of itinerant carrier and the contribution of the double-exchange interaction with the ferromagnetism.

Effectively, our performed calculations, presented in table 1, on magnetic energy difference for the same concentration of Mn-doped in ZnO recover the theoretical results obtained using LSDA [7]. Moreover, certain native point defects play crucial role in stabilizing the FM state in no doped ZnO system [29]. In connection with this result, it has shown in [30] that the origin of the ferromagnetic is intrinsic which is due to the defects studied in[31].However, sample without defects are paramagnetic, while those sharing defects may become ferromagnetic. It follows from these results that we can convert DLM states to FM stable ones by introducing holes into the system [8, 9]. As made in [32], co-doping (Zn,Mn)O system with N element can change the ground state from spin glass to ferromagnetic. In this

---

work, we increase concentration of holes by implementing acceptor native point defects in the (Zn,Mn)O doped system. The acceptors used in our system are oxygen interstitials ( $O_i$ ) and zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ). In what follows, we discuss the effect of the Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) on the magnetic behavior in the (Zn, Mn)O doped system using LSDA.

### **A-Oxygen interstitials in (Zn, Mn)O doped system**

In this subsection, we will study the (Zn, Mn)O doped system with oxygen interstitials ( $O_i$ ) which are considered as acceptors [33]. It is well known that the acceptors allow one to introduce holes carriers in the corresponding doped system. This can be explored to create ferromagnetic states by turning on the ferromagnetic coupling between Mn spins. Roughly speaking, our calculations for two concentrations of Oxygen interstitials 10% and 15% in the (Zn, Mn)O system show that the total energy differences is positive. This indicates that the ferromagnetic phase is more stabilized than anti-ferromagnetic. The large positive value of  $\Delta E$  is associated with the high stability of ferromagnetism. From the table 2, we can observe clearly that increasing the value of  $\Delta E$  and oxygen interstitials concentrations, the FM exchange interaction is growing up. This can be explained by the hybridation between  $O_i(2p)$  and  $Mn(3d)$ . As a conclusion, it follows that the area of stability of the ferromagnetic phase increases with the concentration.

In order to understand and explain the more stabilized ferromagnetism induced by oxygen interstitials in (Zn,Mn)O system and the mechanism of exchange interaction considered in ferromagnetic phase, we have studied the total density of state. Figures.2 (a,b) and 3(a,b) presenting respectively the total and partial density of state at concentration 10% and 15% for Oxygen in interstitials with concentration 15% for Mn in ZnO, reveal clearly that the holes induced by oxygen interstitials ( $O_i$ ) leads to have partly majority spin-up for d-state of Mn. By magnetic moment calculation (see table 2), we have the indirect interaction between Mn-Mn via oxygen interstitial ( $3d[Mn(\uparrow)]-2p[O_i(\downarrow)]-3d[Mn(\uparrow)]$  or  $3d[Mn(\downarrow)]-2p[O_i(\uparrow)]-3d[Mn(\downarrow)]$ ) see table 2. The interstitial oxygen is responsible for the change of the ground state from spin glass to the ferromagnetic state in Mn doped ZnO. This is correlated with the experimental study realized by Chia-Lung et al on the films of  $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$  and  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$  which showed that the increase the concentration of  $O_i$  and  $V_{Zn}$  in  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$  may lead to the enhancement of ferromagnetism [34]. This stabilization of the ferromagnetic state is due to the double exchange mechanism. Indeed, the valence band consists of peak of Zn 3d states and O 2p states near the Fermi level, while the conduction band consists of Zn 4s states. From

---

the mentioned figures we see also that additional Mn 3d bands appear in the band gap of ZnO. The Fermi energy passes through the spin-up density of states and it causes a delocalization of Mn d-electrons. Oxygen interstitial seems most probably to be the responsible of the p-type behaviors in the ZnO material[33].

It is interesting to note that the stability of FM states in the above studied system in the presence of Oxygen interstitial of native point defects allow us to estimate the Curie temperature ( $T_C$ ). Indeed, using the mean field approximation (MFA), we can find  $T_C$  from total energy difference between the DLM and the ferromagnetic for  $O_i$  at different concentrations. From the following equation (1)

$$K_B T_C^{MFA} = \frac{2}{3} \frac{E_{DLM}^{CPA} - E_{FM}^{CPA}}{C}$$

We get the results summarized in Table 2. The later shows that the Curie temperature ( $T_C$ ) is bigger than the room temperature.

### **B. Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ )in (Zn, Mn)O system**

In this part, we study the effects of zinc vacancy defects on the magnetic properties in the (Zn, Mn)O doped system. To do so, we vary the concentrations of  $V_{Zn}$  from 10% and 15% with (Zn,Mn)O system. The result of our performed calculations, presented in the table 3, give the total energy differences  $\Delta E$  on the  $V_{Zn}$ . This can be understood by the fact that the  $V_{Zn}$  in ZnO does not involve any transparent magnetic behavior. However, for other concentrations we have found that the positive value of  $\Delta E$  corresponds to the fact that the ferromagnetic phase is more stabilized than DLM. Our calculated magnetic energy difference for the  $V_{Zn}$  in the (Zn, Mn)O doped system agrees with those already obtained theoretically using LSDA method. Figures 4(a,b) presents the partial density of state at 15% of Mn(d) and O(p) with some concentrations of Zn vacancies. From this figure we observe that increasing concentrations of Zn vacancies the Mn(d) levels go down in energy. This leads to a large hybridization between the Mn(d) and O(p). The Mn levels broaden out to give a rather wide band. According to [35], this is very important for p-d exchange mechanism. Half-metallic property is defined as only one spin is occupied at the Fermi level and the other empty. Half-metallic must fulfill a requirement of integral moment. According to be for  $V_{Zn}$  from 10% and 15% with (Zn,Mn)O system to have half-metallic properties and the FM configurations are stable. Our results agree with the theoretical prediction of ferromagnetic in Mn-doped ZnO with Zn vacancies [21]. In [1], it has been confirmed that the defects are behind the ferromagnetic in

---

the (Zn, Mn)O doped system and the dominant defects can be related to zinc vacancy type. Finally, using the equation (1), we estimate the corresponding  $T_C$ . The obtained values for  $T_C$  are given in table 3.

#### **IV. Conclusion**

In this work, we have studied theoretically the (Zn, Mn)O doped system with different native point defects in the ZnO material. These defects are Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Zn vacancies ( $V_{Zn}$ ). Our simulations have been performed using density functional theory (DFT) employing the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method. Electronic exchange-correlation has been dealt with using the local spin density approximation (LSDA). In particular, we have shown that such defects can convert the ground state from the disordered local moment to ferromagnetic states. Following in this direction, we have discussed the stability of magnetism in the (Zn, Mn)O doped system with different native point defects. Our finding results have been important to explain the behavior of the ferromagnetic state and the disordered local moment (DLM) state. Based on Heisenberg model in mean field approximation, we have estimated the Curie temperature using the total energy difference between the DLM and the FM states.

---

## References

- [1] S. Chattopadhyay, S. K. Neogi, A. Sarkar, M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, A. Banerjee, S. Bandyopadhyay 81.05.Dz, 61.72.J-, 81.40.Rs
- [2] P. Sharma, K. Sreenivas, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 3617.
- [3] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, Phys. Rev. **L95**, 225502 (2005)
- [4] T. Dietel, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and, D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000)
- [5] Q. Xu, H. Schmidt, S. Zhou, K. Potzger, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer, P. Esquinazi, C. Meinecke, and M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **92**, 082508 (2008)
- [6] D. Iuşan, B. Sanyal, and O. Eriksson, Phys. Rev. **B 74**, 235208 (2006).
- [7] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L485.
- [8] S.W. Jung, S.-J. An, G.-C. Yi, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 4561.
- [9] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, Nature Mater. **2** (2003) 673
- [10] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 958.
- [11] S. A. Chambers, Surf. Sci. Rep. **61**, 345 (2006).
- [12] J. M. D. Coey, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **10**, 83 (2007).
- [13] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, and F. Zeng, Mat. Sci. Eng. R **62**, 1 (2008).
- [14] C. D. Pemmaraju, and S. Sanvito Phys. Rev. Lett. **94**, 217205 (2005).
- [15] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh and C. N. R. Rao, Phys. Rev. **B 74**, 161306 (2006).
- [16] S. Banerjee, M. Mandal, N. Gayathri and M. Sardar, Appl. Phys. Lett. **91**, 182501 (2007).
- [17] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe and P. Jena, Phys. Rev. **B 77**, 205411 (2008).
- [18] N. H. Hong, J. Sakai and V. Briz'e, J. Phys.: Cond. Mat. **19**, 036219 (2007).
- [19] Q. Xu, et al, Appl. Phys. Lett. **92**, 082508 (2008).
- [20] Z. Yan, Y. Ma, D. Wang, J. Wang, Z. Gao, L. Wang, P. Yu and T. Song, Appl. Phys. Lett. **92**, 081911 (2008).
- [21] O. Mounkachi, A. Benyoussef, A.E. Kenz, E.H. Saidi, E.K. Hill, J. Appl. Phys. **106** (2009) 093905.
- [22] H. Akai, MACHIKANNEYAMA2002v08, Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Japan (akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp)

- 
- [23] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [24] Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Lin, Z. and Hess, A.C. *Physical Review B: Condensed Matter*, **62**, 1660, (2000).
- [25] N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason, D.C. Reynolds, D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1334.
- [26] Weast, R.C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th edn, CRC Press, Boca Raton, FL. (1997).
- [27] Jaffe, J.E. and Hess, A.C. *Physical Review B: Condensed Matter*, **248**, 7903. (1993)
- [28] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, *PHYSICAL REVIEW B* **80**, 035331 (2009).
- [29] B. Khalil, H. Labrim, O. Mounkachi, B. Belhorma, A. Benyoussef, A. El Kenz, E. Ntsoenzok, *J Supercond Nov Magn*, DOI 10.1007/s10948-011-1381-4
- [30] S. J. Clark, J. Robertson, S. Lany, and A. Zunger; *Physical Review B* **81**, 115311 (2010)
- [31] J.M.D. Coey, *Curr. Opin Solid State Mater. Sci.* **10** (2006) 8392
- [32] A. Tiwari, et al., *Solid State Commun.* **121** (2002) 371.
- [33] D. Maouche, P. Ruterana, L. Louail, *Phys. Lett. A* **365** (2007) 231–234.
- [34] Chia-Lung Tsai, Yow-Jon Lin, Jia-Hong Chen, Hsing-Cheng Chang, Ya-Hui Chen, Lance Horng, Yu-Tai Shih, *Solid State Communications* **152** (2012) 488–492
- [35] P.H. Dedrichs, K. Sato and Katayama-Yoshida, *Phase Transitions* **78**, 851 (2005).

## Figure captions

**Figure 1:** Crystal Structure of ZnO with empty spheres

**Figure 2:** a) Total density of state (the black line) for oxygen interstitials  $O_i$  with (Zn, Mn)O system, for:  $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$  with 10%  $O_i$ , b) d(Zn) state (red line), d(Mn) state (blue line) and p( $O_i$ ) state (yellow line)

**Figure 3:** a) Total density of state (the black line) for oxygen interstitials  $O_i$  with (Zn, Mn)O system, for:  $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$  with 15%  $O_i$ , b) d(Zn) state (red line), d(Mn) state (blue line) and p( $O_i$ ) state (yellow line)

**Figure 4:** a) d(Mn) state of different concentrations of  $V_{Zn}$  with (Zn, Mn)O system

**Figure 4:** b) p(O) state of different concentrations of  $V_{Zn}$  with (Zn, Mn)O system

Concentration de Mn (%)	$E_{FM}$ (Ry)	$E_{DLM}$ (Ry)	$\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)
5	-7344.1375261	-7344.1375052	0.0209 FM
10	-7216.7490773	-7216.7495244	-0.4471 DLM
15	-7089.3613195	-7089.3620789	-0.7594 DLM
20	-6961.9741905	-6961.9752171	-1.0266 DLM
25	-6834.5873394	-6834.588909	-1.5696 DLM

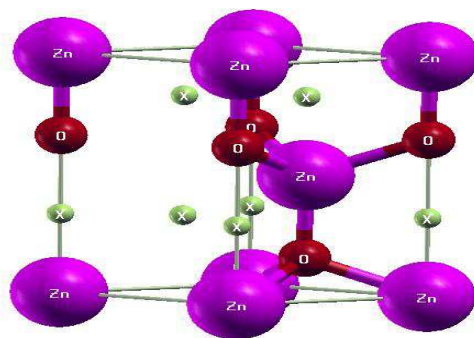
**Table 1:** the relative energies of (FM) and (DLM) orderings

[ $O_{in}$ ]		moment Mn	Moment $O_i$	$E_{tot} = E_{FM}$ (mRy)	$\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)	Curie température $T_C$ (K)
10 %	$Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$	3.433	-0.155	-7373.98159	5.041	1061.23
	$Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$	-3.21	0.297	-7246.604132	2.7309	1437.25
	$Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$	-3.088	0.359	-7119.221624	1.2164	512.63
15 %	$Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$	3.52	-0.099	-7104.2954	3.874	815.54
	$Zn_{0.9}Mn_{0.1}O$	3.32	-0.215	-7261.5200	1.2196	513.49
	$Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$	3.18	-0.293	-7134.1435	2.0051	703.5

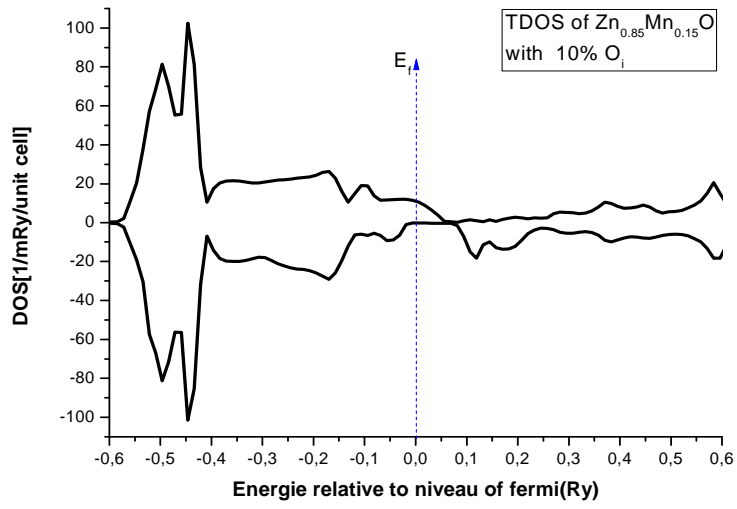
**Table 2:** the relative energies of (FM) and (DLM) orderings and Curie temperature  $T_C$  (K) for ZnO doped Mn with different concentrations of Oxygen interstitials ( $O_i$ )

[V <sub>Zn</sub> ]		moment Mn	E <sub>tot</sub> =E <sub>FM</sub> (mRy)	ΔE=E <sub>DLM</sub> -E <sub>FM</sub> (mRy)	Curie température T <sub>C</sub> (K)
10 %	Zn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O	-3.02	-6626.2025	0.17	Low
	Zn <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O	2.98	-6498.8138	0.649	859.7
	Zn <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> O	-2.62	-6371.4271	1.2251	1044.9
15 %	Zn <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> O	3.52	-6267.2692	0.016	Low
	Zn <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> O	3.24	-6139.8858	1.08	456.14
	Zn <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> O	-2.97	-6012.4994	1.63	572.46

