

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par: SAHLI Belgacem

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Physique et Chimie des Matériaux

Intitulée

Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites AXO_3 ($A=Sr, Bi, Na, K$) par la méthode (FP-LAPW).

Soutenue le 08/12/2015

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>Prof. AMERI mohAMED</i>	<i>UDL-SBA</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>Prof. BOUAZA Amar</i>	<i>UNIV-Tiaret</i>
	<i>Prof. ELCHIKH Mokhtar</i>	<i>USTMB-Oran</i>
	<i>Prof. HIADSI Saïd</i>	<i>USTMB-Oran</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>Prof. ABIDRI Boualem</i>	<i>UDL-SBA</i>
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	<i>Dr. ABDELLAOUI Abdelkader</i>	<i>UDL-SBA</i>

Année universitaire : 2015-2016

REMERCIEMENTS

La thèse présentée ici a été réalisée, en partie, au laboratoire de Génie physique de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, et finalisée au département de physique de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes. Elle a, bien sûr, bénéficié des travaux et réflexions conduits collectivement par les équipes de laboratoires des universités citées plus haut.

Je remercie tout d'abord le Professeur M. Boualem ABIDRI qui a bien voulu encadrer cette thèse et apporter son ouverture scientifique. Je ne saurais ignorer la qualité de son accueil, sa disponibilité, la confiance qu'il m'a témoignée, malgré les contraintes de temps.

Je remercie également le Professeur M. Abdelkader ABDELLAOUI, d'avoir bien voulu co-encadrer cette thèse.

Je remercie le Professeur M. Mohammed AMERI, qui m'a fait l'honneur de présider cette thèse.

Je tiens à remercier le Professeur M. Amar BOUAZA, pour sa participation dans mon jury de thèse, pour tous ses conseils et ses remarques toujours très pertinentes. Il a toujours su se montrer disponible et ses connaissances approfondies dans la physique m'ont été d'un très grand secours tout au long de cette thèse.

Je tiens également à remercier le Professeur M. Said HIADSI de l'USTMB-Oran, pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

De la même façon, je remercie chaleureusement M. ELCHICKH Mokhtar, Professeur de l'USTMB-Oran pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et le remercie d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie vivement Dr M. Hamza Bouafia, pour l'intérêt qu'il a marqué à l'égard de ce travail, au travers du volume et de la qualité de ses commentaires. Il a suivi de plus près l'élaboration de cette thèse, il en sait bien tout ce que son achèvement doit à sa présence, à sa confiance et à sa patience sans limite.

Table des matières

Chapitre I : Introduction

<i>1- Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
<i>Références.....</i>	<i>5</i>

Chapitre II : Fondement Théorique

<i>1- Théorie de la fonctionnelle de densité.....</i>	<i>7</i>
<i>1-1- Les équations de Kohn-Sham</i>	<i>9</i>
<i>1-2- Les fonctionnelles d'échange et de corrélation.....</i>	<i>12</i>
<i>1-3- Résolution des équations de Kohn-Sham.....</i>	<i>15</i>
<i>2- Choix des méthodes de calcul.....</i>	<i>17</i>
<i>2-1- Fonctions de base : Les méthodes APW et LAPW.....</i>	<i>17</i>
<i>2-1-1- La méthode APW.....</i>	<i>18</i>
<i>2-1-2- La méthode LAPW</i>	<i>21</i>
<i>2-1-3- Les énergies de linéarisation (El)</i>	<i>22</i>
<i>2-1-4- Développement en orbitales locales</i>	<i>23</i>
<i>2-1-4-a- La méthode LAPW+LO</i>	<i>23</i>
<i>2-1-4-b- La méthode LAPW+lo</i>	<i>23</i>
<i>2-2- Le concept de la méthode FP-LAPW</i>	<i>25</i>
<i>2-3- Le code Wien2k</i>	<i>26</i>
<i>Références.....</i>	<i>28</i>

Chapitre III : Résultats et Discussions

<i>1- Propriétés structurales</i>	<i>34</i>
<i>2- Propriétés élastiques et mécaniques</i>	<i>39</i>
<i>3- Propriétés électroniques.....</i>	<i>49</i>
<i>3-1- Structure de bandes d'énergie.....</i>	<i>49</i>
<i>3-2- Densité d'états (DOS).....</i>	<i>56</i>
<i>3-3- Densité de charge.....</i>	<i>63</i>
<i>4- Propriétés optiques</i>	<i>69</i>
<i>5- Propriétés thermodynamiques</i>	<i>75</i>
<i>Références.....</i>	<i>90</i>

Conclusion

<i>Conclusion générale.....</i>	<i>94</i>
--	------------------

CHAPITRE I

Introduction générale

L'humanité a depuis les temps anciens bénéficié de l'utilisation de matériaux dans la vie quotidienne où les matériaux de choix ont marqué l'ère en un laps de temps record. Ceci est également vrai dans notre monde moderne où le besoin de progrès technologiques continus entraîne le développement de matériaux intelligents et de plus en plus avancés ayant des propriétés fonctionnelles spécifiques. Cette évolution a conduit à un domaine de recherche dit science des matériaux. En science des matériaux, des concepts de toutes les sciences naturelles sont combinés pour développer et relier les propriétés fonctionnelles des matériaux à leur composition atomique et structurale. La science des matériaux a, dans les dernières décennies, cessé d'être traditionnellement un champ de recherche expérimentale pour assister également à une énorme augmentation de l'utilisation de diverses techniques de calcul.

Les techniques de calcul en science des matériaux sont à tout moment limitées par les ressources de calculs disponibles. Les études informatiques étaient donc, jusqu'à la dernière décennie, limitées à des potentiels 'classiques' basés sur les simulations. Malgré leur simplicité, ces techniques offrent, dans de nombreux cas, de précieux renseignements sur les propriétés et les phénomènes des matériaux [1-5]. De nos jours, la plupart des chercheurs préfèrent toutefois les techniques dites *ab-initio* qui découlent des principes de base et sont donc en théorie conformes. Le cheval de bataille d'aujourd'hui dans la modélisation de la science des matériaux est la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) [6-9], qui est également utilisée tout au long de cette thèse. Considérant qu'une étude expérimentale consomme souvent à la fois du temps et un coût de consommation et peut engendrer des matières dangereuses, on peut dire qu'une étude de calcul DFT nécessite simplement un supercalculateur convenable pour simuler la structure atomique de la matière, en plus, le code DFT décrit d'une manière adéquate les interactions entre les électrons et les ions. On doit cependant noter que de telles études ne sont nullement triviales et exigent un choix judicieux des approximations et des algorithmes, et souvent de nombreux tests d'optimisation pour ces calculs. Bien que ces techniques soient celles de l'état fondamental, elles omettent intrinsèquement les effets de la température. Les propriétés des matériaux obtenues de la DFT peuvent être extrapolées à une température finie par combinaison avec la modélisation thermodynamique.

La thèse prend en considération les calculs, et un point de préoccupation majeure qui est celui d'insister davantage sur les points forts des techniques de premiers principes en science des matériaux.

La CaTiO_3 minérale a été découverte dans les montagnes de l'Oural par le géologue Gustav Rose en 1839 et qui a donné le nom pérovskite en l'honneur de l'éminent minéralogiste russe, le comte von Lev Alexevich Perovski. Le nom pérovskite est maintenant utilisé pour désigner tout membre d'une très grande famille de composés ayant la formule ABX_3 et pour lesquels l'ion B est entouré par un octaèdre d'ions X. Les composés de formule ABO_3 sont une sous-classe des oxydes de métaux de transition qui appartiennent à la famille pérovskite. Beaucoup de pérovskites sont cubiques ou presque cubiques, mais elles subissent souvent une ou plusieurs transitions de phases structurales, en particulier à basses températures. Les oxydes pérovskites sont extrêmement intéressants en raison de la grande variété de phénomènes à l'état solide qu'ils présentent. Ces matériaux comprennent des isolants, des semi-conducteurs, des métaux et des supraconducteurs [10]. Les propriétés électroniques des pérovskites peuvent être modifiées d'une manière contrôlée par substitution d'ions dans les sites A ou B, ou par des départs de stœchiométrie idéale.

La structure de la pérovskite ABO_3 ternaire avec la stœchiométrie, où A est en général un métal alcalino-terreux ou un ion de lanthanide et B est généralement un ion de métal de transition, forme une très large classe de composés [11]. Ils ont été l'objet d'une immense attention en raison de leurs nombreuses propriétés fonctionnelles telles que la ferroélectricité, ferromagnétisme, multiferroïcité, magnétorésistance géante et même une haute supraconductivité T_c (température de Curie). Le plus souvent, ces fonctionnalités proviennent des unités (BO_6) octaédriques de métaux de transition.

On peut prendre les ions de la structure pérovskite ABO_3 pour des sphères rigides qui seraient en contact entre elles. Nous pouvons tirer alors la relation :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (\text{I-1})$$

Les cations A et B avoisinantes provoquent souvent une influence stérique sur les octaèdres formés par l'anion d'oxygène et ceci peut engendrer une distorsion de la structure. Ainsi, l'introduction d'un facteur de tolérance, appelé facteur de Goldschmidt [12], s'impose pour mesurer l'écart à la structure cubique. Alors, la relation (I-1) est corrigée par le facteur t pour donner :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{I-2})$$

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques de A, B et O respectivement.

Il faut noter que pour des valeurs de t situées entre 0.8 et 1.1, la phase est stable. Pour $0.95 < t \leq 1$, c'est la structure cubique idéale. En dehors de ces cas, la structure présente une déformation de la maille ce qui implique un changement de symétrie [13].

- La phase hexagonale (BaTiO_3) est ponctuée par $t > 1$;
- La phase cubique (SrTiO_3 , KZnF_3) est ponctuée par $0.95 < t \leq 1$;
- La phase quadratique (PbTiO_3) pour $0.9 < t \leq 0.95$;
- La phase Orthorhombique (CaTiO_3 , GdMnO_3) si $0.8 < t \leq 0.9$;
- La phase hexagonale (YMnO_3) si $t = 0.8$.

Les pérovskites de type ABO_3 sont importantes pour de nombreuses applications technologiques dans l'électro-optique, les guides d'ondes, le dédoublement de fréquence laser, les cellules mémoire d'ordinateur de grande capacité, etc. [14-17]. Les pérovskites ont été l'objet de recherches intenses du moins un demi-siècle mais, du point de vue théorique, une description appropriée de leurs propriétés électroniques est encore un domaine de recherche actif. La structure électronique des pérovskites a été récemment calculée à partir de premiers principes et publiée par plusieurs groupes de chercheurs.