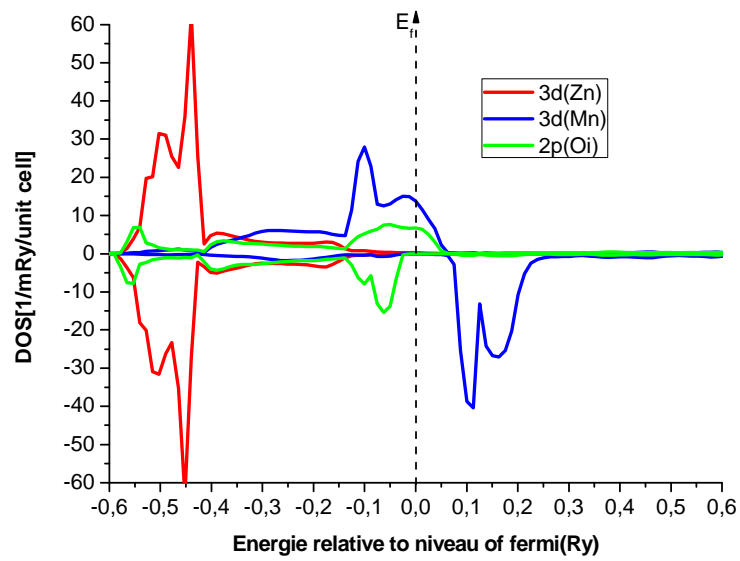
**Table 3:** the relative energies of (FM) and (DLM) orderings, Curie temperature T<sub>C</sub> (K) for ZnO doped Mn with different concentrations of Zinc vacancies (V<sub>Zn</sub>)



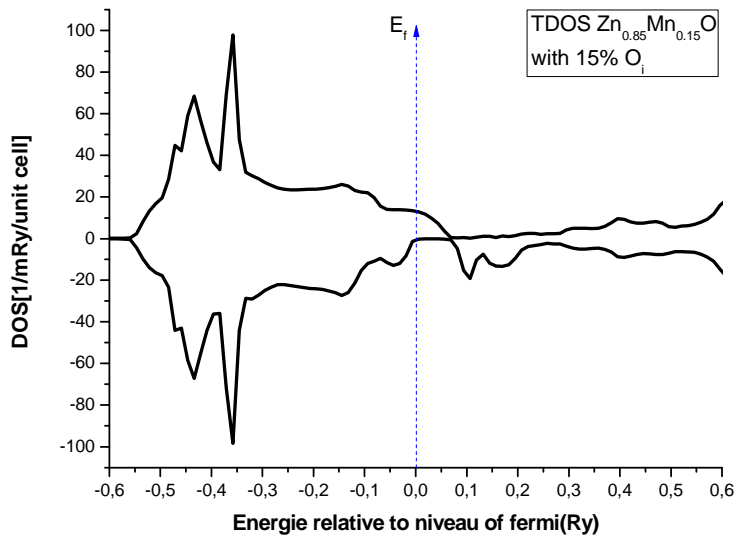
**Fig.1**



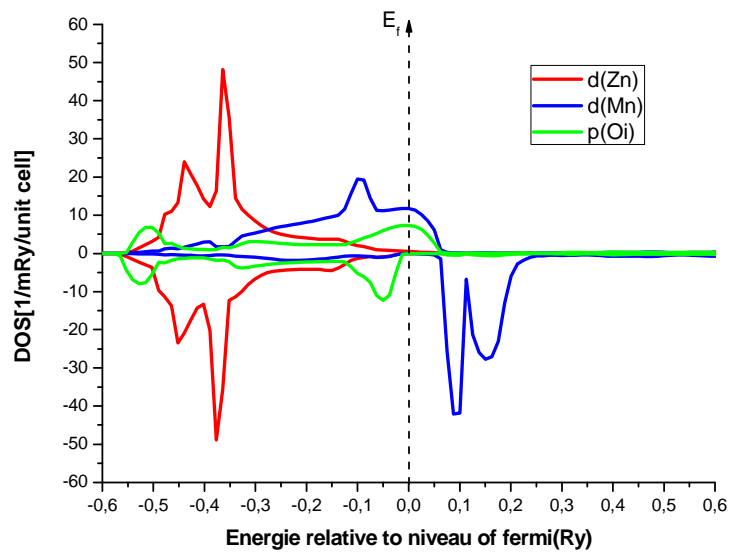
Fig(2.a)



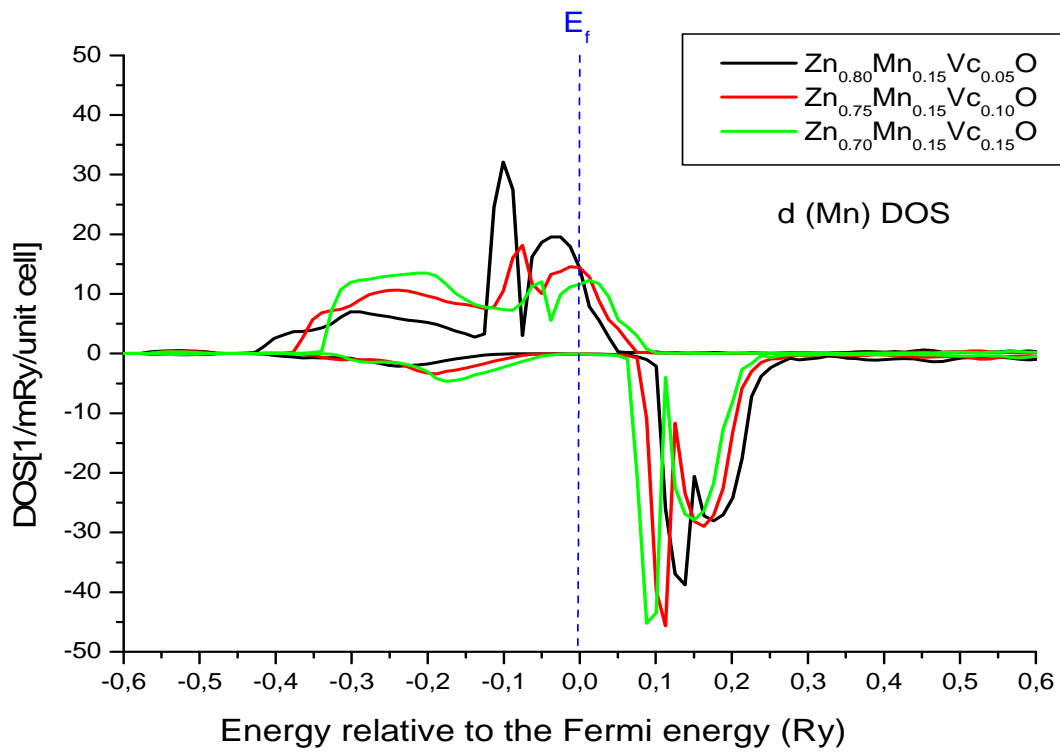
Fig(2.b)



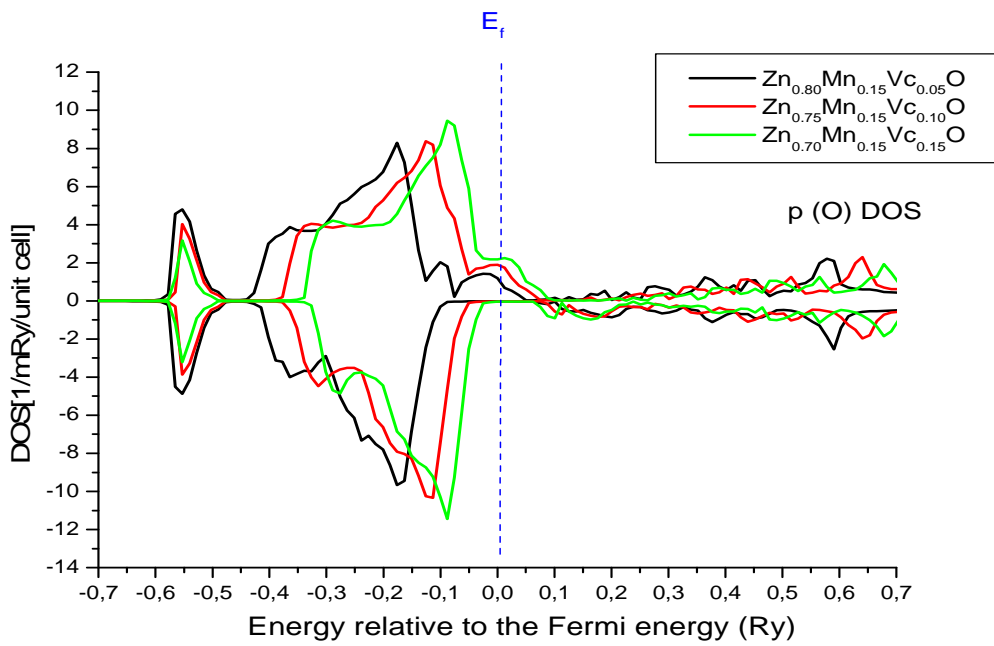
Fig(3.a)



Fig(3.b)



Fig(4.a)



Fig(4.b)

---

## IV.2 CaO dope par Mn avec défaut

Toujours dans le but de la prédiction des propriétés magnétiques des DMS, autres méthodes ont remplacé les méthodes classiques, dopage des semi-conducteurs avec des métaux de transition [11], telle que les défauts et les impuretés dans les matériaux semi-conducteurs qui peuvent être natifs ou intégrés au cours du processus de fabrication avec une contribution majeure de défauts induits par implantation. Les lacunes induisant le magnétisme ont été signalées ces dernières années dans des semi-conducteurs et matériaux isolants, comme les monoxydes (CaO, MgO, et ZnO), les dioxydes de (SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). Pour les lacunes V<sub>Ca</sub> dans CaO les calculs d'approximation du gradient généralisé (GGA) et approximation de densité locale (LSDA), ont prédit un état de semi-métallique ferromagnétique, indiquant que le CaO pourrait jouer un rôle important dans le domaine de la spintronique moderne [12]. Cela indique qu'il est intéressant d'étudier les propriétés des métaux oxydes pour les applications optoélectroniques. En particulier, CaO est considéré comme un oxyde de prototype du point de vue théorique. Ce composé présente des propriétés caractéristiques d'un isolant, avec un large bande gap (7,1 eV), et également d'un semi-conducteur, avec une constante diélectrique élevée de (11,8). CaO est présent en quantité significative dans la terre, c'est un matériau pas cher qui est aussi d'intérêt géophysique. En effet, la prévision et la validation théorique des perspectives intéressantes que certains défauts intrinsèques favorisent le ferromagnétisme dans les isolateurs simples et les semi-conducteurs nécessite d'un apport de quelques disciplines de la physique de la matière condensée qui sera représenté ici dans le cadre du magnétisme de CaO. Dans les années 1980, Kaneko et ses collègues ont suggéré que CaO est un matériau qui a une bande interdite large et indirecte.

Plus tard, des études théoriques basées sur (DFT) dans l'approximation (LDA), le potentiel échange exacte (EXX), de Hartree-Fock (HF), et de liaisons linéaires muffin-tin-orbitaires approximations ont montré des résultats peu probants. Ce qui suggère que CaO présente soit un matériau à bande interdite directe ou indirecte, selon le niveau de calcul. Il est bien connu que des calculs de la structure de bande basés sur la méthode LDA sous-estime, à la fois, la largeur de la bande interdite et la largeur de la bande de valence, en raison de son estimation incomplète de l'auto-interaction.

### IV.2.1 Étude électronique structure pour CaO

Le but de cette partie est d'étudier la relaxation de paramètre de maille élémentaire de CaO, l'énergie totale de CaO en fonction du paramètre de volume(a) pour le CaO sans les lacunes

de O et Ca. On utilise dans nos calculs la méthode (KKR-CPA) dans le cadre d'approximation de gradient généralisé (GGA) et l'approximation de densité locale (LDA). L'optimisation géométrie de la structure cubique de la rocksalt (NaCl), espace de groupe (Fm3m) donne les constantes de maille élémentaire de 4.6574.796 Å par calculs DFT-LSDA et DFT-GGA, respectivement, sont présentées dans la figure (1) et (2). Les résultats démontrent que la valeur obtenue par l'approximation DFT-GGA s'approche de la valeur expérimentale 4,81 Å [13].

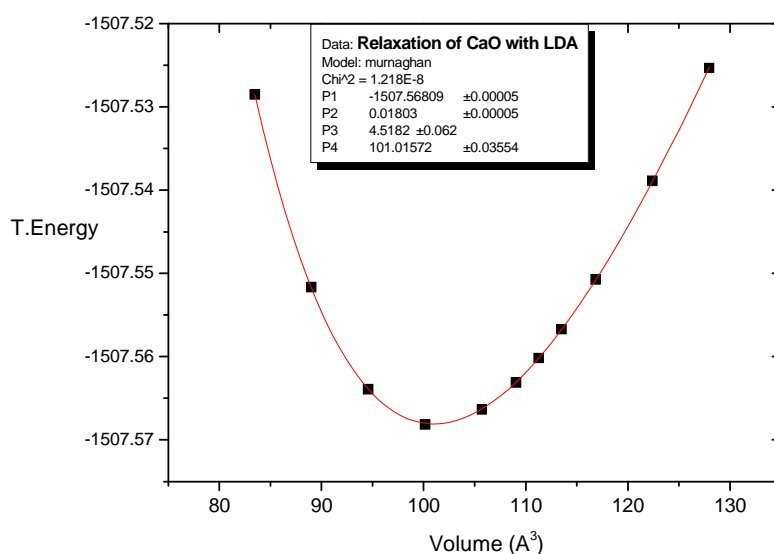


Fig 31: l'énergie totale en fonction du volume (a) pour CaO, calculée par DFT-LDA.

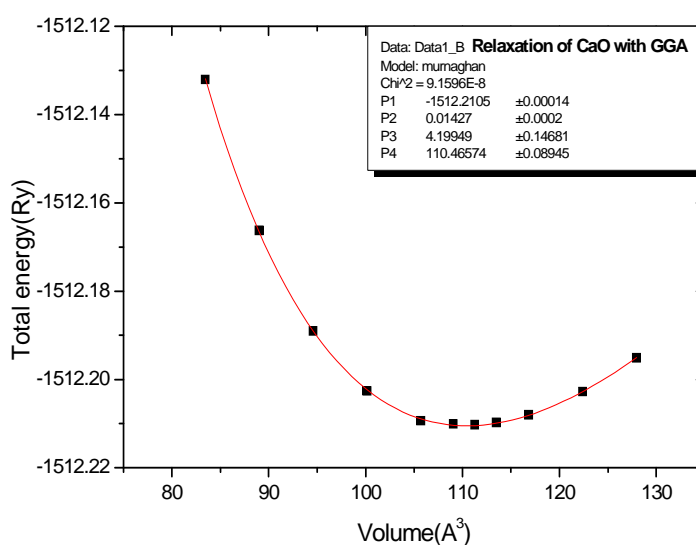


Fig32 : l'énergie totale en fonction du volume (a) pour CaO, calculée par DFT-GGA.

---

D'autre par, la symétrie de la densité de charge obtenu à partir de l'approximation GGA mieux que l'approximation LSAD, ce qui suggère l'approximation GGA est une bonne approximation pour les oxydes comme CaO, ZnO et SrO.

Nous étudions la structure électronique et la bande gap de CaO sans défauts, Figure33 (a,b), montrent la densité totale d'états (DOS) de CaO ainsi que les (DOS) partielles de Ca(p) et O(p). S'ensuit qu'il y a deux parties dans la bande de valence (VB).

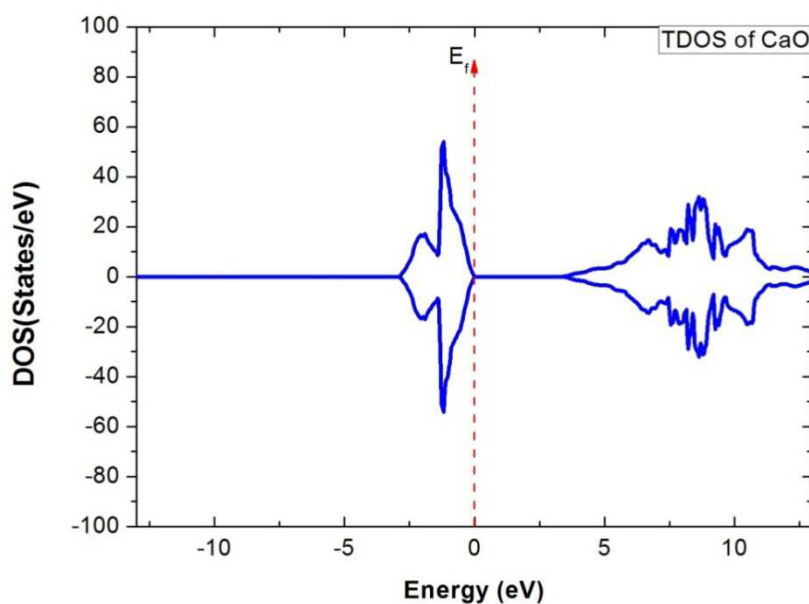


Figure 33(a) : la densité d'état de CaO

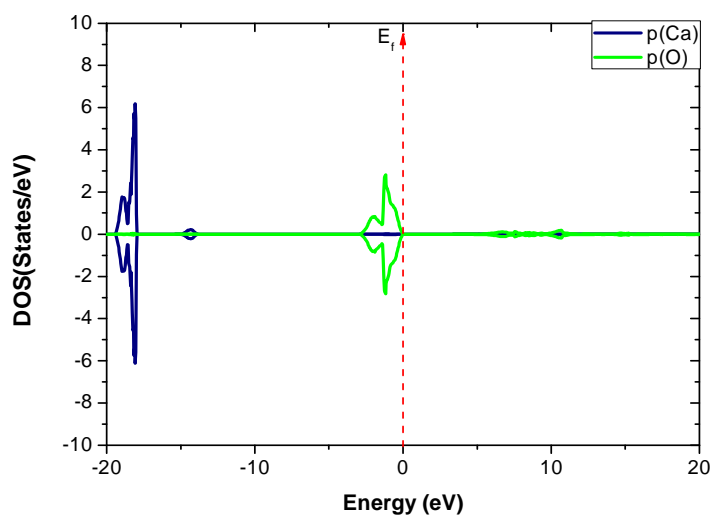


Figure 33(b) : DOS partielle de CaO.

---

La première partie de la bande de valence entre l'énergie 0 à -1,26 eV est appelé "haute VB", qui fait apparaître un caractère fort provient de des états  $3p^6$  de Ca, la deuxième partie concerne la bande de valence entre l'énergie de -1,26 à -2,82 eV qui est appelé à "court VB" provenant des états  $2p^6$  de O. Bien que la contribution de la bande de conduction plus bas (CB) provient d'états  $4s^2$  de Ca. Nous pouvons voir que les interactions de  $3p(\text{Ca})$  et  $2p(\text{O})$  faite dans le haut de VB, ce qui conduit à énergie plus élevée dans le maximum de la VB et rendre le minimum de la VB à une faible énergie, ce qui augmente la largeur de VB et par conséquent de diminuer la largeur de la bande gap, ce qui explique un argument idéal pour la différence entre les résultats expérimentaux et le calcul obtenu par la méthode DFT pour le calcul de la bande gap. Par exemple, l'approximation GGA sur estime les énergies d'interaction entre  $3p(\text{Ca})$  et  $2p(\text{O})$ , ce qui conduit à une largeur de bande large et le gap est plus petite. Et il est bien connue par les premiers principes de calcul basée sur la théorie fonctionnelle d'approximation du gradient généralisé (DFT-GGA) souffrent de erreurs dans la bande interdite calculée. Cependant, nos résultats peuvent être considérés meilleurs par rapport à tous les calculs effectués sur le gap de CaO. Nos calculs réalisés à l'aide de l'approximation GGA-DFT prédisent une valeur du gap égale 3.59 eV. Cette valeur est plus proche de la valeur de calcul de 3,67 eV rapportés par SK Medeiros et al [14]

#### IV.2.2 Mn dope CaO sans défaut

L'objectif de ce travail est d'étudier le rôle des défauts ponctuels sur les propriétés magnétiques du CaO dopés Mn avec différentes concentrations. Plus précisément, nous discutons de la transition magnétique entre les états DLM et FM dans un tel système. Cela peut être fait en calculant la différence d'énergie magnétique  $\Delta E = E_{\text{DLM}} - E_{\text{FM}}$  entre l'état ferromagnétique (FM) et l'état DLM (ou de l'état de spin-glass). Cette quantité peut déterminer la stabilité de la phase magnétique dans les DMS en utilisant la méthode de simulation KKR-CPA. Notamment, la valeur négative de cette quantité correspond au fait que la phase de spin-glass est plus stable que l'état FM et vice-versa. Un travail considérable expérimentale est disponible sur le système (Ca, Mn) O dopé montre un comportement anti-ferromagnétique ou de spin-glass. En effet, notre calcul effectué, est présenté dans le tableau III. La différence de l'énergie magnétique totale pour les concentrations de 15%, 20%, 30% et

40% de CaO dopé Mn confirme les résultats expérimentaux obtenus par[15], et nous trouvons que l'état DLM est plus stable que l'état FM.

Concentration de Mn (%) dans CaO	$E_{FM}$	$E_{DLM}$	$\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)
15	1655.59222	1655.59231	-0.0851
20	1703.41452	1703.41466	-0.1478
30	1799.05874	1799.05904	-0.2983
40	1894.70282	1894.70328	-0.4627

Tableau III : les énergies relatives de (FM) et (DLM) dans le système (Ca, Mn) O dopé. Cela indique que le système CaO dopé Mn sans défaut est anti-ferromagnétique. La figure 35 représente le DOS de  $Ca_{0.8}Mn_{0.2}O$  dans lequel les bandes inoccupées d'état  $d$  de Mn de spin down est au-dessus de niveaux de Fermi, et l'état  $d$  de Mn de spin up est totalement rempli est au-dessous de niveaux de Fermi. Les impuretés de manganèse ont un moment localisé, mais avec la présence d'accepteur, donc il n'y a aucun porteur de charge pour favoriser l'interaction ferromagnétique dans  $Ca_{0.8}Mn_{0.2}O$ .

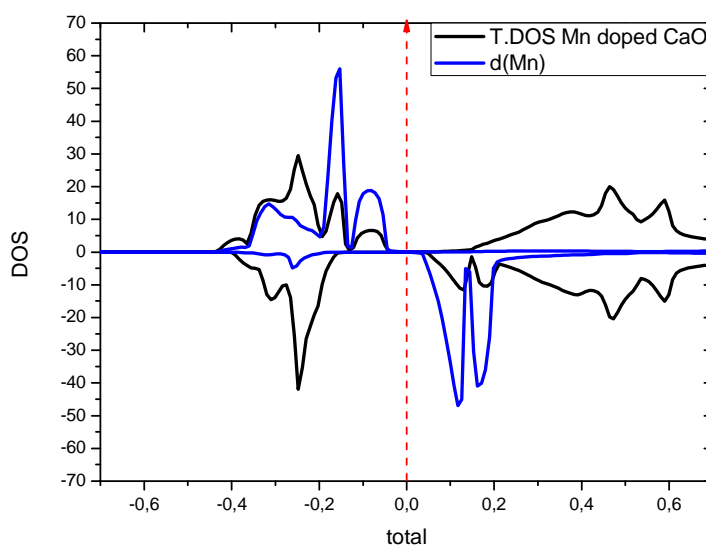


Figure35 : la densité d'état de Mn (20%) dopé CaO.

Dans la suite, nous discutons l'effet des lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) sur le comportement magnétique dans le système (Ca, Mn) O dopé en utilisant l'approximation DFT-GGA.

#### IV.2.3 Lacunes d'oxygène dans CaO dopé par Mn

Nous allons étudier le système (Ca, Mn) O dopé avec des lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) qui sont considérées comme donneurs. Il est bien connu que les donneurs permettent d'introduire des électrons dans le système dopé. Cela peut être exploré pour créer des états ferromagnétiques en agissant sur le couplage ferromagnétique entre les spins de Mn. Nos calculs ont été effectués sur le système CaO dopé Mn pour quatre concentrations 15%, 20%, 30% et 40% avec une concentration 10% de lacunes d'oxygène ( $V_O$ ). Il résulte de ces résultats que nous pouvons convertir les états DLM aux états FM les plus stables en introduisant des électrons dans le système. Dans ce travail, nous avons augmenté la concentration d'électrons par des défauts ponctuels qui donnent des donneurs dans le système (Ca, Mn) O dopé. Le donneur utilisé dans notre système est lacunes d'oxygène ( $V_O$ )

Le résultat de nos calculs effectués, présentés dans le tableau IV, donne les différences d'énergie totale  $\Delta E$  de système (Ca, Mn) O dopé avec des lacunes d'oxygène ( $V_O$ ). Ce tableau montre que les différences d'énergie totale sont positives. Cela indique que la phase ferromagnétique est plus stable que le spin-glass, la grande valeur positive de  $\Delta E$  est associée à la grande stabilité du ferromagnétisme.

Concentration Mn dans CaO avec 10% de $V_O$	$E_{FM}$	$E_{DLM}$	$\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)	Temperature de Curie $T_C$ (K)
15	1640.50265	1640.50088	1.7688	744.726538
20	1688.32545	1688.32361	1.835	643.83254
30	1783.9707	1783.96888	1.821	478.927203
40	1879.61561	1879.61393	1.681	353.669319

Tableau IV : les énergies relatives de (FM) et (DLM) dans le système (Ca, Mn) O dopé avec 10% de  $V_O$ , et la température de Curie.

---

Pour comprendre et d'expliquer le ferromagnétisme induit par des lacunes d'oxygène dans le système (Ca, Mn) O dopé et le mécanisme de l'interaction d'échange considéré dans la phase ferromagnétique, nous avons tracé la densité de l'état totale et partielle de système Mn dopé CaO avec les lacunes de l'oxygène.

Les figures(36) présentant respectivement la densité de l'état totale et partielle à une concentration de 20% pour Mn dopé CaO avec une concentration de 10% lacune d'oxygène, nous observons clairement que l'interaction d'échange forte via les électrons mobiles introduites par les lacunes de l'oxygène est responsable du ferromagnétisme.

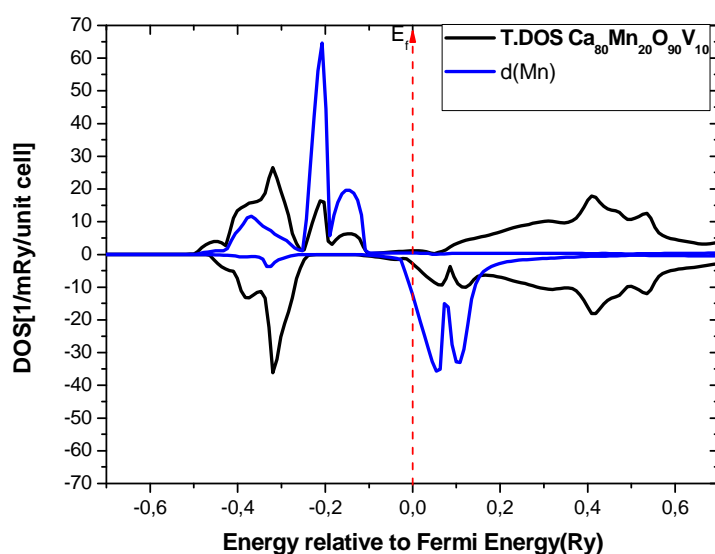


Figure36 a : la densité d'état de Mn (20%) dopé CaO avec lacunes d'oxygène  $V_O$ (10%)

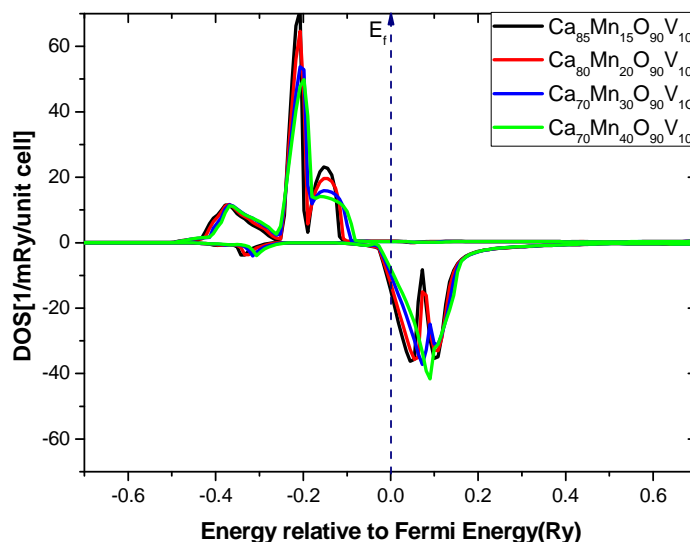


Figure 36 b : la densité partielle (d) de CaO dopé Mn avec différentes concentrations avec lacunes d'oxygène  $V_O$  (10%)

Effectivement, la bande de conduction se compose de pics bas de Ca (4s) des états proches du niveau de Fermi, tandis que la bande de valence est constituée de l'état Ca(3p) et O(2p) est large. Nous pouvons voir que l'énergie de Fermi se trouve près au centre de la densité des états  $d$  de Mn (spin down) et cause une délocalisation des électrons de la couche  $d$  de manganèse. L'état up de spin de la couche  $3d$  du manganèse est partiellement rempli ce qui indique que la charge de l'ion de manganèse est plus élevée que  $Mn^{2+}$ . Cette observation suggère que l'état ferromagnétique est stabilisé. Le mécanisme de la phase ferrimagnétique est super-échange.

---

## Article

# Ferromagnetism induced by defect in (Ca, Mn)O doped

B.Khalil<sup>1</sup>, S. Naji<sup>1,2</sup>, A. Benyoussef<sup>1,4,5</sup>, Labrim<sup>3</sup>, M.Bihi<sup>1</sup>, M.Lakhal<sup>1</sup>, B. Belhorma<sup>3</sup>, and  
A. El Kenz<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> LMPHE, (URAC), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco

<sup>2</sup> Department of Physics, faculty of sciences, Ibb university, Ibb, Yemen

<sup>3</sup> Centre National de l'Energie, des sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat, Morocco.

<sup>4</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MAScIR, Rabat, Morocco

<sup>5</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

## Abstract

We represent a theoretical study both systems of the (Ca, Mn)O doped and the (Ca, Mn)O doped with native point defects of CaO as oxygen vacancies ( $V_O$ ). We found the (Ca, Mn)O doped is a spin-glass more stable than the ferromagnetic, under these defect, it has been shown that the ground state can be converted from spin glass to ferromagnetic phase, by performing ab initio density functional theory calculations relying on Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method employing the generalized gradient approximation (GGA) with the parameterization of Perdew et al (gga91). This work presents detailed information about relaxation; electronic structure of CaO and stability of the ferromagnetic compared with the spin-glass is investigated by comparing calculating their total energy. The stability of magnetism in the (Ca, Mn)O doped system with the native point defect has been discussed. In this ferromagnetic the double exchange and the RKKY type exchange interaction will be not effective, so a super-exchange mechanism is proposed to explain the ferromagnetic in these systems. Based on mean field approximation, the Curie temperature, in our studied model, is estimated.