La structure bien connue d'une perovskite cubique est montrée d'une manière schématisée dans la Fig. 1. Dans la majorité des cas, le cation A est relativement plus gros et peu chargé de coordinence 12 occupant, dans ce réseau, les sommets du cube ; il est mono ou divalent. Le cation B de coordinence 6 est un cation plus petit, divalent ou trivalent qui occupe le centre du cube. L'anion oxygène occupe le milieu de toutes les faces du cube, il est généralement soit un oxygène soit un halogène. On peut également le trouver sous forme d'hydrure H.

Cette thèse est dédiée à l'étude des composés ABO_3 où le cation A est représenté par les éléments (Bi, K, Na, Sr) situés à (0, 0, 0) dans un site cuboctaédrique, B est représenté par les éléments (Ga, Al, Ta, U) situés à (0.5, 0.5, 0.5) dans le site octaédrique. Les anions d'oxygènes sont situés aux centres des faces de la maille en (0.0, 0.5, 0.5), (0.5, 0.0, 0.5) et (0.5, 0.5, 0.0).

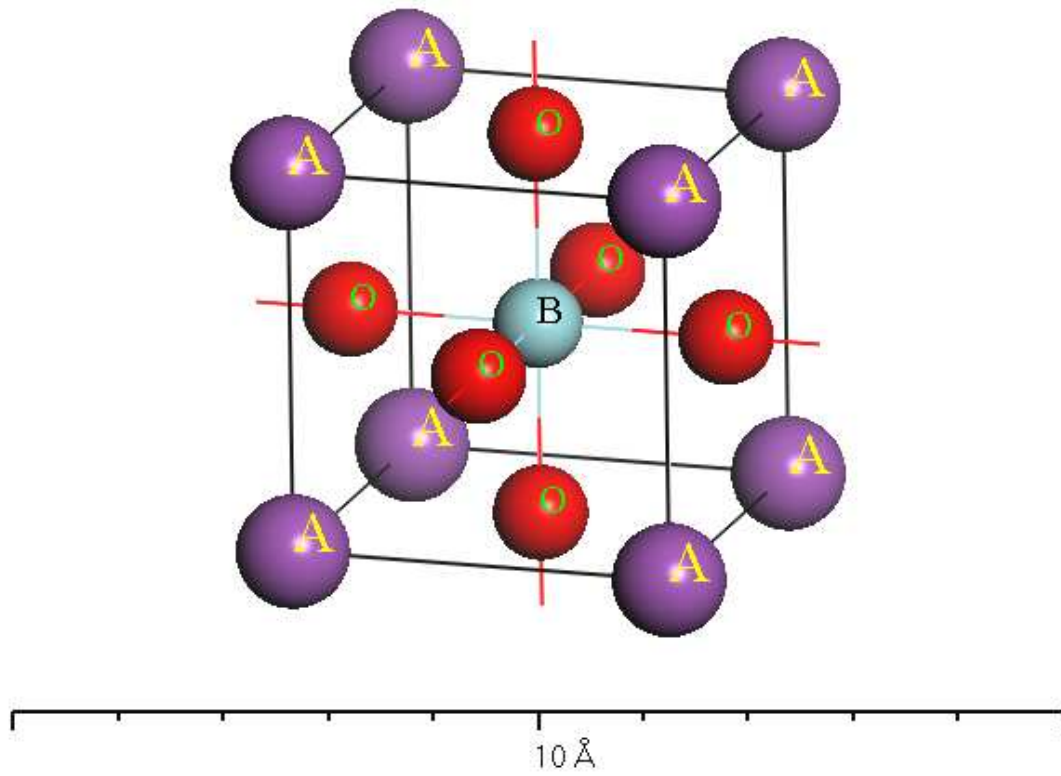


Figure.1 : *La structure Pérovskite cubique.*

Références:

- [1] M. S. Islam, *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10, 1027-1038.
- [2] L. Minervini, R. W. Grimes and K. E. Sickafus, *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83, 1873-1878.
- [3] C. R. Stanek, L. Minervini and R. W. Grimes, *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85, 2792-2798.
- [4] E. Kendrick, M. S. Islam and P. R. Slater, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, 3104-3111.
- [5] M. S. Islam and P. R. Slater, *MRS Bulletin*, 2009, 34, 935-941.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review*, 1964, 136, B864-B871.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review*, 1965, 140, A1133-A1138.
- [8] J. Hafner, C. Wolverton and G. Ceder, *MRS Bulletin*, 2006, 31, 659-668.
- [9] J. Hafner, *Journal of Computational Chemistry*, 2008, 29, 2044-2078.
- [10] T. Wolfram and S. Ellialtioglu. *Electronic and optical properties of d-band skites*. Cambridge-University Press-2006.
- [11] Mitchell, R. H. *Perovskites: Modern and Ancient*. (Almaz Press, Ontario, Canada 2002).
- [12] V. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford University Press (1958).
- [13] Delphine LEBEUGLE , "Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO_3 et $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$. THESE DE DOCTORAT. Université de Paris sud. N°Ordre : 8847.
- [14] C. Noguera, *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*, Cambridge University Press, New York, 1996.
- [15] V.E. Henrick, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, 1994.
- [16] M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [17] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* 51 (7) (1998) 22.

CHAPITRE II

Fondement Théorique

Pendant les dernières décennies, il y a eu un progrès considérable dans le développement et l'utilisation des calculs de premiers principes dans la simulation des propriétés des matériaux [1]. L'un des puissants outils de cette évolution est la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui transforme la grande complexité des interactions entre les particules rencontrées dans les systèmes qui contiennent un grand nombre d'atomes vers un système plus maniable décrit simplement par la densité électronique. Le chapitre suivant vise à donner un bref aperçu des concepts fondamentaux de la DFT, ses implémentations courantes, les approximations, les obstacles rencontrés et les lacunes.

1- Théorie de la fonctionnelle de densité :

Pour prédire les propriétés physiques des matériaux, il est nécessaire de déterminer leurs énergies totales, ce qui revient à résoudre l'équation de Schrödinger donnée par :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-1})$$

Où, en opérant sur l'Hamiltonien H sur de nombreuses fonctions d'onde électroniques (Ψ) qui dépendent de la position des noyaux (R_I) et les électrons individuels (r_i), l'énergie totale de l'ensemble (E) peut être calculée. Négligeant les effets de spin de l'électron, l'Hamiltonien à son tour peut être décrit par la somme de l'énergie cinétique des électrons et des noyaux et de l'interaction coulombienne entre eux et peut être étendu en général comme [2]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II-2})$$

Où, m_e et M_I sont les masses des électrons i et le noyau I , respectivement, et Z_I est la charge du noyau I . Les deux premiers termes sur la droite de l'équation (II-2) sont les opérateurs de l'énergie cinétique des électrons des noyaux. Les trois termes suivants sont les opérateurs d'énergie potentielle qui décrit l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux, les électrons et les autres électrons (V_{ee}), ainsi qu'entre les noyaux, respectivement et

vu la taille du system, c'est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger analytiquement pour ceux qui ont un grand nombre de particules, alors il faut faire appel à des approximations.

Étant donné que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et donc beaucoup plus lent, ils peuvent être traités comme des particules classiques avec leur opérateur d'énergie cinétique de l'équation (II-2). Il s'agit de la dite Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique [3], c'est une simplification significative parce que maintenant le problème de calcul consiste à trouver l'énergie de l'ensemble des électrons dans le potentiel externe créé par les ions fixes.

La nécessité d'approximations pour résoudre des problèmes liés à plusieurs particules provient de la complexité des systèmes avec un plus grand nombre d'électrons qui interagissent mutuellement. L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie un peu le problème en supposant des noyaux fixes, ce qui donne l'Hamiltonien simplifié du système électronique [3] :

$$\hat{H}_e = T_e[\mathbf{r}] + V_{e-e}[\mathbf{r}] + V_{e-n}[\mathbf{r}, \mathbf{R}] \quad (\text{II-3})$$

Où $T_e[\mathbf{r}]$ est l'énergie cinétique de l'électron, $V_{e-e}[\mathbf{r}]$ les interactions électron-électron et $V_{e-n}[\mathbf{r}, \mathbf{R}]$ les interactions électron-noyau. Toutefois, la complexité du problème s'accroît d'avantage avec la taille du système.

Le fondement de la DFT a été formulé en 1964 par Hohenberg et Kohn [4], qui ont déclaré que, pour un système électronique de particules en interaction dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, le potentiel est, à une constante près, uniquement déterminé par la densité d'électrons de l'état fondamental, $n_0(\mathbf{r})$. Par conséquent, toutes les propriétés du système sont également déterminées par $n_0(\mathbf{r})$. Deuxièmement, ils ont déclaré qu'il existe une énergie universelle fonctionnelle pour laquelle le minimum global donne l'énergie de l'état fondamental:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ncl}}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) dr \quad (\text{II-4})$$

Où $T[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique, $J[n(\mathbf{r})]$ les interactions électron-électron Coulombiennes, $E_{\text{ncI}}[n(\mathbf{r})]$ englobe les interactions non classiques électron-électron dues à l'échange et à la corrélation, et le dernier terme représente les interactions entre l'électron et le potentiel du noyau. Alors que le formalisme de Hohenberg-Kohn s'applique à un système de particules en interaction, Kohn et Sham [5] ont conçu un système pratique pour résoudre la fonctionnelle universelle en mettant au point un système d'électrons en interaction avec un système de référence sans interaction, construit à partir d'un ensemble d'orbitales (ou fonctions d'un électron). Cette approche permet de déterminer une plus grande partie de l'énergie cinétique du système (c'est-à-dire, l'énergie cinétique des électrons non interactifs, $T_{\text{ni}}[n(\mathbf{r})]$), tandis que le reste est fusionné avec les interactions « inconnues » électron-électron non classiques dans ce qu'on appelle la fonctionnelle échange-corrélation, $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_{\text{ni}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-5})$$

1-1 Les équations de Kohn-Sham :

Alors que de nombreuses approches (par exemple, Hartree-Fock) ont résout l'équation de Schrödinger en termes de fonctions d'onde, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est formulée en termes de densité de charge de l'électron. Cela présente des avantages évidents, comme limitant le nombre de dimensions à 3 par rapport à $3N$ pour une fonction d'onde d'un système à N -particules.

Avec optimisme, on pourrait dire que la théorie de la fonctionnelle de densité se limite à des informations utiles (la densité de charge), car, en fin de compte, nous ne sommes pas intéressés à des fonctions d'onde mais aux phénomènes physiques observables.

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [5] en 1965 est de ramener le système de Ne électrons interagissant à un système fictif de Ne électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à Ne électrons à un problème à Ne fonctions d'ondes monoélectroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn Sham. On note $T_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de Ne électrons indépendants et $V_{\text{ind}}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-6})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II-7})$$

et

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II-8})$$

Avec $E_{xc}[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II-9})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'informations sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II-7), on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-10})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-11})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-10) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II-12})$$

Avec le potentiel de Hartree ;

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II-13})$$

et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-14})$$

Avec (II-10) et (II-12) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger monoélectroniques permettant de trouver les N_e états Kohn Sham $\Phi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad , \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II-15})$$

Avec ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II-16})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-1). Tous les calculs de type DFT

sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de N_e électrons du système.

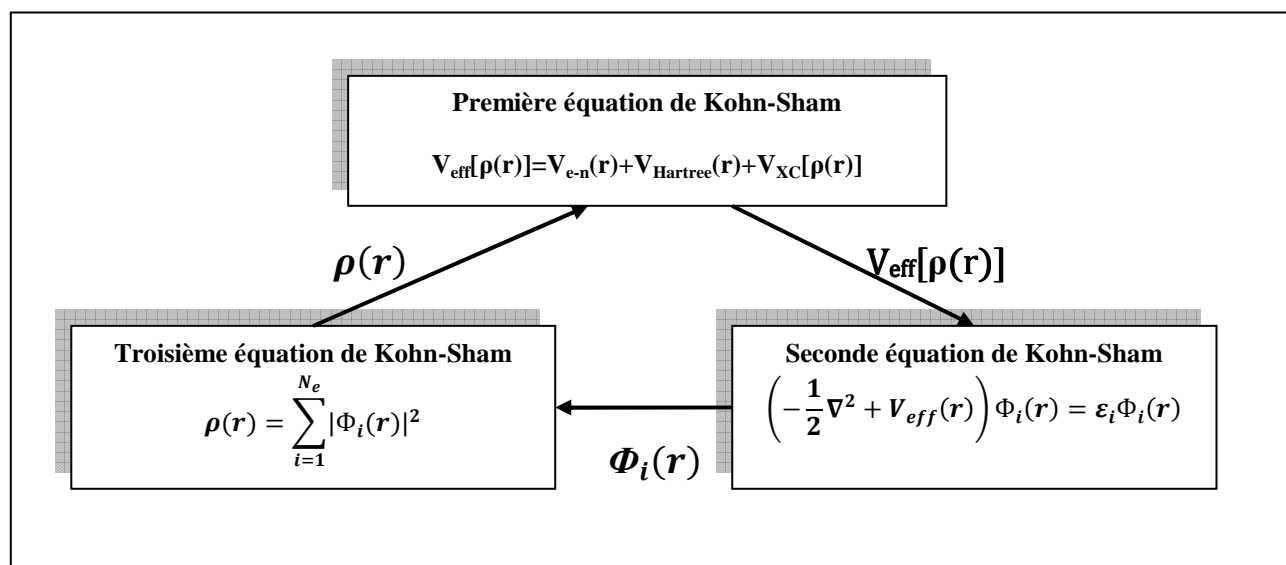


Figure (II-1) : Interdépendance des équations de Kohn et sham.

Le formalisme Kohn-Sham est donc en principe exact (d'où le terme ab initio ou premiers principes). Cependant, les approximations nécessaires pour déterminer $E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]$ rendent tous les codes DFT inexacts et le développement des DFT moderne est dans une large mesure axé sur le développement de fonctionnelles XC (Echange et Corrélation) plus précises et correctes.

1-2 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation :

Bien que les fonctionnelles d'échange et de corrélation XC les plus célèbres dans la physique moléculaire sont généralement des fonctionnelles semi-empiriques paramétrées à un ensemble de données expérimentales, les physiciens de l'état solide se fient sur des

fonctionnelles avec un degré moindre de l'empirisme. Cette dernière classe de fonctionnelles peut librement varier selon le développement de la théorie; (i) l'approximation de la densité locale (LDA), (ii) approximation du gradient généralisé (GGA), (iii) LDA / GGA avec corrections sur site de la répulsion de Coulomb (+ U) et (iv) des fonctionnelles hybrides.

L'approximation de la densité locale LDA [6] est plus simple aux contributions d'échange et de corrélation, qui rapproche l'énergie de XC à chaque point de celui d'un gaz d'électrons homogène de la densité $n(\mathbf{r})$. Alors que la partie de l'échange dans un gaz d'électrons homogène est exacte, la partie de corrélation est obtenue par les simulations de Quantum Monte Carlo. Il existe de nombreux paramétrages LDA, le plus récent étant celui de Perdew et Zunger [7]. Malgré sa simplicité, LDA fonctionne étonnamment bien pour les systèmes sans grandes variations locales de la densité électronique, mais surestime quelque peu les forces de liaison et sous-estime les paramètres de réseau et donne des états fondamentaux métalliques erronés.

La densité d'électrons dans les systèmes réels est cependant rarement constante, même à l'échelle locale. Pour une amélioration normale, il faut donc introduire la dépendance de la fonctionnelle XC sur les gradients dans la densité d'électrons, comme pour les fonctionnelles qui sont basées sur la GGA. Dans la GGA, l'énergie XC est donc une fonctionnelle de la densité d'électrons elle-même ainsi que son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$. Il existe un vaste choix des fonctionnelles GGA, différenciées par la façon dont la dépendance de l'échange et la corrélation d'énergie $\nabla n(\mathbf{r})$ est décrite, et les fonctionnelles sont habituellement nommées d'après leurs développeurs. Aujourd'hui, les fonctionnelles les plus communément utilisées sont celles proposées par Perdew et Wang [8] (PW91) et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [9]. D'autres propriétés d'équilibre, tels que les modules d'incompressibilité, les fréquences de phonons, le magnétisme, et la ferroélectricité, sont sensibles à la constante de réseau, et sont donc également corrigés par PBE [10]. Les énergies de surface sont trop basses avec LSDA, mais elles le sont d'avantage avec PBE. Alors que la fonctionnelle PW91 est construite à l'aide des méthodes Monte Carlo du quantum pour un gaz d'électrons, PBE est construite à l'aide des propriétés exactes de l'énergie XC [8,9]. Par conséquent, tandis que la LDA sous-estime le paramètre de réseau de quelques % en moyenne, GGA les surestime d'à peu près le même montant, ce qui entraîne également des erreurs dans d'autres paramètres qui sont sensibles aux dimensions de volume / de liaison telles que les fréquences des phonons et

le module d'élasticité. Les deux fonctionnelles LDA et GGA sous-estiment largement les énergies de gap des semi-conducteurs d'environ 50%, en particulier dans les matériaux fortement corrélés tels que les systèmes d'électrons d et f .

Les fonctionnelles basées sur les GGA et LDA sont incapables d'expliquer la forte répulsion de Coulomb entre électrons occupant par exemple des bandes 3d étroites et les orbitales localisées. Les techniques DFT + U tentent de corriger cela en ajoutant à l'Hamiltonien DFT, une répulsion Coulombienne type-Hubbard sous la forme d'un terme U . La technique + U améliore les énergies de gap, l'ordre magnétique est reproduit des solutions localisées dans les systèmes 3D. Le terme U est un paramètre ajustable, souvent inséré par exemple pour des résultats spectroscopiques, et les techniques DFT + U sont donc semi-empiriques. Cependant, l'empirisme de l'approche peut conduire à des résultats non physiques dus par exemple à de trop grandes ou dépendance compositionnelle des répulsions Coulombiennes (par exemple les calculs de défauts) sur site.

Les fonctionnelles hybrides sont des fonctionnelles qui combinent les forces de la DFT et la théorie de Hartree-Fock (HF) dans la description de l'énergie d'échange et de corrélation. Cette évolution est rationalisée par le fait que la DFT donne souvent des énergies de gap trop petites alors que la théorie HF rend les largeurs de bande trop larges. En outre, la partie d'échange des interactions électron-électron est exacte dans HF, tandis que le formalisme ne comprend pas la partie corrélation. Par conséquent, les fonctionnelles hybrides sont réalisées en mélangeant un pourcentage donné exact d'échange HF avec l'échange DFT, tandis que la partie corrélation est traitée au moyen de la fonctionnelle XC de la DFT:

$$E_{XC}^{\text{Hyb}} = (1 - a)E_X^{\text{DFT}} + aE_X^{\text{HF}} + E_C^{\text{DFT}} \quad (\text{II-17})$$

Les fonctionnelles hybrides les plus célèbres dans la science des matériaux de l'état solide sont PBE0 [9] et HSE03 (et HSE06) [11,12]. On peut citer d'autres résultats tirés des calculs de Kohn-Sham sur des molécules, des surfaces et solides qui ont été obtenus en utilisant la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation récemment proposée [13]. La fonctionnelle WC (Wu-Cohen), telle la fonctionnelle PBE bien connue [9] est de la forme de l'approximation du gradient généralisé et a été dérivée du gaz d'électrons homogène et des relations mathématiques auxquelles obéissent la fonctionnelle exacte [14]. Une version

modifiée du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson [15] a été également testée sur des solides pour le calcul des énergies de gap [16]. La détermination de l'échange HF à une grande échelle exige des calculs, comme pour la fonctionnelle - de base- PBE0. À cet égard, Heyd, Susceria et Ernzerhof (HSE) [11, 12] ont proposé d'appliquer l'échange de HF seulement à des interactions à petite échelle, tout en traitant les interactions à grande échelle avec seulement la DFT, et les fonctionnelles basées sur HSE exigent donc un peu moins de calculs que PBE0. Dans toutes les fonctionnelles, l'ajustement par défaut est l'échange HF de 25% et tout peut en principe être utilisé en combinaison avec les fonctionnelles soit LDA ou GGA (malgré que GGA -HSE est la plus courante). Toutefois, dans les calculs de défauts en particulier qui se basent sur des énergies de gaps déterminées avec précision, il est courant de régler la fraction HF combinée de façon à correspondre à la largeur de bande théorique du système d'intérêt avec l'expérimentale. A titre d'exemples récents, Oba et al. [17] ont utilisé l'échange HF de 37,5% pour ZnO tandis que Janotti et al. [18] ont utilisé 20% pour le TiO₂ rutile.