**Keywords:** *Ab-initio, CaO, (Ca, Mn)O, native point defect, ferromagnetic, spin-glass,*

\* Corresponding authors: [elkenz@fsr.ac.ma](mailto:elkenz@fsr.ac.ma)

---

## 1. Introduction

In the last few years an intensive research effort has been devoted to synthesize diluted magnetic semiconductors (DMS) in the hope finding a material with semiconducting properties and ferromagnetic at room temperature. DMS types are produced by doping conventional semiconductors with transition metals [1], and the magnetic coupling usually originates from some carrier induced mechanism. Nowadays particular attention is being focused in ZnO due to its potential use ultraviolet light-emitting diodes and laser diodes, which is related to its large direct band gap (3.37eV) and exciton binding energy (60meV), and lower- power threshold for optical pumping at room temperature [2-3]. Point defects have an important effect on the electronic and optoelectronic properties of semiconducting materials. In particular, the identification and the quantification of such points help to understand the microscopic processes leading to the specific properties of semi-conductors. Defects and impurities in semiconducting materials may be native or embedded during the manufacturing process with a major contribution from defects induced by implantation. The latter is a fundamental step in the elaboration of doping materials. Vacancy-induced magnetism has been reported in recent years in semiconducting and insulating materials, ranging from monoxide (CaO[4], MgO [5,6], and ZnO[7,9]), dioxides (SnO<sub>2</sub> [10] , TiO<sub>2</sub> [11-14]). Furthermore, vacancies  $V_{Ca}$  in CaO from generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA), predicted a half-metallic ferromagnetic ground state, indicating that the CaO could play an important role in the modern field of spintronics [15]. This suggests that it is interesting to investigate the properties of other metal oxides for optoelectronic applications. Particularly, CaO is considered as a prototype oxide from the theoretical point of view, this compound exhibits properties typical of an insulator, with a wide band gap (7,1eV)[16], and also of a semiconductor, with a high dielectric constant of 11,8. [17] Have pointed out a new class of diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements. CaO is present in significant amount in the lower mantle of the Earth, therefore being a cheap material which is also of geophysical interest.

The aim of this work is to contribute to these activities by presenting a theoretical study of the (Ca, Mn)O doped system with native point defects in CaO, which is Oxygen vacancies ( $V_O$ ). Based on the the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method employing the generalized gradient approximation (GGA) with the

---

parameterization of Perdew et al (gga91), we show that this defect can convert the ground state from spin glass to ferromagnetic. In particular, we discuss the stability of magnetism in the (Ca, Mn)O doped system with the native point defects in CaO. The ferromagnetic state (FM) and the disordered local moment (DLM) state are also considered in this present study. Using a mapping on the Heisenberg model in mean field approximation, we estimate the Curie temperature from the total energy difference between DLM and FM states.

## 1. Model and Methodology

We use the MACHIKANNEYAMA2009 package produced by Pr. Akai from OSAKA University [18], calculations were performed by the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method in connection with generalized gradient approximation (GGA) with the parameterization of Perdew et al (gga91) [19]. The relativistic effect was considered by the scalar relativistic approximation. The form of the potential is approximation by the muffin tin model. The wave functions in the muffin-tin spheres were expanded with the real harmonics up to  $l=2$ , where  $l$  was the angular momentum defined at respective sites. We use higher K-points up to 1400 in the irreducible part of the first Brillouin Zone. The cation Ca and the anion O atoms define a fcc cell, with positions at (0, 0, 0) and (0.5, 0.5, 0.5) respectively. At normal condition CaO crystallizes in the cubic rocksalt (NaCl) structure (Fm3m), and is an ionic material, with some degree of covalency in their bonding, the valence electrons considered were  $3s^2 3p^6 4s^2$  and  $2s^2 2p^6$  for the Ca and O atoms. We use the lattice parameter of CaO  $a=4.79817\text{\AA}$  and the ratio  $c/a=1$  by obtained of GGA relaxed. These value is comparable to those obtained experimentally ( $a_{\text{exp}}=4.81\text{\AA}$  and  $c/a=1$ ) [20].

## 3-Results and discussions

### B. Relaxation and Electronic structure of CaO

The aim of this part is to study the relaxation structure of CaO, the total energy of CaO as a function of the volume parameter ( $a$ ) for CaO without O and Ca vacancies, has been calculated using the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method in connection with generalized gradient approximation (GGA) and local density approximation (LDA) [19]. Geometry optimize cells for the cubic rocksalt (NaCl) structure (Fm3m) with the lattice constants 4.657 and 4.796 $\text{\AA}$  obtained by DFT-LDA and DFT-GGA calculations, respectively, are presented in fig (1) and (2). The results show that the value obtained by the DFT-GGA approximation approach the experimental value 4.81

---

Å[20]. On the other hand, a symmetrical charge density is obtained from GGA approach, suggesting a better description of the system in this level. Our calculations based on the value obtained by DFT-GGA approximation.

Here, we study both the electronic structure and the gap of CaO. Figure (3(a),(b)), show the total density of states (DOS) of CaO as well as partial DOS related to Ca ( $p$ ) and O ( $p$ ). It follows that there are two parts in the valence band (VB). In the first part, the band with energy range from 0 to -1.26 eV is called "high VB" which reveals a strong  $p$  character and comes from  $3p^6$  of Ca states. The second part concerns the band with energy range from -1.26 to -2.82 eV which is called "short VB" originating almost from  $2p^6$  of O states. While the contribution of the lowest conduction band (CB) are fully from  $4s^2$  of Ca states.

From figure (3), we can see that the interactions of  $3p$  (Ca) and  $2p$  (O) lead the top of VB to move to higher energy and make the bottom of VB move to lower energy, which increase the width of VB and consequently decrease the band gap explaining a perfect argument for the difference between experimental result and the calculation obtained by the DFT method [21, 22]. For example, the approximation GGA overestimates the interaction energies between  $3p$  (Ca) and  $2p$  (O), which leads to large band width and smaller band gap. and is well known by first-principles calculation based on the density functional theory with the generalized gradient approximation (DFT-GGA) suffer from the errors in the calculated band-gap, but we find best underestimate in the band-gap. However, our results can be considered as the better one in which the band gap of CaO obtained from the GGA functional predicts a band gap 3.59eV, This value is closer to the calculation value than 3.67 eV reported by S.K. Medeiros and al [23].

### **C. (Ca, Mn)O without defect**

Objective of this work is to investigate the role of native point defect on magnetic properties of CaO material doped with some Mn concentrations. More precisely, we discuss the magnetic transition between DLM and FM states in such a system. This can be done by calculating the magnetic energy difference  $\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$  between the FM state and DLM state (or spin glass state). This quantity can determine the stabilization of the magnetic phase in the DMS using KKR-CPA simulation method. In particular, the negative value of this quantity corresponds to the fact that the spin glass phase is more stable than FM state and vice versa. Considerable experimental work is available on the (Ca, Mn)O doped system reported anti-ferromagnetic or spin-glass behavior[24]. Effectively, our performed calculation,

---

presented in **table I**, on magnetic energy difference for the same concentrations from 15% to 40% of Mn doped CaO recover the experimental results obtained by [24], and we find the DLM state is more stable of the FM state. However, sample without defects are anti-ferromagnetic, while those sharing defects may become ferromagnetic. We start with the DOS  $\text{Ca}_{80}\text{Mn}_{0.2}\text{O}$  in which bands of unoccupied state of Mn spin-down was above the Fermi level, and the state of the Mn spin-up is completely filled in below the Fermi level. Manganese impurities provide a localized moment, but with the presence of acceptor, so there is no charge carrier to enhance the ferromagnetic interaction in  $\text{Ca}_{80}\text{Mn}_{0.2}\text{O}$  sees Figure 4.

It follows from these results that we can convert DLM states to FM stable ones by introducing electrons into the system. In this work, we increase concentration of electrons by implementing donor native point defects in the (Ca, Mn)O doped system. The donor used in our system is oxygen vacancies ( $V_{\text{O}}$ ).

In what follows, we discuss the effect of the Oxygen vacancies ( $V_{\text{O}}$ ) on the magnetic behavior in the (Ca, Mn)O doped system using DFT-GGA approximation.

### **B. Oxygen vacancies in (Ca, Mn)O doped system**

We will study the (Ca, Mn)O doped system with oxygen vacancies ( $V_{\text{O}}$ ) which are considered as donors. It is well known that the donors allow one to introduce electrons in the corresponding doped system. This can be explored to create ferromagnetic states by turning on the ferromagnetic coupling between Mn spins. Our calculations for four concentrations of (Ca, Mn)O doped system: 15%, 20%, 30% and 40% with concentration of oxygen vacancies ( $V_{\text{O}}$ ) 10%. The result of our performed calculations, presented in the **table II**, give the total energy differences  $\Delta E$  on the (Ca, Mn)O doped system with oxygen vacancies ( $V_{\text{O}}$ ). Show that the total energy differences are positive. This indicates that the ferromagnetic phase is more stabilized than the spin-glass. The large positive value of  $\Delta E$  is associated with the high stability of ferromagnetism.

In order to understand and explain the more stabilized ferromagnetism induced by oxygen vacancies in (Ca, Mn)O system and the mechanism of exchange interaction considered in ferromagnetic phase, we have studied the total density of state. Figures (4) and (5) presenting respectively the total and partial density of state at concentration 15% and 20% for Mn in CaO with concentration 10% for oxygen vacancies, reveal clearly that the strong exchange interaction mediated by mobile electrons is the responsible of the ferromagnetism. Indeed, the conduction band consists of low peak of Ca(4s) states near the Fermi level, while the valence

---

band consists of Ca(3p) state and O(2p) state. From the mentioned figures we see also that additional Mn 3d bands appear in the band gap of CaO. This observation suggests that the ferromagnetic state is stabilized. This stabilization of the ferromagnetic state is due to the super-exchange mechanism. The Fermi energy passes through the spin-down density of states and it causes a delocalization of Mn d-electrons. Figures (6) presents the partial density of state at 15%, 20%, 30, and 40% of Mn(d) with 10% concentration of Oxygen vacancies. From this figure we observe that increasing concentrations of Mn(d) levels go down in energy. This leads to a large hybridization between the Mn(d). The Mn levels broaden out to give a rather wide band. Oxygen vacancies seem most probably to be the responsible of the n-type behaviors in the CaO material.

It is interesting to note that the stability of FM states in the above studied system in the presence of Oxygen vacancies of native point defects allow us to estimate the Curie temperature ( $T_C$ ). Indeed, using the mean field approximation (MFA), we can find  $T_C$  from total energy difference between the DLM and the ferromagnetic for Mn at different concentrations. From the following equation (1)

$$K_B T_C^{MFA} = \frac{2}{3} \frac{E_{DLM}^{CPA} - E_{FM}^{CPA}}{C}$$

We get the results summarized in Table II. The later shows that the Curie temperature ( $T_C$ ) is bigger that the room temperature.

#### IV. Conclusion

We have studied theoretically the (Ca, Mn)O doped system with native point defect in the CaO material. This defect is Oxygen vacancies ( $V_O$ ). Our simulations have been performed using density functional theory (DFT) employing the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method with using the generalized gradient approximation (GGA). In particular, we have shown that the (Ca, Mn)O doped is a paramagnetic (spin-glas) more stable than the ferromagnetic. Following in this direction, we have discussed the stability of magnetism in the (Ca, Mn)O doped system with the native point defect as oxygen vacancies. Our finding results have been important this defect can convert the ground state from the disordered local moment (DLM) state to ferromagnetic states. Based on Heisenberg model in mean field approximation, we have estimated the Curie temperature using the total energy difference between the DLM and the FM states.

---

## References

- [1] A. Droghetti and S. Sanvito, School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin 2, Ireland
- [2] Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3270.
- [3] K.-K. Kim, N. Koguchi, Y.-W. Ok, T.-E. Seong, S.-J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004)
- [4] J. Osorio-Guillén, S. Lany, S. V. Barabash, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 96, 107203
- [5] J. Hu, Z. Zhang, M. Zhao, H. Qin, and M. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 93, 192503 (2008).
- [6] F. Wang, Z. Pang, L. Lin, S. Fang, Y. Dai, and S. Han, *Phys. Rev. B* 80, 144424 (2009).
- [7] N. H. Hong, J. Sakai, and V. Brizé, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 036219 (2007).
- [8] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, *Phys. Rev. B* 77, 205411 (2008).
- [9] J. A. Chan, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 103, 016404 (2009).
- [10] N. H. Hong, N. Poirot, and J. Sakai, *Phys. Rev. B* 77, 033205 (2008).
- [11] N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brizé, *Phys. Rev. B* 73, 132404 (2006).
- [12] S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang, T. L. Goodrich, X. Zuo, D. A. Arena, K. Ziemer, C.
- [13] S. Zhou et al., *Phys. Rev. B* 79, 113201 (2009).
- [14] K. Yang et al., *Phys. Rev. B* 81, 033202 (2010).
- [15] I.S. Elfimov, S. Yunoki, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 216403.
- [16] R.C. Whited, C.J. Flaten, W.C. Walker, *Solid State Commun.* 13 (1973) 1903.
- [17] K. Kenmochi, M. Seike, K. Sato, A. Yanase, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 43 (2004) L934.
- [18] H. Akai, MACHIKANNEYAMA2002v08, Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Japan (akai@phys.sci.osaka-u.ac.jp)
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [20] P. Pichet, H.K. Mao, P.M. Bell, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 15279.
- [21] Van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* 85 1012
- [22] Anderson Janotti, Chris G. Van de Walle *Journal of Crystal Growth* 287 (2006) 58–65
- [23] S.K. Medeiros, E.L. Albuquerque, F.F. Maia Jr, E.W.S. Caetano, G.A. Farias,

---

V.N. Freire, B.S. Cavada, M.L. Pessati, T.L.P. Pessati, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 1058–1061

[24] S. Kolesnik and B. Dabrowski, Department of Physics, Northern Illinois University, DeKalb, IL 60115.

### Figure captions

**Figure 1:** Total energy as a function of volume (a) for CaO, calculated by DFT-LDA.

**Figure 2:** Total energy as a function of volume (a) for CaO, calculated by DFT-GGA.

**Figure 3:** a) Total density of state for CaO Oxyde , b) p(Ca) state(blue line) and p(O) state(yellow line)

**Figure 4:** Total density of state (theblack line) for (Ca,Mn)O doped system , for:  $Zn_{0.80}Mn_{0.20}O$  , b) d(Mn) state (blue line)

**Figure 5:** a) Total density of state (theblack line) for oxygen vacancy  $V_O$  with (Ca,Mn)O system , for:  $Zn_{0.85}Mn_{0.15}O$  with 10%  $V_O$  , b) d(Mn) state (blue line)

**Figure 6:** a) Total density of state (theblack line) for oxygen vacancy  $V_O$  with (Ca,Mn)O system , for:  $Zn_{0.80}Mn_{0.20}O$  with 10%  $V_O$  , b) d(Mn) state (blue line)

**Figure 7:** a) d(Mn) state of different concentrations of  $V_O$  with (Ca, Mn)O system

Concentration of Mn (%) in CaO	$E_{FM}$	$E_{DLM}$	$\Delta E = E_{DLM} - E_{FM}$ (mRy)
15	1655.59222	1655.59231	-0.0851
20	1703.41452	1703.41466	-0.1478
30	1799.05874	1799.05904	-0.2983
40	1894.70282	1894.70328	-0.4627

TableI: some concentrations of Mn doped CaO

Concentration Mn et With V <sub>O</sub> (10%) in CaO	E <sub>FM</sub>	E <sub>DLM</sub>	ΔE=E <sub>DLM</sub> -E <sub>FM</sub> (mRy)	Curie Temperature T <sub>C</sub> (K)
15	1640.50265	1640.50088	1.7688	744.726538
20	1688.32545	1688.32361	1.835	643.83254
30	1783.9707	1783.96888	1.821	478.927203
40	1879.61561	1879.61393	1.681	353.669319

TableII: some concentrations of Mn doped CaO with V<sub>O</sub>(10%)