1-3 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (II-15) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la *Figure (II-2)*. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-19})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

La nouvelle densité de charge ρ_{out} est ensuite construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-16).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-20})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

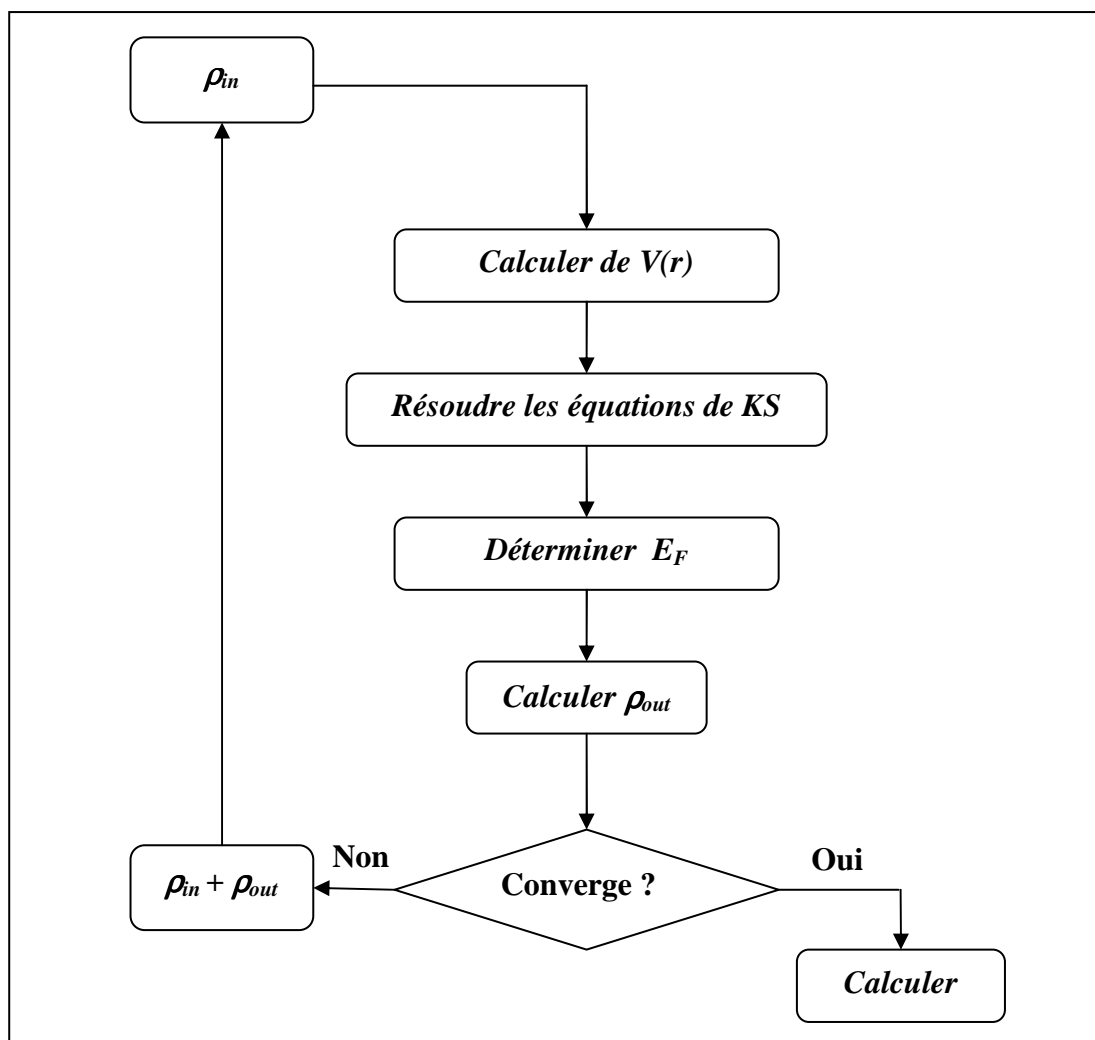


Figure (II-2) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

2- Choix des méthodes de calcul:

Comme conséquence des aspects décrits ci-dessus, différentes méthodes ont leurs avantages ou inconvénients quand il s'agit de prédire diverses propriétés physiques. Par exemple, les propriétés qui s'appuient sur la connaissance de la densité proche du noyau (exemple : propriétés électroniques des solides), requièrent une description de tous les électrons, plutôt qu'une approche Pseudo-potentielle. En revanche pour les études, dans lesquelles la forme (et la symétrie) de la maille élémentaire change, la connaissance du tenseur correspondant est nécessaire pour une optimisation structurale efficace. Ces tenseurs sont beaucoup plus faciles à obtenir dans les régimes pseudo-potentiels et y sont ainsi disponibles. Dans les régimes d'augmentation, ces algorithmes deviennent plus fastidieux et par conséquent ne sont pas souvent mis en œuvre

Les méthodes tous électrons ne dépendent pas sur les choix de pseudo-potentiels et contiennent l'information complète de la fonction d'onde. Ainsi, le choix de la méthode pour une application particulière dépend de la propriété recherchée et peut affecter la précision, la facilité ou la difficulté de calculer une propriété donnée.

2-1 Fonctions de base : Les méthodes APW et LAPW:

Le but de ce chapitre est de donner un bref aperçu des techniques de premiers principes utilisées tout au long de cette thèse. Les détails mathématiques ne sont pas rapportés, seulement les équations générales et les approximations sont décrites, permettant de montrer le cadre général dans lequel les propriétés physiques discutées plus tard ont été déterminées.

La difficulté dans un solide est de traiter avec précision les oscillations des fonctions d'onde qui sont à la fois près du noyau et dans les régions de liaison plus lisses. Pour résoudre ce problème dans les méthodes des ondes planes augmentées (APW) et des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), l'espace est divisé en deux régions: des sphères autour de la position atomique et une région interstitielle entre les deux.

2-1-1 La méthode APW:

L'un des régimes les plus précis pour résoudre les équations de Kohn–Sham est la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized-Augmented-Plane Wave) proposée par Andersen et qui a considérablement amélioré le concept des ondes planes augmentées (APW) développé par Slater [19, 20, 21]. On rappelle, d'abord, les fondements de la méthode APW.

Slater a abondamment expliqué la méthode APW (augmented plane wave) qu'il a proposé [19]. Elle stipule qu'au voisinage du 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 la région interstitielle (entre les atomes), le potentiel et les fonctions d'onde sont considérés comme lisses. Ainsi, les fonctions d'onde du cristal sont calculées dans différentes bases selon les deux régions : à l'intérieur de la sphère *MT*, les solutions de l'équation de *Schrödinger* sont radiales alors que dans la région interstitielle ce sont des ondes planes (*Fig II-3*).

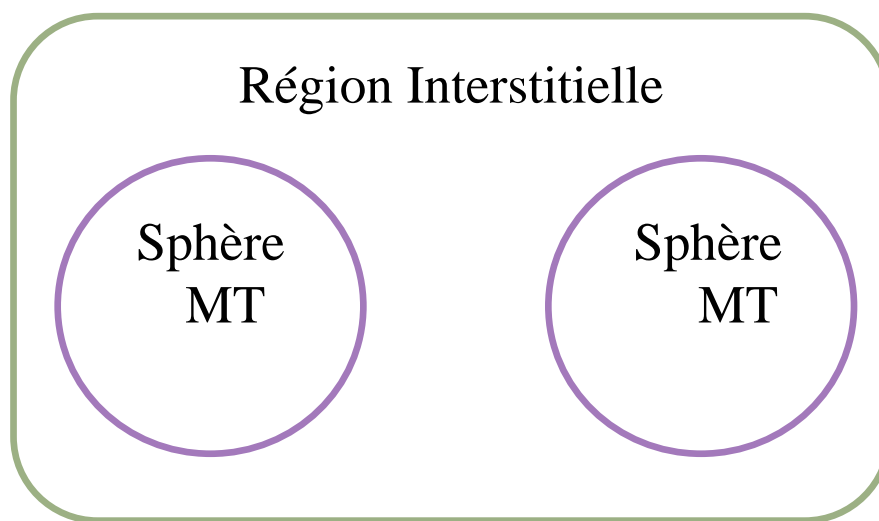


Figure (II-3) : *Potentiel « Muffin-Tin » (MT).*

Le rayon de R_{MT} choisi est suffisamment petit de telle sorte que les sphères « Muffin-Tin » ne se chevauchent pas. L'espace est donc divisé en deux régions avec différentes extensions de base:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est la solution de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-22})$$

$V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin* et E_l représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-22) sont orthogonales dans tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [4] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-23})$$

U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement a été construit en utilisant l'équation (II-23) et en l'intégrant par parties.

Le choix particulier de ces fonctions par *Slater* est justifié par le fait que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est convenable pour les matériaux à structure cubique à

faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ 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. Ces coefficients sont donc exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + \mathbf{g}| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-24})$$

L'origine étant prise au centre de la sphère, les coefficients de A_{lm} sont déterminés en se basant sur les coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, indexées par G deviennent alors compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient ainsi des ondes planes augmentées (*APW*). Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères uniquement pour l'énergie E_l et par conséquent, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme étant une fonction de l'énergie.

La valeur de la fonction $U_l(R_\alpha)$ du dénominateur de l'équation (II-24) peut devenir nulle à la surface de la sphère MT avec le changement des valeurs du paramètre E_l . Ceci entraîne des difficultés dans la méthode *APW* ainsi construite car les fonctions radiales et les fonctions d'onde planes sont séparées. Pour pallier à ce problème, des modifications sont apportées à la méthode *APW*, principalement celles de *Koelling* [23] et *Andersen* [22]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

2-1-2 La méthode LAPW:

Anderson [22], et Koelling Arbman [23] ont étendu la méthode APW à un régime où les fonctions de base à l'intérieur du « Muffins-Tin » et ses dérivés énergétiques maintiennent une continuité.