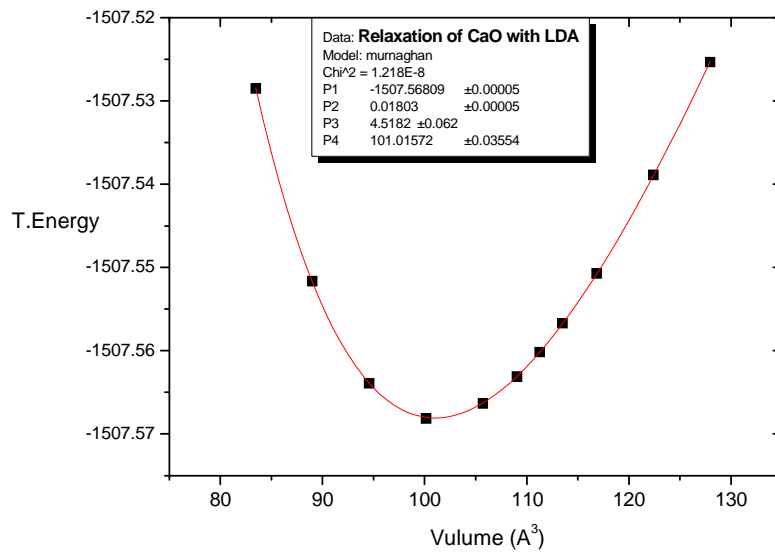
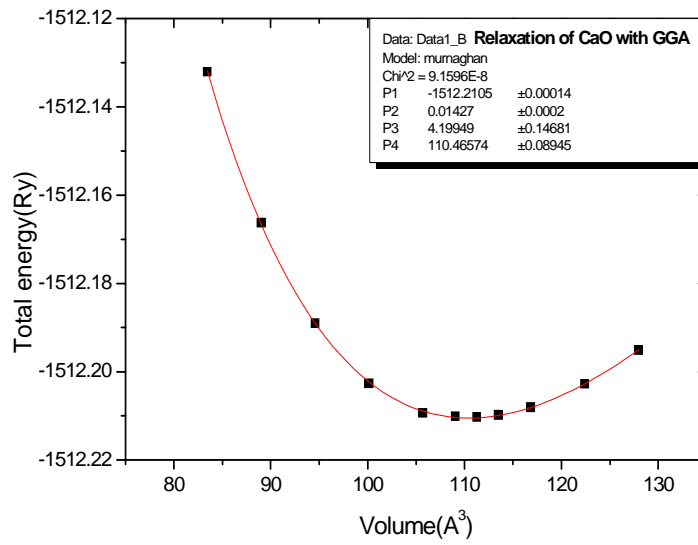
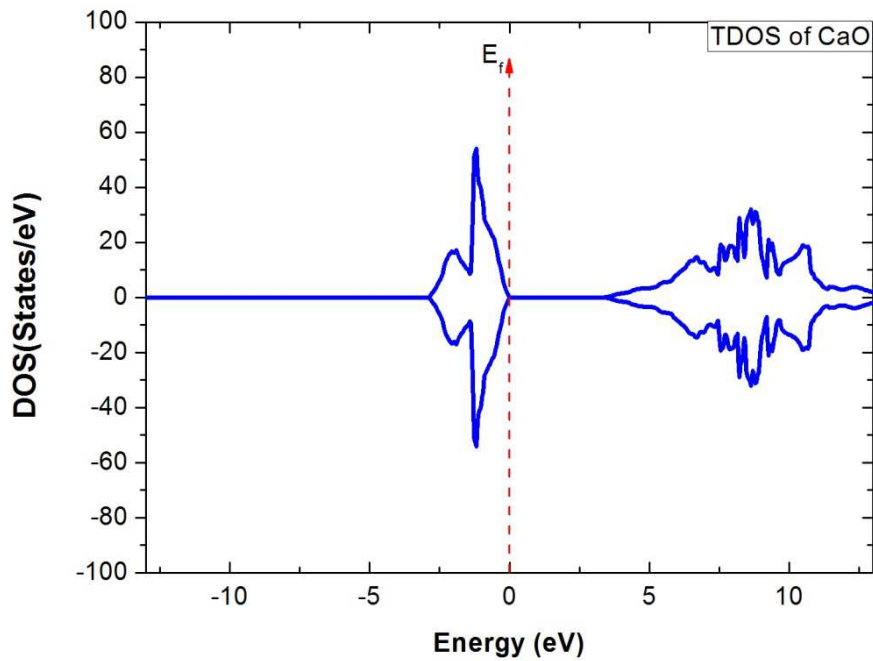


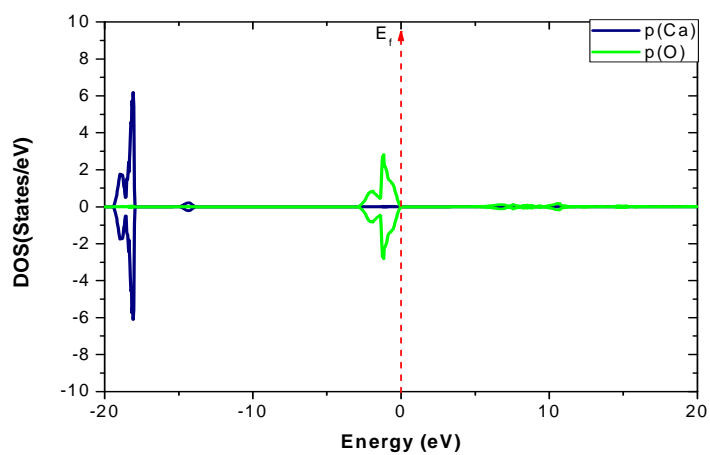
Fig1



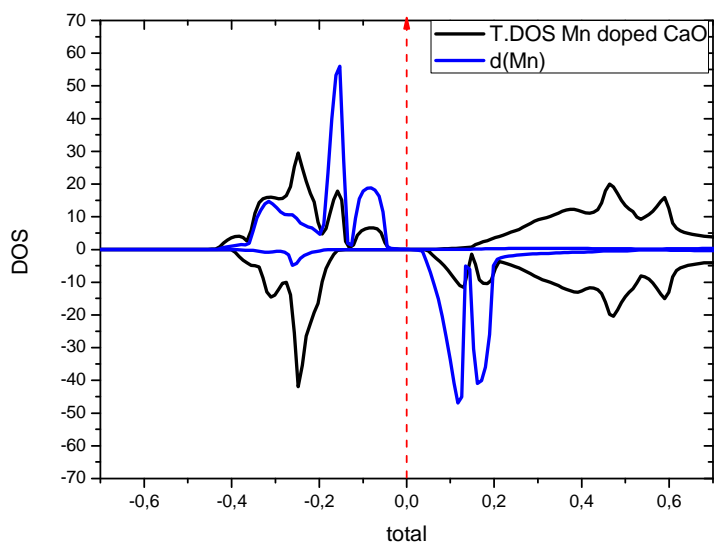
**Fig2**



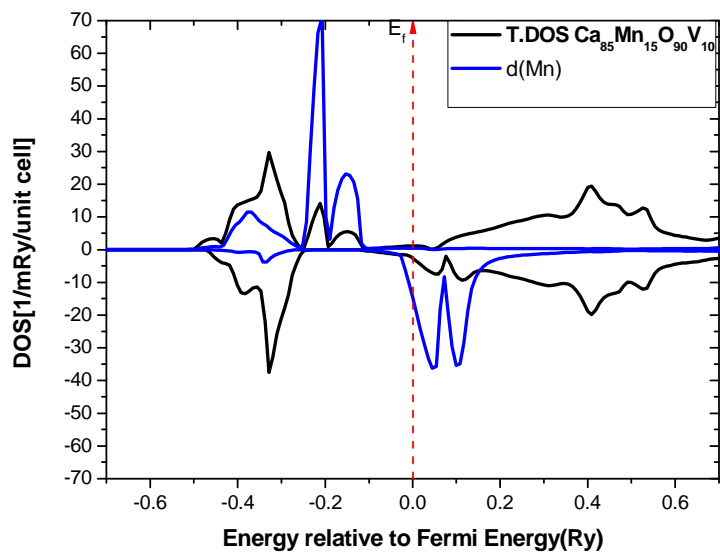
**Fig3(a)**



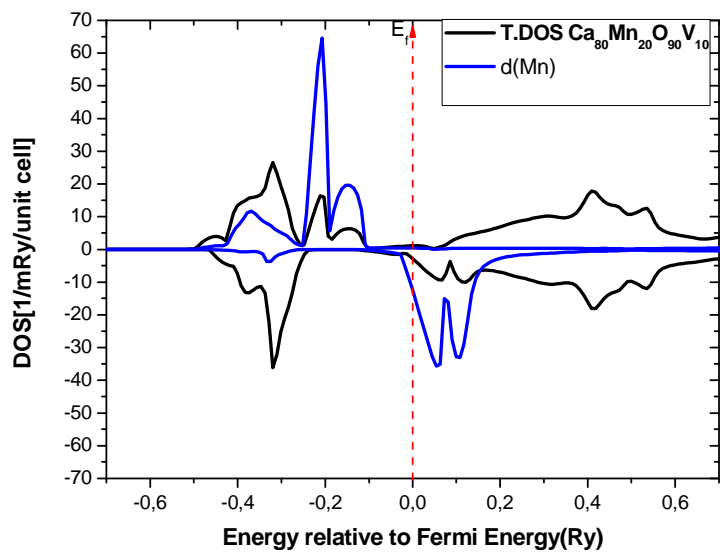
**Fig3(b)**



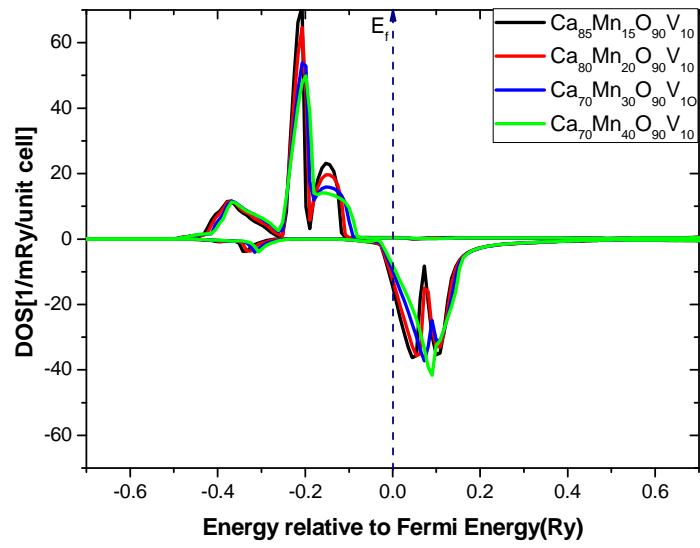
**Fig4**



**Fig5**



**Fig6**



**Fig7**

---

### IV.3 Co-dopage dans ZnO

Ces dernières années, une technologie a émergé le spin électronique (ou spintronique) avec des propriétés magnétiques et de transport dans les matériaux multifonctionnels. Pour réaliser des températures de Curie  $T_C$  au-dessus de la température ambiante. Les DMS sont normalement fabriqués en incorporant un métal de transition ou des ions de terres rares dans un réseau hôte semi-conducteurs non-magnétique. Les semi-conducteurs magnétiques dilués ont été intensivement étudiés depuis l'étude de l'observation de ferromagnétique dans Mn dopé InAs et GaAs [16]. Les DMS jouent un rôle important dans la spintronique. Parmi de nombreux candidats, les applications des technologies de ZnO à base de DMS sont récemment très importantes d'une recherche intense et continue [17]. En général, les semi-conducteurs d'oxydes dopés deviennent ferromagnétiques après quelques défauts ponctuels comme de lacune de zinc dans ces systèmes tels que ZnO dopé avec Mn [18]. L'introduction de porteurs qui a été réalisée expérimentalement [19], par fois l'influence des sites vacance d'oxygène ou co-dopage sur le comportement ferromagnétique, comme dans l'état de Mn et Co dopé ZnO. Récemment, la prédiction par Dietl et al, du ferromagnétisme à température ambiante dans le p-type de  $Zn_{1-x}Mn_xO$  a généré une activité de recherche considérable, dans les études théoriques et expérimentales. Jusqu'à présent, aucune preuve expérimentale concluante a émergé qui pourrait soit confirmer ou d'infirmer la prédiction. Plusieurs études expérimentales de l'ordre magnétique dans  $Zn_{1-x}Mn_xO$  donnent des résultats contradictoires, allant de comportement de spin-glass au paramagnétisme au ferromagnétisme ci-dessous ou même au-dessus de la température ambiante. Il a également été suggéré que le ferromagnétisme observé pourrait être dû à des précipités contenant des oxydes de manganèse. Très récemment, simulations Monte-Carlo en supposant compétition anti-ferromagnétiques super-exchange et interactions porteurs de charge [20] ont montré que le dopage de n-type conduit à des systèmes qui sont paramagnétiques, ce sujet est contradictoire entre la théorie et l'expérience. L'incorporation de Mn dans ZnO non seulement provoque l'introduction de moments magnétiques, mais également augmente la largeur de bande interdite. Avec la concentration de co-dopé, la bande gap diminue en raison d'une hybridation entre les grandes orbitales sp a été observée [21], afin que l'échange p-d joue non seulement le rôle principal pour les interactions ion-ion ferromagnétique, mais diminue également la bande interdite.

L'objectif de ce travail est l'étude théorique sur le Wurtzite de ZnO dopé avec double des impuretés (3d-4d), Mn(3d) et W(4d). Nous étudions la structure électronique et magnétique de

---

Mn-W co- dopage ZnO par spin polarisé en utilisant les calculs ab-initio basés sur la méthode FPLO, et de prédire Mn-W co- dopage ZnO est demi-métal. Les ferrimagnétismes avec un moment magnétique antiparallèle entre les atomes Mn et W, le mécanisme dans ce ferrimagnétique sont discutés.

#### **IV.3.1 Détails des calculs**

Pour cette étude, nous avons utilisé les calculs ab-initio basés sur le code FPLO ainsi que l'approximation (GGA). Dans ce travail, nous avons utilisé la supercellule de ZnO ( $2 \times 2 \times 2$ ) en considérant le même paramètre de la structure Wurtzite de ZnO ( $a=3,2427 \text{ \AA}$  et le rapport  $c/a=1,601$ ) et en prenant en compte l'effet relativiste et le couplage spin-orbite. Pour le cas du composé  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , avec  $x=6,25\%$ , nous avons remplacé l'atome Zn par les atomes Mn et W, et cela dans deux positions différentes.

#### **IV.3.2 Mn et W co-dopage dans ZnO**

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le rôle de dopage de double impuretés dans ZnO Wurtzite,  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , pour  $x=6,25\%$ . Avant d'étudier les propriétés électroniques et magnétiques dans ce système, nous allons étudier d'abord ZnO dopé avec une seule impureté (Mn ou W). Nous avons commencé par étudier le ZnO dopé Mn toute seule, en utilisant la supercellule  $2 \times 2 \times 2$  basée sur la maille élémentaire, dans lequel deux atomes de Zn ont été substitués avec deux atomes de Mn. Ceci permet d'avoir une concentration de dopant de 12,5% et de calculer la différence d'énergies entre le ferromagnétique (FM) et des anti-ferromagnétiques (AFM). Dans ce cas, la différence d'énergie entre les FM et AFM,  $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$ , a été utilisée comme un indicateur de la stabilité magnétique dans DMS, si  $\Delta E$  est négatif, la configuration AFM est plus stable et vice versa, nos résultats calculés montrent que le  $\Delta E$  est négatif donc l'anti-ferromagnétique est plus stable que l'état ferromagnétique. Notre calcul est en accord avec des résultats obtenus dans de nombreux travaux [22-25]. Par conséquent, ZnO dopé Mn est naturellement AFM car l'interaction magnétique entre les ions Mn est de type super-échange. La figure 37(a) présente la densité totale, et la partielle de Mn (3d) dans ZnO dopé Mn, et la figure 37(b) montre que les états Mn (3d) sont divisés en deux niveaux de bande, les premiers états-spin majoritaire sont occupés et situés dans le bord de la bande de valence, tandis que les seconds états de spin majoritaire sont occupés et situés dans la bande interdite. Pour les états-spin minoritaire vides des électrons sont situés dans la bande de conduction.