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*), les fonctions de base dans les sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode *APW* (II-23) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-25})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ maintiennent, dans le cas non relativiste, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur à la surface de la sphère *MT*. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & , r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-26})$$

Les coefficients B_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$. Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. 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 *APW* constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie U_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-27})$$

L'expression $O((E-E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT est ainsi assurée par la méthode $LAPW$. Cependant, les calculs sont moins précis avec cette démarche par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode $FP-LAPW$ entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions $LAPW$ forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW . En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode $LAPW$.

Takeda et Kubler [24] ont utilisé N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées pour généraliser la méthode $LAPW$. Chaque fonction radiale doit posséder son propre paramètre E_{li} choisi convenablement afin d'éviter l'erreur liée à la linéarisation. On retrouve la méthode $LAPW$ standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode $FPLAPW$ standard. *Singh* [25] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure (*cut-off energy*) des ondes planes.

2-1-3 Les énergies de linéarisation (E_l):

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales dans la sphère MT en tout état de cœur. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW , alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode $FP-LAPW$ exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Le développement en orbitales locales est la solution idéale dans de tels cas. On doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible car cette option n'est pas disponible dans tous les programmes.

Enfin, il faut noter que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Comme les bandes d'énergie ont des orbitales différentes, et si la bande a le même l , E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande pour obtenir un calcul précis de la structure électronique.

2-1-4 Développement en orbitales locales :

La méthode *LAPW* a pour but d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [22]. Ces énergies sont choisies au voisinage du centre des bandes dans la majorité des matériaux. Il n'est pas toujours ainsi, car le choix d'une seule valeur de E_l , pour certains matériaux, n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [26,27] et les métaux de transition [28,29]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2-1-4-a La méthode LAPW+LO:

La méthode *LAPW* est développée en orbitales locales selon le principe qui consiste à utiliser une troisième catégorie de fonctions de base afin de modifier les orbitales de leur base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Ainsi, l'ensemble des bandes sont traités à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [25] a donné ces orbitales, notées « *Lo* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & , r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l)]Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-28})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non pas seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

2-1-4-b La méthode *LAPW+lo* :

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+Lo* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+Lo* acquièrent toutes les deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [30] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+Lo*. Cette méthode est appelée « *APW+Lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+Lo*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « *APW+lo* » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}}, & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}), & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

-Des orbitales locales différentes de celles de la méthode $LAPW+Lo$ définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & , r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-30})$$

Dans un calcul, une base mixte $LAPW$ et $APW+lo$ peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [31].

2-2 Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [32] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & , r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & , r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

2-3 Le code Wien2k ::

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [33]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure (II-4)) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

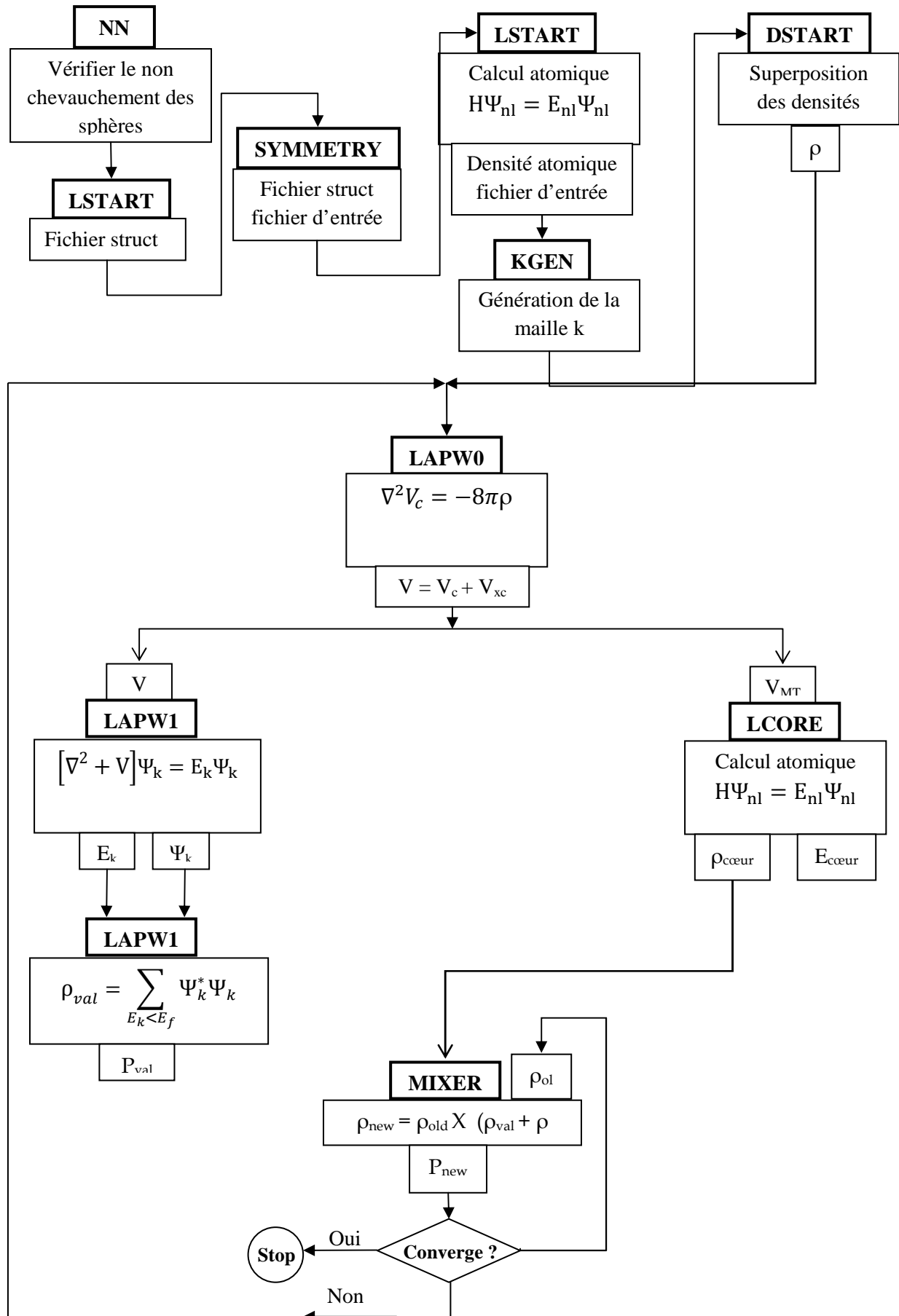


Figure (II-4) : Structure du code Wien2k.

Références:

- [1] H. Bouafia et al. *Computational Materials Science* 75 (2013) 1.
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, (1964) B864 .
- [5] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.*, A1133 (1965)140.
- [6] C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [7] J. P. Perdew and A. Zunger, *Physical Review B*, 1981, **23**, 5048-5079.
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, 1992, **45**, 13244-13249.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 1996, **77**, 3865.
- [10] J. P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Ga'bor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou and Kieron Burke5. *Physical Review Letters*, PRL 100, 136406 (2008).
- [11] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**, 8207-8215.
- [12] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, *The Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**, 219906-219901.
- [13] Z. Wu et R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006)
- [14] Fabien Tran, Robert Laskowski, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. *PHYSICAL REVIEW B* 75, 115131, (2007).
- [15] J. Chim. Phys. 124, 221101 (2006).
- [16] Fabien Tran and Peter Blaha. *Physical Review Letters*, PRL 102, 226401 (2009).
- [17] F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier and G. Kresse, *Physical Review B*, 2008, **77**, 245202.
- [18] A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse and C. G. Van de Walle, *Physical Review B*, 2010, **81**, 085212.
- [19] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [20] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, (1964) 35.
- [21] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [22] E.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [23] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975) 2041.
- [24] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661.
- [25] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
- [26] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7451.

- [27] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8858.
- [28] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1441.
- [29] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849.
- [30] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, (2000) 15.
- [31] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, (2001) 195134.
- [32] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, (1979) 662.
- [33] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

Aujourd'hui, avec l'avènement de la DFT et les méthodes de type *ab-initio*, la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides dans des conditions de haute pression et de haute température n'est plus restée l'apanage d'expériences stériles et sans fin, mais se réalise avec des résultats concordants. Grâce à la diversité de modèles théoriques qui ont été proposés, on peut maintenant interpréter les mesures expérimentales les plus pertinentes. Ceci a permis d'augmenter la précision de prédiction de nouvelles propriétés ainsi que la conception de nouveaux matériaux.

On sait que la méthode FP-LAPW traite les propriétés physiques des matériaux avec plus de précision telle que la prédiction de la valeur du gap d'énergie avec la nouvelle fonctionnelle « TB-mBJ » développée par Tran et Blaha.

Dans ce chapitre, sont exposés les résultats obtenus par l'approche (FP-(L) APW+lo) décrite dans la première partie afin de prédire les différentes propriétés physiques des composés (Sr, Bi, K, Na) XO₃. Plusieurs fonctionnelles sont utilisées afin de ressortir leurs différents effets sur les propriétés des matériaux choisis.

Les fonctions d'ondes électroniques et les interactions microscopiques sont décrites avec succès avec cette méthode. La géométrie du champ selfconsistent permet de calculer les fonctions de base ainsi que les densités d'électrons et le potentiel. Le développement en harmoniques sphériques combinées de ces grandeurs autour des sites atomiques à l'intérieur des sphères atomiques s'effectue avec une valeur maximale de coupure $\ell_{\max}=10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-4} Ry. Les rayons muffin-tin R_{MT} choisis sont regroupés dans le *Tableau III.2*.

Notre objectif, dans ce modeste travail, est de fournir le maximum d'informations et de réaliser à la fois une étude complémentaire et comparative des travaux qui ont déjà été réalisés expérimentalement ou théoriquement. Notre but était de choisir deux Pérovskites magnétiques d'une grande importance physique et dont on ne dispose d'aucune information concernant leurs comportements magnétiques et leurs natures mécanique et électronique. Les matériaux choisis qui restent sont des Pérovskites paramagnétiques de grande importance physique, industrielle et technologique, notamment dans le domaine des capteurs et le domaine optique.

Des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) telle qu'implémentée dans le code Wien2k [1] sont élaborés dans ce travail.

Plusieurs fonctionnelles sont utilisées pour traiter le potentiel d'échange-corrélation à titre comparatif afin d'arrêter la précision sur la prédiction des différentes propriétés étudiées (GGA-WC, GGA-PBEsol pour la partie structurale et élastique, GGA-WC, GGA-PBEsol et GGA-TB-mBJ pour prédire les propriétés électroniques).