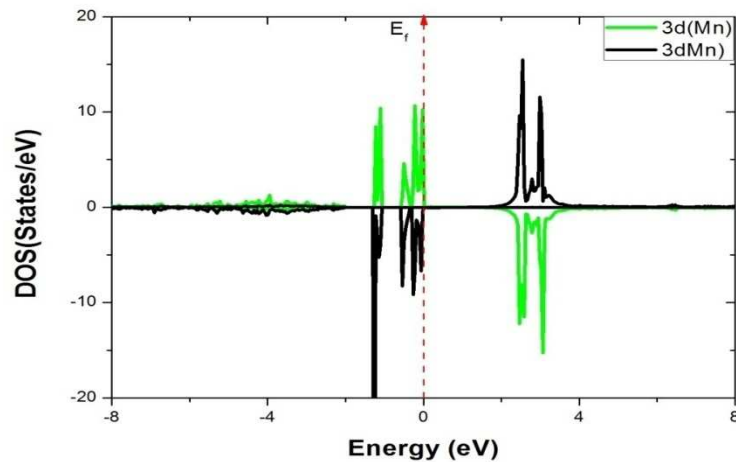


Fig37: le DOS partielle de Mn (3d) dopé ZnO

De plus, le calcul du moment magnétique de Mn dans  $Zn_{14}Mn_2O_{16}$ , est  $4.66\mu_B$  comparable avec celui obtenu par le code VASP ( $4.77\mu_B$ ) [26]. Donc, spin-polarisation se produit principalement à partir du site Mn, mais les résultats du calcul montrent également que l'oxygène le plus proche voisin-peut être polarisée à  $-0.0041\mu_B$ , en raison de l'hybridation entre l'état Mn(3d) et l'état le plus proche voisins O(2p), qui induisent le couplage anti-ferromagnétique entre Mn et O. nous savons que Mn( $3d^5 2s^2$ ) dispose de 7 électrons de valence, mais nous avons trouvé  $Mn^{+2}$  ( $3d^5$ ) dans notre système  $Zn_{14}Mn_2O_{16}$  dopé, cinq électrons dans la couche de valence. Lorsque le moment magnétique Mn calculée par le code FPLO est plus proche des configurations électroniques  $Mn^{+2}$ , puis les configurations électroniques pourraient occuper cinq électrons dans  $3d^5$  (3 spin up dans  $t_{eg}$  et 2 spins up dans  $e_g$  state).

De plus, nous avons étudié ZnO dopé W avec la concentration de 12,5% en utilisant la supercellule  $2 \times 2 \times 2$ , deux atomes de Zn ont été remplacé deux atomes W. Les résultats montrent que le  $\Delta E$  est négatif donc l'état anti-ferromagnétique est plus stable que l'état ferromagnétique.

La structure électronique est donnée dans la figure 38. Cette figure montre la partialité du DOS de W(5d) pour W dopé ZnO. Nous constatons que les niveaux d'énergie W(5d) sont divisés en deux niveaux  $t_{eg}$  et  $e_g$  et : les états majorité-spin  $t_{eg}$  sont occupés alors que les états majorité-spin  $e_g$ , pour les états minorité de spin sont vides et situés dans le bas de la bande de conduction dans le système  $Zn_{1-x}W_xO$ .

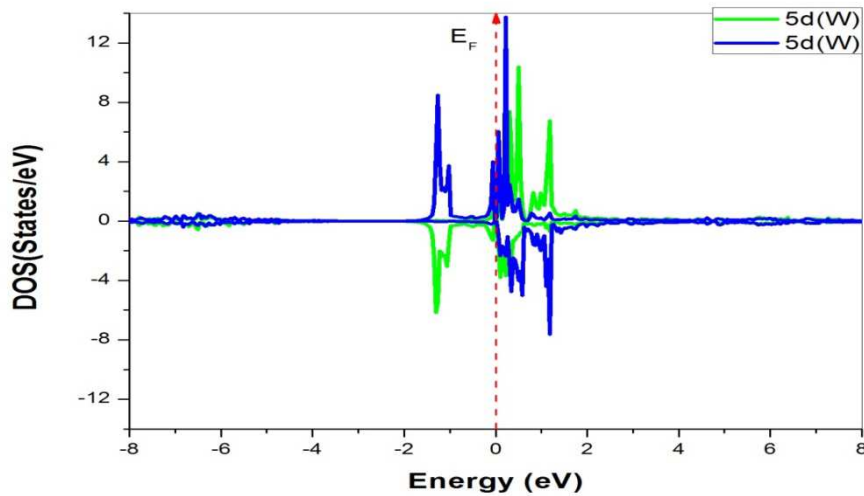


Fig38: le partielle DOS de W(5d) dopé ZnO

Le moment magnétique total d'atomes de W, Zn et O sont représenté 2,36, 0,04 et 0,0029 $\mu_B$ , respectivement, il en résulte montrant que la partie principale de moment magnétique total est fortement localisé sur le site W, le moment magnétique de l'impureté W ( $5d^4$ ) dopé ZnO calculée par le code FPLO est plus proche des configurations électroniques  $W^{+2}$ , puis les configurations électroniques pourraient occuper cinq électrons dans  $5d^4$  (3 spins up dans  $e_g$  state et 1 spins up dans  $e_g$  state).

Dans cette partie, nous étudions les propriétés magnétiques et la structure électronique des doubles impuretés dopées de ZnO,  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , pour  $x = 6,25\%$ , ce qui est le mélange entre les deux systèmes: magnétique isolant Mn dopé ZnO et métal W dopé ZnO. Le co-dopé dans ZnO modifié peu le total DOS au près de l'énergie de Fermi, et le spin majorité autour du niveau de Fermi devient polarisée par rapport aux impuretés à W et Mn seul dopés ZnO. Fig7(b), montre la densité totale DOS Mn et W doubles impuretés dopé ZnO figure montrent que la bande de valence se déplace par rapport Mn dopés ZnO, mais aussi il n'y a pas de changements de la bande de valence par rapport à W dopé ZnO.

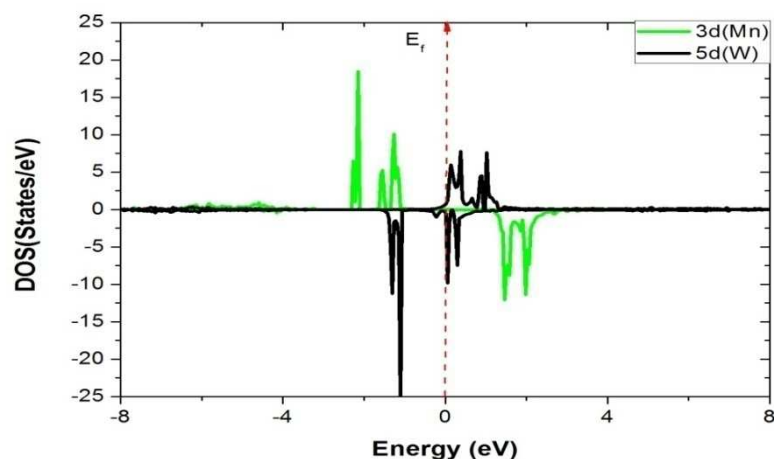


Fig39: le DOS partielle of 3d de Mn et 5d de W co-dope ZnO

Pour comprendre l'effet de (W, Mn) co-dopés sur la structure électronique et les propriétés magnétiques dans ZnO, le moment magnétique total du système est assez grand à  $2,63\mu_B$ , l'interaction entre le moment magnétique des doubles impuretés doit être forte. Les DOS partielles pour Mn, W, Co-dopé ZnO montrent que la majorité et la minorité de spin présentent une bande interdite. Pour Mn et W co-dopé ZnO, le moment magnétique total de  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$  est d'environ  $2,63\mu_B$ , le moment magnétique de W et Mn sont respectivement  $-2,169$  et  $4,721\mu_B$ , Ceci conduit à ce que l'état de système est ferrimagnétique, le mécanisme de double-échange et l'interaction d'échange de type RKKY ne seront pas effectués dans  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , parce qu'il n'y a pas de transfert de charge. Le mécanisme de ce ferrimagnétisme est super-échange dans notre système (Mn, W) co-dopé ZnO.

---

## Article

# Electronic structure and magnetic properties in ZnO co-doped with Mn and W: first-principles study

B.Khalil<sup>1</sup>, S. Naji<sup>1,2</sup>, H. Labrim<sup>3</sup>, B. Belhorma<sup>3</sup>, A. Benyoussef<sup>1,4,5</sup>, A. El Kenz<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> LMPHE, (URAC), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Morocco

<sup>2</sup> Department of Physics, faculty of sciences, IBB university, Ibb, Yemen

<sup>3</sup> Centre National de l'Energie, des sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat, Morocco.

<sup>4</sup> Institute of Nanomaterials and Nanotechnology, MAScIR, Rabat, Morocco

<sup>5</sup> Hassan II Academy of Science and Technology, Rabat, Morocco

## Abstract

By performing ab initio density functional theory calculations relying on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34, using the generalized gradient approximation (GGA) with the parameterization proposed by Perdew-Burke-Ernzerhof scheme was adopted for the exchange-correlation potential. The electronic structure and magnetic properties of the wurtzite ZnO doped with single and double impurities:  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $Zn_{1-x}W_xO$  and  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , for  $x=6.25\%$ , have been studied. We studied the magnetic configurations for single and double impurities doped ZnO. We found both Mn and W doped ZnO system are anti-ferromagnetic in ground state with magnetic moment  $4.66$  and  $2.73\mu_B$  respectively, and the ferrimagnetism with antiparallel magnetic moment between W and Mn atoms in the double impurities doped ZnO with magnetic moment  $-2.169$  and  $4.721\mu_B$ . The ferrimagnetic state appears in  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , which makes them suitable as spintronic systems. In this ferrimagnetic the double exchange and the RKKY type exchange interaction will be not effective, so a super-exchange mechanism is proposed to explain the ferrimagnetic in these systems.

**Keywords:** *Ab-initio, electronic structure, double impurity-doped ZnO, FPLO.*

\* Corresponding authors: [elkenz@fsr.ac.ma](mailto:elkenz@fsr.ac.ma)

## 1. Introduction

In recent years, a technology has emerged named spin electronic (or spintronic) with combines magnetic and transport properties in multifunctional materials. Such a class of

---

materials is set up by dilute magnetic semiconductors (DLM), conventional semiconductors doped with transition or rare earth metal ions which are diluted within the host matrix at an atomic concentration [1]. Among many candidates, ZnO-based DMSs with unique technology applications have recently been in the focus of an intense and ongoing research [2]. ZnO is an attractive semiconductor for solid state blue to UV optoelectronic including laser development (due to its higher band gap energy 3.37eV at 300K) and a large exciton binding energy of 60 meV [3]. In particular, ZnO has a significant advantage for applications in optical [4] and spintronic devices [5]. As a result, doping ZnO with various elements has been a popular technique to manipulate and controls ZnO's extrinsic properties for devices applications. In the last decades, diluted magnetic semiconductors have been investigate extensively since the observation of ferromagnetic in Mn-doped InAs and GaAs[6]. The observation of room-temperature FM various kinds of transition metal, TM ion doped semiconductors oxides ODMSs, such as TM doped ZnO and TiO<sub>2</sub> [7], have simulated great interest. Generally, doped oxide semiconductors become ferromagnetic after some point defects as zinc vacancy in these systems such as ZnO doped with Mn[8]. The introduction of carriers has been achieved experimentally [9], where the influence of both oxygen vacancy and Al co-doping on the ferromagnetic behavior of Mn and Co-doped ZnO has been investigated. The inclusion of free electrons can be highly beneficial for enhancing the Mn magnetic moment in ZnO. On the other hand, existing calculations[10-11], which predicts a hole mediated carrier model from Mn doped ZnO (p-type system) and that carriers in n-type ZnMnO will not delocalize sufficiently into Mn ion but will remain in the conduction band or donor levels. Very recently, Monte-Carlo simulations assuming competing anti-ferromagnetic super-exchange and oscillating carrier mediated interactions [12] have shown that n-type doping leads to samples which are paramagnetic, and therefore the disagreement between theory and experiments remains. The incorporation of Mn doped ZnO not only causes the introduction of magnetic moments but also increases the band gap. With co-doped concentration, the band gap decreases because a large hybridization between p-d orbital was observed [13], so the p-d exchange not only plays the key role in ion-ion ferromagnetic d-d exchange but also decreases the band gap.

The aim of this work is to contribute to these activities by presenting a theoretical on doped Wurtzite ZnO with double impurities of (3d-4d) till now. In this paper, we

---

investigate the electronic structure and the magnetic of Mn-W co-doped ZnO by spin-polarized calculation with the ab initio numerical calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34method, and predict Mn-W co-doped ZnO is half metal. The ferrimagnetisms with antiparallel magnetic moment between Mn and W atoms and mechanism are discussed. It may be useful in semiconductor spintronics and other applications.

## 2. Computation methods

The calculation are based on the density-function theory [14,15], using the generalized gradient approximation (GGA) with the parameterization proposed by Perdew- Burkner- Ernzerhof scheme [15] was adopted for the exchange-correlation potential. For this study, we have used the ab initio numerical calculations based on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34 [16, 17]. In the FPLO method a minimum basic approach with optimized local orbital is employed, which allows for accurate and efficient total energy calculation. We used the scalar relativistic formation and thus the spin-orbit coupling is not taken into account. The Brillouin Zone integrations were performed with an increasing number of K-points ( $6 \times 6 \times 6$ ) in order to ensure convergence of the results with respect to space grid. The geometry was fully relaxed using Hellmann-Feynman force and total energy. The convergence criterion is fixed to  $10^{-6}$  Ry in the self-consistent procedure.

The ideal ZnO has a Wurtzite structure being the most stable one at ambient conditions [18,19, 20]. This crystalline structure has hexagonal unit cell with two lattice parameters (“a” and “c”) and .an extra internal parameter u defined as the length of the bond parallel to the c axis, in units of c. Here we specify the lattice parameter of ZnO “a” and take the value  $3.2427 \text{ \AA}$  and the ratio “c/a” is 1.601. In fact, these parameter values are comparable with those obtained experimentally namely  $a_{\text{exp}}=3.249 \text{ \AA}$  and  $c/a= 1.602$  [21,22]. Using the integer multiples representations of the primitive lattice vectors a, b and c of the conventional ZnO cell the geometry of an undoped  $2 \times 2 \times 2$  supercell containing 32 atoms  $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$  has been determined. In order to model  $\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{W}_x\text{O}$ , for  $x=6.25\%$ , one and two different Zn atoms substituted **Fig1**. Two possible couplings (FM and AFM) have been considered between the double impurities in  $\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{W}_x\text{O}$ .

## 3. Results and discussion

---

The main objective of this work is to investigate the role of ZnO wurtzite doped with double impurities,  $\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{W}_x\text{O}$ , for  $x=6.25\%$ . Before studying the electronic and magnetic properties in our system, the ZnO doped with single impurities (Mn or W) was first investigated. The total and partial densities of states DOS for our system are obtained by using the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34 code, based on the generalized gradient approximation (GGA) with the parameterization proposed by Perdew- Burkner- Ernzerhof.

We started by explore the Mn doped ZnO without any additional impurity. Base on the unitcell, a  $2 \times 2 \times 2$  supercell was constructed, in which two Zn atoms were substituted with two Mn atoms. This gives a dopant concentration of 12.5% and allows for calculation of the relative energies of ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM). In this case, the energy difference between FM and AFM orderings,  $\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ , was used as an indicator of the magnetic stability. If  $\Delta E$  is negative, the AFM configuration is more stable and vice versa. The calculated results show that the  $\Delta E$  is negative; the anti-ferromagnetic in ground state is more stabilized than the ferromagnetic state. Our calculations agreement with results obtained by references [23-27]. Therefore, Mn doped ZnO is naturally AFM because the magnetic interaction between the Mn ions is driven by the super-exchange interaction which stabilized in the AFM state. **Figures 2(a,b)** presenting the total density DOS, and the Mn-3d projected local DO for Mn doped ZnO. In figure 2b, show the 3d(Mn) states are split into four band levels, the first majority-spin states are occupied and located in the valence band edge while the second majority-spin states are occupied and located in the band gap. For the minority-spin, of electron empty state are located in the band conduction. We fund, a valence band width of 6.31eV for  $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ , and 6.62 for ZnO. Moreover, the calculated of Mn magnetic moment in  $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ , is  $4.66 \mu_B$  to compare the magnetic moment of Mn  $4.77 \mu_B$  obtained by Package (VASP) [28]. So spin-polarization occurs mainly from the Mn site, but the results of calculation also indicate that the nearest-neighbouring oxygen can be polarized at  $-0.0041 \mu_B$ , due to the hybridization between the Mn(3d) state and the nearest-neighbouring O(2p) state, that induce anti-ferromagnetic coupling between Mn and O. We know that Mn ( $3d^5 2s^2$ ) has 7 valence electrons, but we found  $\text{Mn}^{+2}(3d^5)$  in our system  $\text{Zn}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{16}$ , the doped give five net electrons. When the calculated Mn magnetic moment whit FPLO9.00-34 code is more close to the  $\text{Mn}^{+2}$  electronic configurations, then the

---

occupied electronic configurations could be five electrons in  $3d^5$  (3 spins up in  $t_{eg}$  state and 2 spins up in  $e_g$  state).