Pour déterminer le potentiel et par suite résoudre l'équation de *Schrödinger* qui génère les valeurs propres et les fonctions propres, il faut définir une densité de départ par l'initialisation qui se présente avec une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrées. Les fonctions propres calculées permettent de générer une nouvelle densité. Ainsi le cycle est répété jusqu'à la convergence.

Il faut d'abord optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale avant de se lancer dans les calculs qui sont longs. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- ✓ La taille de la base d'ondes planes par le choix des rayons muffin-tin et l'énergie de coupure par le choix de $R_{\min}K_{\max}$.
- ✓ La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points k).

Les tests que nous avons effectués nous ont conduits à choisir les paramètres mentionnés dans les Tableaux III.1 et III.2 pour les deux approches.

Tableau III.1 : Nombre de points k et $R_{\min}K_{\max}$ de l'énergie de coupure utilisés dans notre calcul.

Composé	$R_{\min}K_{\max}$	K-Points
SrUO ₃	8.50	3000
BiGaO ₃	8.00	1500
BiAlO ₃	8.00	1500
KAlO ₃	8.00	1500
NaAlO ₃	8.50	1500
KTaO ₃	8.50	1500
NaTaO ₃	8.50	1500

Tableau III.2 : Les rayons muffin-tin RMT utilisés dans notre calcul pour les composés (Sr, Bi, K, Na) XO₃.

	RMT (Sr,Bi,K,Na)XO ₃					
	Sr	Bi	K	Na	X	O
SrUO ₃	2.50	-	-	-	2.30	1.70
BiGaO ₃	-	2.50	-	-	1.95	1.6
BiAlO ₃	-	2.30	-	-	1.70	1.6
KAlO ₃	-	-	2.48	-	1.75	1.75
KTaO ₃	-	-	2.00	-	1.70	1.6
NaAlO ₃	-	-	-	1.90	1.70	1.6
NaTaO ₃	-	-	-	1.90	1.70	1.6

1- Propriétés structurales :

Les propriétés physiques des matériaux qui dépendent largement de la structure cristalline, et les propriétés structurales, sont d'une importance capitale dans la physique des matériaux solides, du fait qu'elles renseignent sur la structure microscopique des matériaux et auront donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Un calcul scalaire relatif basé sur la méthode "FP-LAPW" permet d'obtenir les propriétés de l'état fondamental des matériaux utilisés. La fonctionnelle GGA (WC et PBEsol) permet d'obtenir l'énergie d'échange et de corrélation. Le choix de cette fonctionnelle est motivé par son succès, c'est une version révisée de celle de Perdew-Burke-Ernzerhof « GGA-PBE » qui améliore considérablement la précision de la détermination des propriétés d'équilibre des solides.

Afin de déterminer les propriétés structurales, on a utilisé une procédure commune. Cette procédure évalue l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau au voisinage du volume de la cellule d'équilibre V_0 . La même procédure a été utilisée pour le composé magnétique SrUO_3 dans les différentes phases magnétiques pour prédire la meilleure stabilité énergétique. Les résultats trouvés montrent que ce composé est une Pérovskite Ferromagnétique du fait que cette phase est la plus stable en termes d'énergie.

Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à l'équation d'état de Murnaghan (1944) [2] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (\text{III-1})$$

Où B_0 et B' sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. La constante de réseau a_0 correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Le module de rigidité B est déterminé par l'équation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-2})$$

Les figures III.(1→7) représentent la variation de l'énergie totale de la cellule élémentaire des composés (Bi, K, Na, Sr) XO_3 en fonction des volumes obtenues par la méthode FP-LAPW ainsi que leurs ajustements par l'équation d'état de Murnaghan.

Le tableau III.3, contient tous les résultats trouvés pour cette partie que nous avons comparés avec ceux qui sont disponibles dans l'expérimentale et ceux issus de la littérature. Nous estimons qu'un résultat théorique est en bon accord avec l'expérience si la différence

entre les deux valeurs est de quelques % pour le volume d'équilibre et d'une dizaine de % pour le module d'incompressibilité.

Parmi la forte motivation dans le choix de ces matériaux est l'absence de résultats théoriques et expérimentaux, ceci nous offre l'opportunité de contribuer dans la littérature scientifique.

Il est à noter que pour les matériaux que nous avons étudiés, la constante de réseau d'équilibre est surestimée par rapport aux valeurs expérimentales disponibles. Nous savons aussi qu'il n'y a pas de données expérimentales pour KAlO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 et SrUO_3 mais si ces composés pourront être synthétisés, leurs valeurs calculées seront aussi surestimées comme c'est évident avec l'utilisation de la fonctionnelle GGA. GGA-PBEsol et GGA-WC réduisent considérablement cette surestimation, ce qui est apparent dans nos résultats et confirme les tests effectués par G. I. Csonka et J. P. Perdew et al [3] sur ces fonctionnelles.

Le module de rigidité des matériaux étudiés présente des valeurs beaucoup plus dispersées relativement aux valeurs du paramètre de réseau d'équilibre.

Il faut noter que les valeurs de la dérivée du module de rigidité B_0' sont presque similaires, comme on note l'absence de résultats théoriques et expérimentaux à l'exception des matériaux BiAlO_3 et KTaO_3 . Nous affirmons que les résultats trouvés pour les composés étudiés sont en parfait accord avec ceux disponibles dans la littérature.

On note aussi l'absence de résultats théoriques et expérimentaux pour l'énergie de cohésion. Les valeurs trouvées sont comprises entre ~ 19 eV et ~ 40 eV.

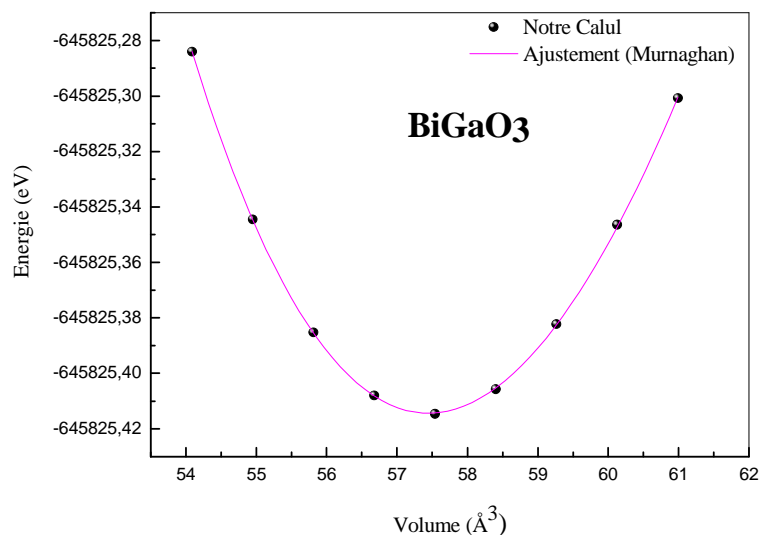


Figure (III.1) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé BiGaO_3 .

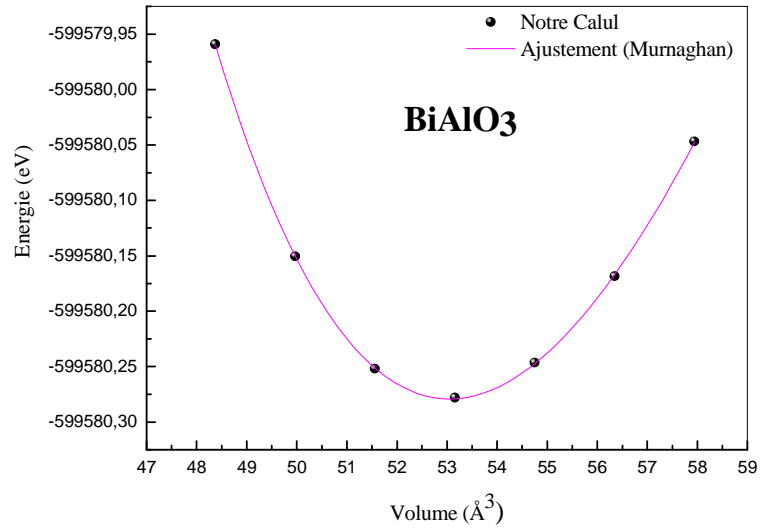


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé BiAlO₃.

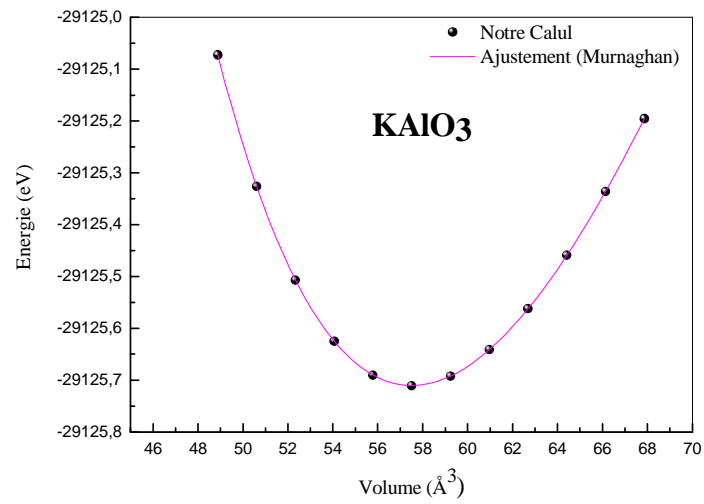


Figure (III.3) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KAlO₃.

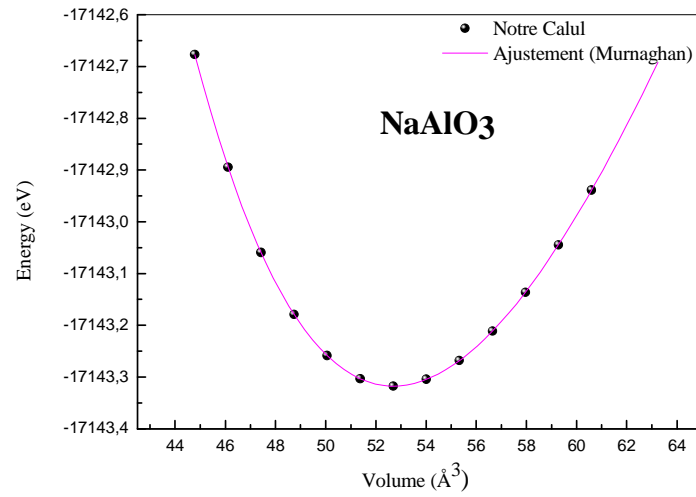


Figure (III.4) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé NaAlO_3 .