Here, we have studied the W doped ZnO without any additional impurity. We substituted two Zn atoms with two W atoms. This gives a dopant concentration of 12.5% and allows for calculation of the relative energies of ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM). In this case also, the calculated results show that the  $\Delta E$  is negative; the anti-ferromagnetic in ground state is more stabilized than the ferromagnetic state.

The electronic structure is given in **Figs 3(a,b)**. This figure shows the total density of states DOS, and W (5d) - projected local density. The W (5d) energy levels are split into two levels  $t_{eg}$  and  $e_g$ , the majority-spin  $t_{eg}$  states are occupied while the majority-spin  $e_g$  states are empty. For the minority-spin states are empty and located in the bottom of the conduction band of the  $Zn_{1-x}W_xO$  system. We found also, the valence band width is 6.99eV for W doped ZnO. The total magnetic moment of W, Zn and O atoms are 2.36, 0.04 and 0.0029  $\mu_B$ , respectively, this results show that the main part of the total magnetic moment is strongly localised on the W site, this moment show that the  $W^{+2}$  impurity doped ZnO has magnetic configuration of  $5d^4$ . The additional contributions to the total magnetic moment appear to come from Zn and O atoms. Here also, proposed electronic configuration of  $Zn_{14}W_2O_{16}$  is two electrons in  $5d^4$  (2 spins up in  $t_{eg}$  state and 2 spins up in  $e_g$  state).

In this part, we study the magnetic properties and electronic structure of doped ZnO double impurities  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , for  $x=6.25\%$ , which is the mixture between both systems: magnetic insulator Mn doped ZnO and metal W doped ZnO. The co-doped in ZnO modified little the total DOS near the Fermi energy, and the majority spin around the Fermi level becomes polarized compared to W and Mn doped ZnO single impurities.

**Fig4(a)**, show the total density DOS of doped ZnO double impurities Mn and W in this figure show that the valence band shifts to lower energy compared Mn doped ZnO, but also there is no shifts of the valence band with respect to W doped ZnO. Can be said, the co-doped of ZnO with double impurities only changes the total DOS of Mn doped ZnO. We know that there two possible models ferromagnetic (FM) and anti-ferromagnetic (AFM) of coupling between the double impurities in dilute magnetic semiconductors DMS, here we examine the magnetic configuration for W and Mn co-doped in ZnO. In our calculations show that two configurations converged to parallel spin alignment among the impurities for both cases, therefore indicates that the ferrimagnetism more stable. Ferrimagnetic alignment has half-

---

metallic electronic structure; the ferrimagnetism configuration for far W-Mn distance is most stable.

To understand the effect of (W, Mn) co-doped on the electronic structure and magnetic properties in ZnO, the co-doped additional something over the single doped: Firstly, the total magnetic moment of the system is enough large at  $2.63 \mu_B$ , the magnetic moment interaction between the double impurities should be strong. Secondly, almost a half-metallic nature is a favourable feature for the spin polarization in ground state. Thirdly, **Fig 4(b)** shows the partial densities of states DOS for Mn, W co-doped ZnO, where both majority-spin and minority-spin display a band gap. These combinations aspects of ZnO doped with double impurities are important for fabricating spintronic devices.

**Fig 4(a)** and **(b)**, show the total density of state DOS and (Mn, W) projected local density for  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ . We have obtained nearly half-metallic electronic structures, that is, the conduction electrons near at the Fermi level  $E_F$  are almost spin polarized. The majority spin W(5d) states are seen to be hybridized slightly with the conduction band see **fig4(b)**. For Mn and W co-doped ZnO. The total magnetic moment of  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$  is around  $2.63 \mu_B$ , the magnetic moment of W and Mn are  $-2.169$  and  $4.721 \mu_B$ , respectively. There is no indication of transfer between W and Mn, and so  $W^{+2}$  and  $Mn^{+2}$  valence configuration are retained in the (W, Mn) co-doped ZnO. Hence most properties are similar to each W- and Mn-doped case, such as the degree of hybridization, nearly half-metallic nature, and the local magnetic moments. This suggests that the double-exchange mechanism and the RKKY type exchange interaction will not be effective in  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , because no charge transfer and show that the DOS not connect of conduction band seen **fig 4(a)**. Thus to explain the observed ferromagnetic ground states in  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , we need to call another exchange mechanism between the Mn and W, such as the super-exchange mechanism is expected to induce the ferrimagnetism in our system (Mn, W) co-doped ZnO.

## 4. Conclusion

We have investigated electronic structures and magnetic properties of (Mn, W) co-doped ZnO, by using the first principles on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34, using the generalized gradient approximation (GGA) with the parameterization proposed by Perdew- Burkner- Ernzerhof scheme was adopted for the exchange-correlation potential. The co-doped system,  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , for

---

$x=6.25\%$ , exhibit ferrimagnetic behaviour, which make it suitable spintronic with high total magnetic moment  $2.63 \mu_B$ , the magnetic moment of W and Mn are  $-2.169$  and  $4.721 \mu_B$ , respectively. There is no indication of transfer between W and Mn, and so  $W^{+2}$  and  $Mn^{+2}$  valence configuration are retained in the (W, Mn) co-doped ZnO. The magnetic configuration has been studied shows that the ferrimagnetisms with antiparallel magnetic moment between Mn and W atoms. The super-exchange mechanism is proposed to explain the ferrimagnetisms of our system and nearly half-metallic ground state is obtained for (Mn, W) co-doped ZnO.

---

## References

- [1] Shengqiang Zhou , K. Potzger, A. Mücklich, F. Eichhorn, M. Helm, W. Skorupa, J. Fassbender. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 589–593
- [2] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C and Zeng F 2008 *Mat. Sci. Eng. R.* 62 1
- [3] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç *Journal of applied physics* 98, 041301 (2005)
- [4] Meyer BK, Alves H, Hofmann DM, Kriegseis W, Forster D, Bertram F, Christen J, Hoffmann A, Strassburg M, Dworzak M, et al: Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys Status Solidi B* 2004, 241:231-260
- [5] Chambers SA, Droubay TC, Wang CM, Rosso KM, Heald SM, Schwartz DA, Kittilstved KR, Gamelin DR: Ferromagnetism in oxide semiconductors. *Mater Today* 2006, 9:28-35.
- [6] H. Ohno, *Science* 281 (1998) 951; H. Ohno, *J. Magn. Mater.* 200 (1999) 110
- [7] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science* 291, 854 (2001).
- [8] O. Mounkachi, A. Benyoussef, A. El Kenz, E.H. Saidi, E.K. Hlil, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 093905.
- [9] X.H. Xu, H.J. Blythe, M.Z.A.J. Behan, J.R. Neal, A. Mokhtari, R.M. Ibrahim, A.M. Fox, G.A. Gehring, *New J. Phys.* 8 (2006) 135.
- [10] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Status Solidi* 673 (2002).
- [11] N.A. Spaldin, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 125201.
- [12] T.M. Souza, I.C. da Cunha Lima, M.A. Boselli, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 152511 (pages 3).
- [13] G.T. Thaler, et al., *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3964.
- [14] P. Honenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [17] K. Koepf and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59, 1743(1999).
- [18] Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Lin, Z. and Hess, A.C. *Physical Review B: Condensed Matter*, 62, 1660, (2000).
- [19] N.Y. Garces, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, D.B. Eason, D.C. Reynolds, D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1334.

- 
- [20] Weast, R.C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th edn, CRC Press, Boca Raton, FL. (1997).
- [21] Jaffe, J.E. and Hess, A.C. Physical Review B: Condensed Matter, 248, 7903. (1993)
- [22] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, PHYSICAL REVIEW B 80, 035331 (2009).
- [23] M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, Physica B 376–377 (2006) 647–650
- [24] F. Silveira, A.L. Rosa, S. Lebegue, R. Ahuja, Physica E (2011)
- [25] N.A. Spaldin, Phys. Rev. B 69 (2004) 125201.
- [26] D. Iusan, B. Sanyal, O. Eriksson, Phys. Status Solidi 204 (2006) 53.
- [27] A.L. Rosa, R. Ahuja, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 386232.
- [28] Chang-Hong Chien, Shan Haw Chiou, G.Y. Guo, Yeong-Der Yao Journal of Magnetism and Magnetic Materials 282 (2004) 275–278.

---

### Figure captions

**Figure 1:** Schematic illustration of wurtzite  $2 \times 2 \times 2$  super cell of ZnO with 12.5% Mn and W dopant in the far(a) and near(b) arrangement.

**Figure 2:** The total DOS for the Mn-doped ZnO with doped concentration 12.5% is shown in (a), (b) shows the partial DOS of 3d for Mn atom.

**Figure 3:** The total DOS for the W-doped ZnO with doped concentration 12.5% is shown in (a), (b) shows the partial DOS of 5d for W atom.

**Figure 4:** The total DOS (W, Mn) co-doped ZnO system with doped concentration 6.25% is shown in (a), (b) shows the partial DOS of 3d for Mn atom and 5d for W atom.

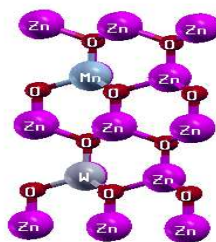


Fig 1(a)



Fig1(b)