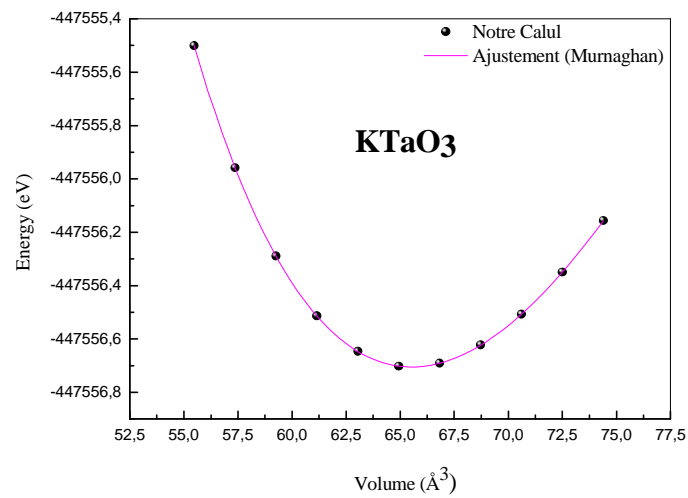


Figure (III.5) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KTaO_3 .

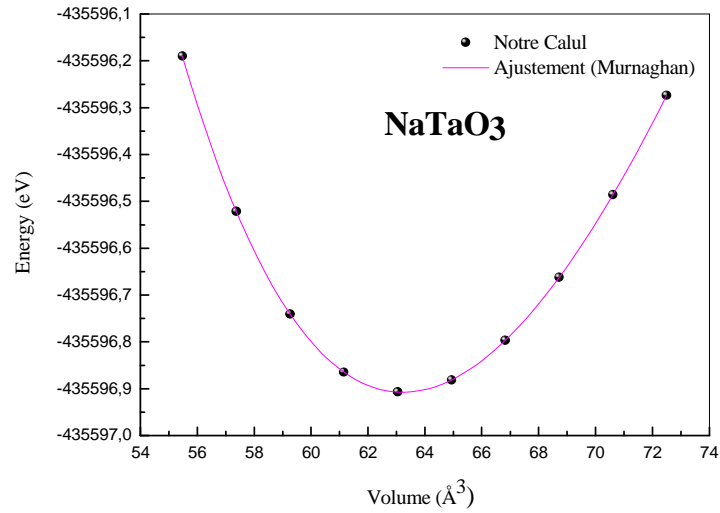


Figure (III.6) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé NaTaO₃.

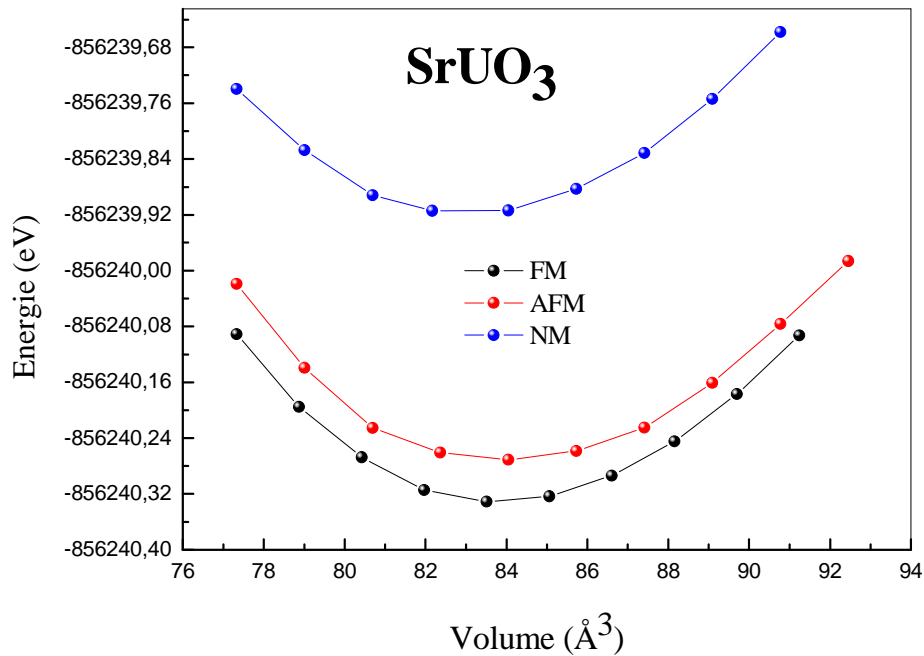


Figure (III.7) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé SrUO₃ dans les différentes phases magnétique (Paramagnétique, Antiferromagnétique et Ferromagnétique).

Tableau III.3 : Paramètre de maille a_0 (Å), module de rigidité B_0 (GPa), sa dérivée B' et l'énergie de cohésion (eV) des composés (Bi,K,Na,Sr)XO₃.

Composé	Méthode	a_0	B_0	B'	E_{Coh}	
BiAlO ₃	GGA-PBEsol	3.757	200.062	5.871	-31,37	
	GGA-WC	3.759	202.192	4.514	-31,21	
	Expérimental	-	-	-	-	
	Autres	3.795 [4]	196.9 [4]	4.36 [5]	-	
BiGaO ₃	GGA-PBEsol	3.858	187.997	5.123	-27,13	
	GGA-WC	3.860	194.646	4.434	-26,87	
	Expérimental	-	-	-	-	
	Autres	3.899 [4]	192.5 [4]	-	-	
KTaO ₃	GGA-PBEsol	3.989	200.069	4.541	-38,34	
	GGA-WC	3.996	200.950	4.713	-35,63	
	Expérimental	3.988 [6]	218[7]	-	-	
	Autres	3.950 [8]	224.85 [8]	3.69 [8]	-	
NaTaO ₃	GGA-PBEsol	3.947	204.448	4.608	-38,30	
	GGA-WC	3.958	205.386	4.590	-35,67	
	Expérimental	3.931 [9]	-	-	-	
	Autres	3.94 [10] , 3.985 [11]	191.77 [11]	-	-	
KAlO ₃	GGA-PBEsol	3.808	128..951	4.363	-29,11	
	GGA-WC	3.811	129.726	4.842	-28,84	
	Expérimental	-	-	-	-	
	Autres	-	-	-	-	
NaAlO ₃	GGA-PBEsol	3.730	137.863	4.264	-29,60	
	GGA-WC	3.714	136.340	4.101	-29,36	
	Expérimental	3.823 [12], 3.762 [13]	-	-	-	
	Autres	3.73 [12]	-	-	-	
SrUO ₃	GGA-PBEsol	AFM	4.378	131.78	5.82	-34,33
		FM	4.376	133.43	3.95	-34,38
		NM	4.363	131.56	3.23	-33,97
	GGA-WC	AFM	4.379	140.634	6.508	-34,21
		FM	4.381	137.910	4.287	-34,26
		NM	4.370	146.036	2.948	-33,87
	Expérimental	-	-	-	-	
	Autres	-	-	-	-	

2- Propriétés élastiques et mécaniques:

Les propriétés élastiques, comme on le sait bien, renseignent sur l'énergie d'un corps solide subissant de légères déformations quand il est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Les informations sur le caractère contraignant entre les plans atomiques, le caractère anisotrope et le type de liaisons dans la cellule cristalline, sont fournies par ces propriétés qui sont d'une importance capitale.

Ce sont les tenseurs, déterminant la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent, qui décrivent les contraintes.

Le régime dans lequel la loi de Hooke s'applique, constitue le cas où le tenseur des contraintes est relié linéairement avec les déformations par les modules d'élasticité.

Il n'existe que trois constantes élastiques indépendantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} dans le cas du système cubique (due à leur grande symétrie).

Le calcul de l'énergie totale, pour un système perturbé avec un volume conservé, permet d'évaluer ces modules. La méthode de Mehl [14,15] consolide cette technique de calcul. Afin que le volume reste constant et l'énergie soit donnée en fonction de deux déformations, il est convenable de trouver le choix approprié de la déformation. L'une des déformations est orthorhombique pour déterminer C_{11} et C_{22} , et l'autre monoclinique pour déterminer C_{44} .

On applique, pour cette méthode, un tenseur de déformation orthorhombique [16] à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (\text{III-3})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

La valeur de l'énergie totale est modifiée par la déformation appliquée. Elle passe de sa valeur sans contrainte à une autre valeur sous contrainte qui est donnée par l'équation :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O(\delta^2) \quad (\text{III-4})$$

$E(0)$ désigne l'énergie du cristal sans contraintes et V le volume de la maille élémentaire non déformée.

D'autre part, le module de compression, pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} [17] comme suit :

$$B_0 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-5})$$

Le module d'élasticité C_{44} est calculé en utilisant un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-6})$$

L'énergie totale peut être alors exprimée en fonction de la déformation comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O(\delta^4) \quad (\text{III-7})$$

Les deux tenseurs (III-3) et (III-6) peuvent être utilisés pour tout réseau cubique.

De premier abord, on peut choisir un ensemble de N valeurs de δ_i $\{i=1,2,\dots,N\}$ pour le calcul des modules d'élasticité C_{ij} . Afin de ne pas trop perturber le système, nous avons choisi $N=5$ avec des valeurs de δ_i égales à 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05. Comme les matériaux BiGaO_3 , BiAlO_3 et SrUO_3 sont très sensibles, et aussi pour éviter le chevauchement des sphères MT, nous avons réduit la valeur de la contrainte maximale de 0.05 à 0.03.

Les figures III. (8→14) représentent le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte « orthorhombique et monoclinique » appliquée sur les composés (Bi, K, Na, Sr) XO_3 .

Le tableau III.4 représente tous les résultats obtenus pour les constantes élastiques et les grandeurs mécaniques calculées pour les composés (Bi, K, Na, Sr) XO_3 .

Il est à noter que, pour les composés étudiés, il n'existe aucune valeur expérimentale pour les modules d'élasticité sauf pour les composés BiAlO_3 et KTaO_3 , du moins ce qu'on sait. Les résultats obtenus des constantes élastiques sont en parfaite concordance avec les valeurs d'autres travaux théoriques et expérimentaux, d'ailleurs ces derniers sont très proches des valeurs obtenues par la fonctionnelle GGA-PBEsol. Les résultats obtenus, pour le reste des composés, sont très similaires entre eux.