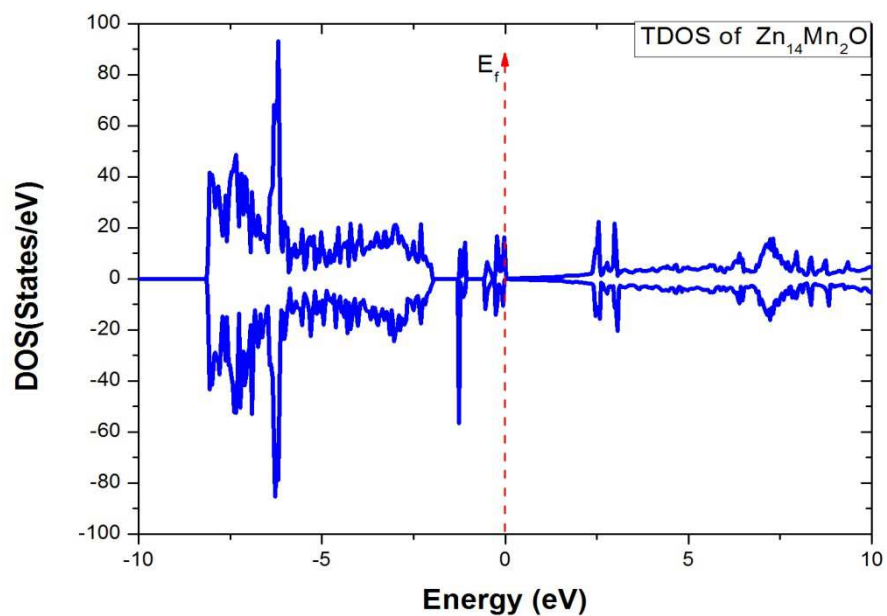


Fig2a

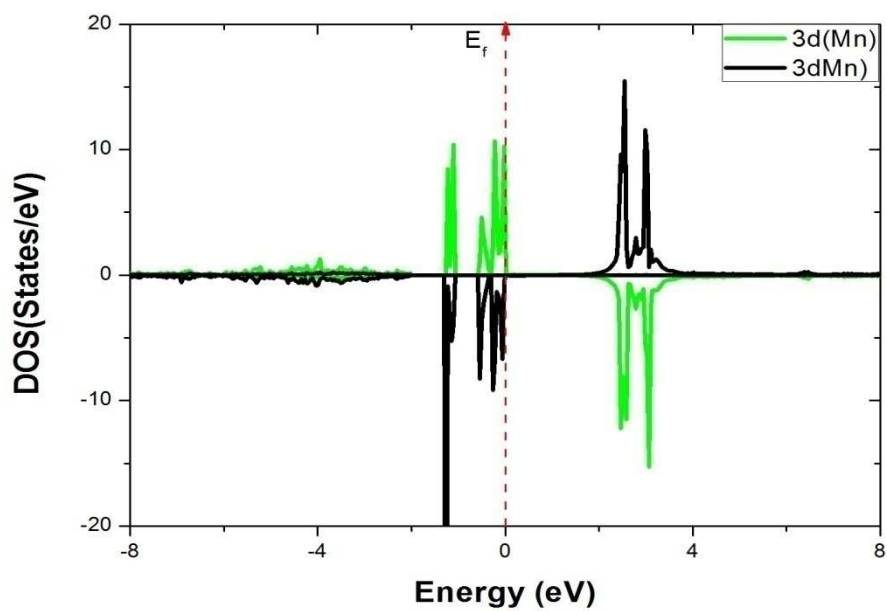


Fig2b

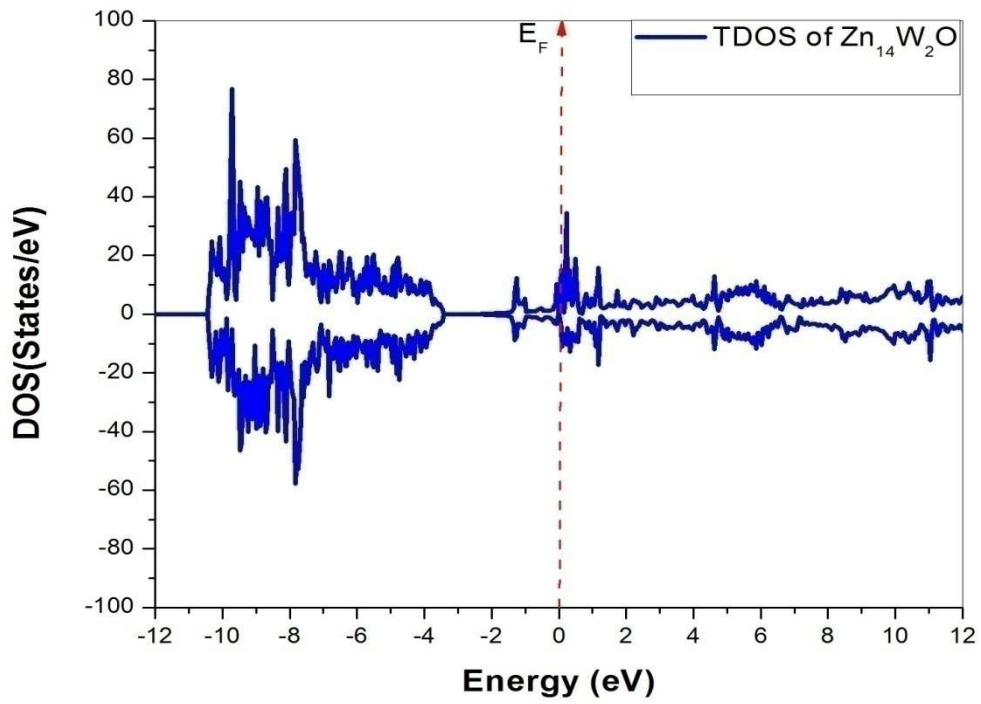


Fig3a

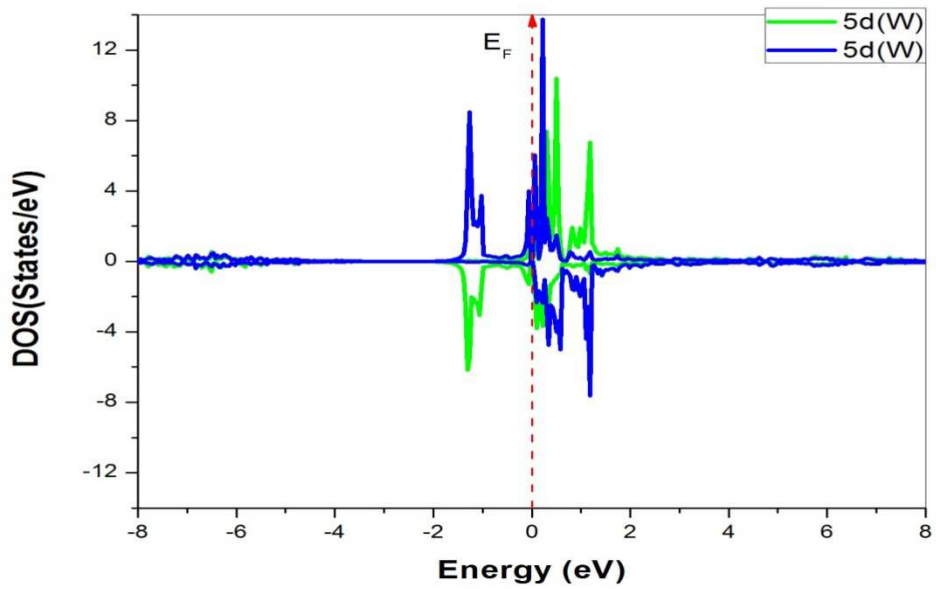


Fig3b

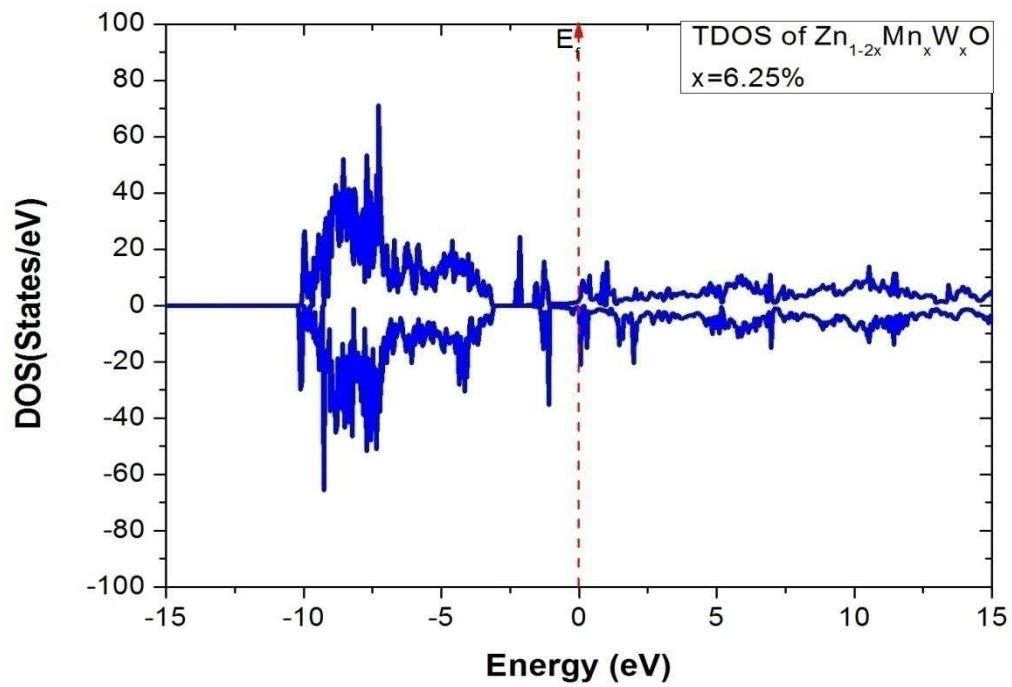


Fig4a

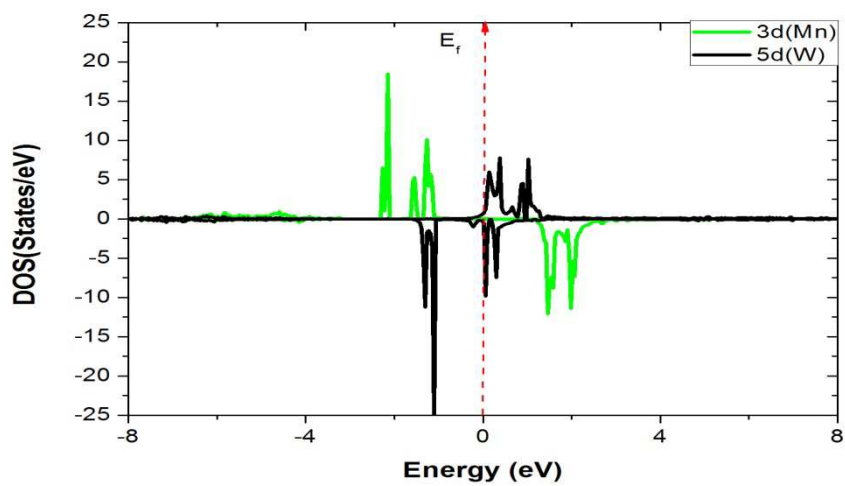


Fig4b

---

#### IV.4. Références

- [1] T. Dietel, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and, D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000)
- [2] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* 61, 345 (2006).
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287 :1019, 2000.
- [4] C. D. Pemmaraju, and S. Sanvito *Phys. Rev. Lett.* 94, 217205 (2005).
- [5] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L485.
- [6] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe and P. Jena, *Phys. Rev. B* 77, 205411 (2008).
- [7] S. Banerjee, M. Mandal, N. Gayathri and M. Sardar, *Appl. Phys. Lett.* 91, 182501 (2007).
- [8] N. H. Hong, J. Sakai and V. Briz'e, *J. Phys.: Cond. Mat.* 19, 036219 (2007).
- [9] A. Tiwari, et al., *Solid State Commun.* 121 (2002) 371.
- [10] D. Maouche, P. Ruterana, L. Louail, *Phys. Lett. A* 365 (2007) 231–234.
- [11] A. Droghetti and S. Sanvito, School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin 2, Ireland
- [12] I.S. Elfimov, S. Yunoki, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 216403.
- [13] P. Pichet, H.K. Mao, P.M. Bell, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 15279.
- [14] S.K. Medeiros, E.L. Albuquerque, F.F. Maia Jr, E.W.S. Caetano, G.A. Farias, V.N. Freire, B.S. Cavada, M.L. Pessati, T.L.P. Pessati, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 1058–1061
- [15] S. Kolesnik and B. Dabrowski, Department of Physics, Northern Illinois University, DeKalb, IL 60115
- [16] Shengqiang Zhou, K. Potzger, A. Mücklich, F. Eichhorn, M. Helm, W. Skorupa, J. Fassbender. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 589–593
- [17] H. Ohno, *Science* 281 (1998) 951; H. Ohno, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 110
- [18] O. Mounkachi, A. Benyoussef, A. El Kenz, E.H. Saidi, E.K. Hlil, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 093905.
- [19] X.H. Xu, H.J. Blythe, M.Z.A.J. Behan, J.R. Neal, A. Mokhtari, R.M. Ibrahim, A.M. Fox, G.A. Gehring, *New J. Phys.* 8 (2006) 135.
- [20] T.M. Souza, I.C. da Cunha Lima, M.A. Boselli, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 152511 (pages 3).
- [21] G.T. Thaler, et al., *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3964.
- [22] M. Toyoda, H. Akai, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Physica B* 376–377 (2006) 647–650
- [23] F. Silvearv, A.L. Rosa, S. Leb\_egue, R. Ahuja, *Physica E* (2011)

---

[24]N.A. Spaldin, Phys. Rev. B 69 (2004) 125201.

[25] D. Iusan, B. Sanyal, O. Eriksson, Phys. Status Solidi 204 (2006) 53.

[26] Chang-Hong Chien, Shan Haw Chiou, G.Y. Guo, Yeong-Der Yao Journal of Magnetism and Magnetic Materials 282 (2004) 275–278

---

# Résumé

L'objectif de cette thèse c'est l'étude de l'influence des défauts ponctuels et du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les semi-conducteurs à base de ZnO et CaO. Pour cela, des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle densité sont utilisés pour prédire les propriétés de ces matériaux. Le magnétisme des semiconducteurs dilués par exemple peut être expliqué par la structure électronique. De nos jours, ce genre de calcul est devenu indispensable surtout dans le cadre de la DFT, et il est facilité par les développements théoriques récents et les progrès dans le développement des méthodes numériques.

Les propriétés électroniques des défauts lacunes dans ZnO ont été étudiées dans le chapitre 2. Après la relaxation ZnO sans et avec défauts, on calcule les structures électroniques de ZnO sans défauts et avec lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ), lacunes d'oxygène ( $V_O$ ). Les défauts lacunes jouent un rôle important dans les propriétés électroniques et optiques dans l'oxyde de zinc.  $V_{Zn}$  produit des niveaux accepteurs peu profonds au-dessus la bande de valence mais qui ne peuvent pas être une grande source de trous. Alors,  $V_O$  produit un niveau donneur profond en minimum de la bande de conduction et non responsable de type n dans ZnO. Les résultats du calcul des énergies de formation de lacunes  $V_{Zn}$  et  $V_O$  montrent que les lacunes de zinc ont des énergies formation très élevées dans ZnO de type-p et que les lacunes d'oxygène ont des énergies formation plus bas dans ZnO de type-n.

Les propriétés magnétiques des défauts ponctuels dans le semi-conducteur à base ZnO sont étudiées par des calculs ab initio. Les résultats de calculs prouvent que seul le ZnO ayant de l'oxygène dans les interstitiel ou anti sites a un moment non-magnétique nul. L'étude de la stabilité du magnétisme dans les défauts ponctuels Oxygène interstitiels ( $O_i$ ) et Oxygène antisites ( $O_{Zn}$ ) dans ZnO montre que le ferromagnétique dans l'oxygène interstitiel est plus stable que le moment désordonné local (DLM) (spin-glass) dans l'oxygène antisites, le mécanisme dans ce ferromagnétique est Zener's double-échange. La température de Curie est estimée à partir de la différence totale d'énergie entre l'état (DLM) et l'état ferromagnétique (FM) par l'utilisation du modèle de Heisenberg dans l'approximation du champ moyen. Nous avons montré que l'oxygène interstitiel et antisites dans ZnO sont accepteurs dans le maximum de la bande de valence et  $Zn_i$ ,  $Zn_O$  sont donneurs dans le minimum de la

---

bande de conduction, en accord avec l'expérience. Au chapitre 4, notre but a été de faire des simulations des systèmes réels et surtout les DMSs pour le cas du ZnO et CaO dopé par Mn, pour savoir et prévoir le comportement ferromagnétique et la température de transition et améliorer les caractéristiques magnétiques de ces systèmes. En effet, nous avons considéré des dopages des métaux de transition avec la présence des défauts comme les lacunes de Zinc ( $V_{Zn}$ ), l'oxygène interstitiel et les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ), pour favoriser l'état ferromagnétique au delà de la température ambiante. Nous avons montré qu'on peut changer l'état magnétique des (Zn, Mn)O et (Ca,Mn)O de l'état verre de spin à l'état ferromagnétique. Pour Mn et Wco-dopé ZnO, le moment magnétique total de  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$  est d'environ  $2,63\mu_B$ , le moment magnétique de W et Mn sont  $2,169$  et  $4,721\mu_B$ , respectivement. Ceci prouve que l'état de système est ferrimagnétique, et que le mécanisme de double-échange et l'interaction échange de type RKKY ne seront pas responsables de cet état dans  $Zn_{1-2x}Mn_xW_xO$ , à cause de l'absence de transfert de charge, de plus le DOS montre l'inexistence de connection de la bande de conduction avec la bande de valance, donc le mécanisme responsable du ferromagnétisme est super-échange dans notre système (Mn, W) co-dopée ZnO.

---

# Abstract

The objective of this PhD is to study the influence of point defects and doping on the electronic and magnetic properties in semiconductors ZnO and CaO, Using the ab-initio numerical calculations based on the first-principle calculations by using the Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method in connection with the local density approximation (LDA), and on the all-electron full-potential local-orbital minimum-basis band structure scheme FPLO9.00-34, using the local spin density approximation (LSDA) with the parameterization proposed by Perdew- Wang92, was adopted for the exchange-correlation potential.

We study both type of defects in ZnO which are Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) and Oxygen vacancies ( $V_O$ ), this work presents detailed information about the relaxation of ZnO without and with defects, electronic structure of zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ), oxygen vacancies ( $V_O$ ) defects in ZnO Wurtzite crystal structure and formation energy. Hybridization between atoms in  $Zn_{1-x}V_{Zn x}O$  and  $ZnO_{1-x}V_{O x}$  are also investigated. We find that the lattice relaxations around  $V_{Zn}$  are small and this lattice constants decrease when concentration increases. But the lattice relaxations around  $V_O$  are large and decrease of the equilibrium lattice constant  $a$ . In addition, formation energy of the type defects Zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ) and Oxygen vacancies ( $V_O$ ) is evaluated. Our calculation indicates that  $V_O$  is donor, but cannot contribute to n-type conductivity, and  $V_{Zn}$  is acceptor that cannot be a major source holes. Also, we study theoretically the electronic and magnetic properties of different point defects in ZnO, which are Zinc interstitials ( $Zn_i$ ), Zinc antisites ( $Zn_O$ ), Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and Oxygen antisites ( $O_{Zn}$ ) defects in ZnO. The supercell calculations were also performed using the full potential local-orbital (FPLO) band structure scheme.

In this work, we present detailed information about total and local density of states at some concentrations of these defects; the stability of the ferromagnetic state compared with the spin-glass state is investigated by comparing calculating their total energy. The results show on one hand that  $Zn_i$  and  $Zn_O$  produce a shallow donor below the bottom of the conduction band (CB), while  $O_i$  and  $O_{Zn}$  produces the shallow acceptors above the top of the valence band (VB), and moment magnetic; on other hand that the ferromagnetic state is more stable than the spin-glass in Oxygen interstitials ( $O_i$ ) and vice versa for oxygen antisites ( $O_{Zn}$ ) of

---

native point defects in ZnO. The other native point defects ( $Zn_i$ ,  $Zn_O$ ,  $V_O$  and  $V_{Zn}$ ) have a zero magnetic moment. The results show that the Curie temperature increases with the concentration of interstitial oxygen.

The (Zn, Mn) O doped system with native point defects of ZnO as oxygen interstitials ( $O_i$ ) and zinc vacancies ( $V_{Zn}$ ). Under these defects, it has been shown that the ground state can be converted from spin glass to ferromagnetic phase, by performing ab initio density functional theory calculations relying on Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) method employing the local density approximation (LDA) with the parameterization by Moruzzi, Janak and Williams. The stability of magnetism in the (Zn, Mn)O doped system with different native point defects has been discussed, we find that acceptor-like defects ( that is  $O_i$  ,  $O_{Zn}$  and  $V_{Zn}$ ) may cause the enhancement of the ferromagnetic characteristics in ZnMnO with increasing  $T_c$  . Based on the theoretical results, we suggest that the native point defects have a key role with respects to the FM properties. Using the mean field approximation, the Curie temperature, in our studied model, is estimated. We study both systems of the (Ca, Mn) O doped and the (Ca, Mn) O doped with native point defects of CaO as oxygen vacancies ( $V_O$ ). We found the (Ca, Mn) O doped is a spin-glas more stable than the ferromagnetic, under these defect, it has been shown that the ground state can be converted from spin glass to ferromagnetic phase,