Des études théoriques intenses ont été effectuées sur les critères de stabilité mécanique des cristaux. Concernant la stabilité du réseau, Born et Huang ont systématiquement effectué une étude qui caractérise ce critère exprimé en fonction de constantes d'élasticité C_{ij} . Ainsi, pour le cristal cubique, C_{ij} est donné par [18, 19] :

$$\begin{aligned} C_{11}-C_{12}>0 \\ C_{11}>0 \\ C_{44}>0 \\ C_{11}+2C_{12}>0 \\ C_{11}>B>C_{12} \end{aligned} \quad \text{(III-8)}$$

La condition sur les critères de stabilités mécaniques de cette structure cubique est évidemment satisfaite pour nos composés.

D'autres grandeurs mécaniques qui notamment le module de cisaillement, l'anisotropie, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont directement déduites des constantes élastiques obtenues. Dans le but d'étudier la dureté des matériaux polycristallins, ces grandeurs sont généralement mesurées.

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad \text{(III-9)}$$

$$G = \frac{c_{11}-c_{12}+3c_{44}}{5} \quad \text{(III-10)}$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad \text{(III-11)}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{(III-12)}$$

Les matériaux sont assujettis à des microfissures qui sont probablement liées avec l'anisotropie élastique qui est une grandeur importante dans la science des matériaux. Le facteur d'anisotropie est calculé à partir des valeurs de constantes élastiques obtenues en utilisant l'équation (III-12) afin de quantifier l'anisotropie élastique des composés (Bi, K, Na, Sr) XO_3 . La valeur du facteur d'anisotropie A est 1 pour un matériau complètement isotrope, autrement, le matériau est anisotrope ($A < 1$ ou $A > 1$). Le tableau III.4 donne les valeurs obtenues du paramètre d'anisotropie des composés étudiés qui sont d'ailleurs isotropes à cause des valeurs très proches de 1. Les deux composés magnétiques présentent des valeurs

dont les plus proches de l'unité caractérisent la phase magnétique indiquant la stabilité de ces composés dans cette phase.

Plusieurs propriétés physiques telles la chaleur calorifique et la température de fusion, sont fortement liées à la température de Debye qui a une importance avérée.

Toutes ces quantités sont liées à la valeur du module de rigidité B_0 et le module de cisaillement G . Les excitations vibratoires résultant seulement des vibrations acoustiques ne le sont qu'à basse température. Il existe une méthode standard pour calculer la température de Debye à partir des constantes élastiques, comme il existe un lien entre la vitesse d'onde élastique moyenne V_m [20,21] et θ_D qui sont données par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{III-13})$$

Avec:

M : masse molaire.

ρ : masse volumique

N_a : nombre d'Avogadro.

N : densité atomique.

h : constante de Planck.

k : constante de Boltzmann.

θ_D : Température de debye

Avec V_m est la vitesse moyenne des ondes élastiques donnée par :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III-14})$$

Et V_l, V_t : vitesse des ondes élastiques longitudinales et transversales données par :

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III-15})$$

Pour déterminer la nature ductile ou fragile d'un matériau, Pugh [22] a proposé une relation simple qui relie empiriquement les propriétés plastiques des matériaux avec leurs constantes élastiques. Un matériau est ductile si le rapport B/G est élevé, alors qu'il est dit fragile si la valeur de ce rapport est faible. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles est d'environ 1,75 (fragile $< 1,75$ < ductile). Les valeurs B/G calculées pour les composés (Bi, K, Na, Sr) XO_3 sont reportées dans le tableau III.5.

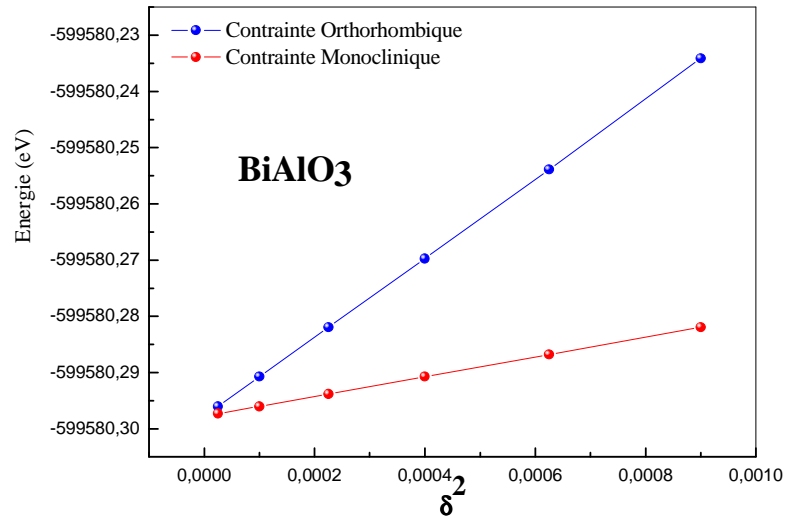


Figure (III.8) : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée sur BiAlO₃.

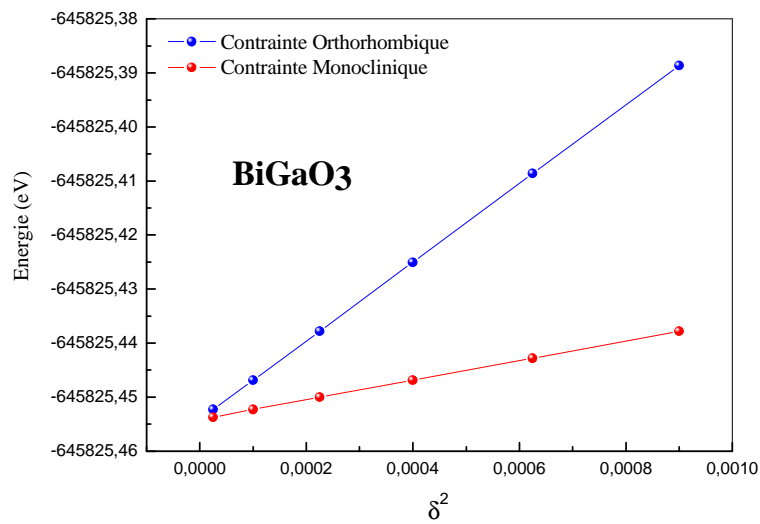


Figure (III.9) : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée sur BiGaO₃.

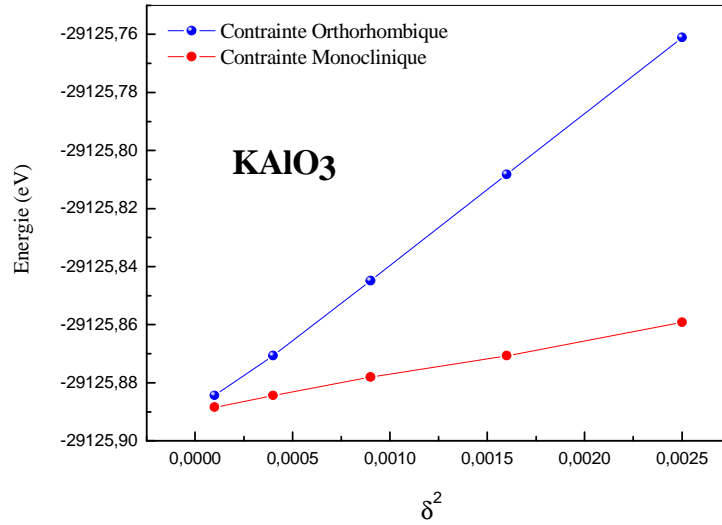


Figure (III.10) : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée sur KAlO₃.

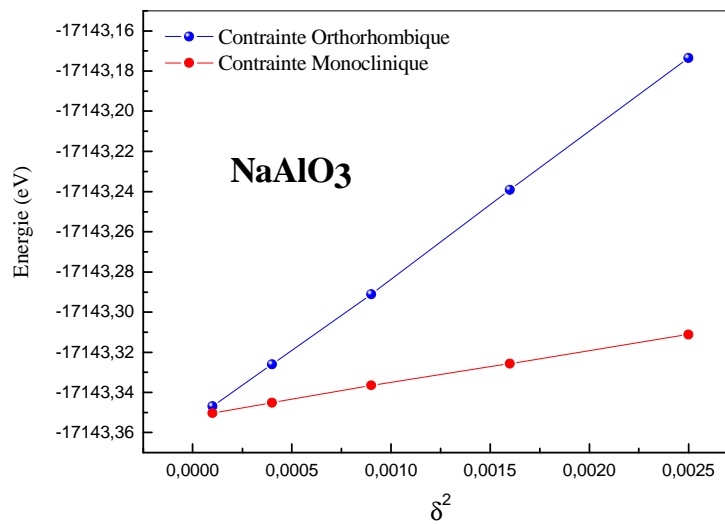


Figure (III.11) : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée sur NaAlO₃.

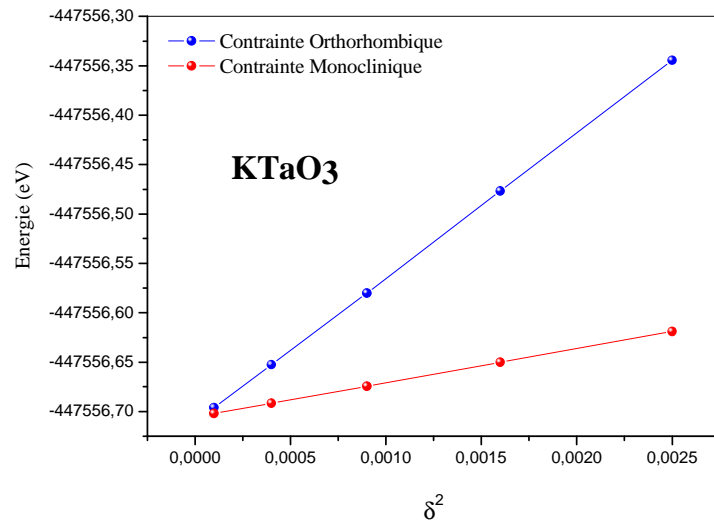


Figure (III.12) : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée sur KTaO₃.

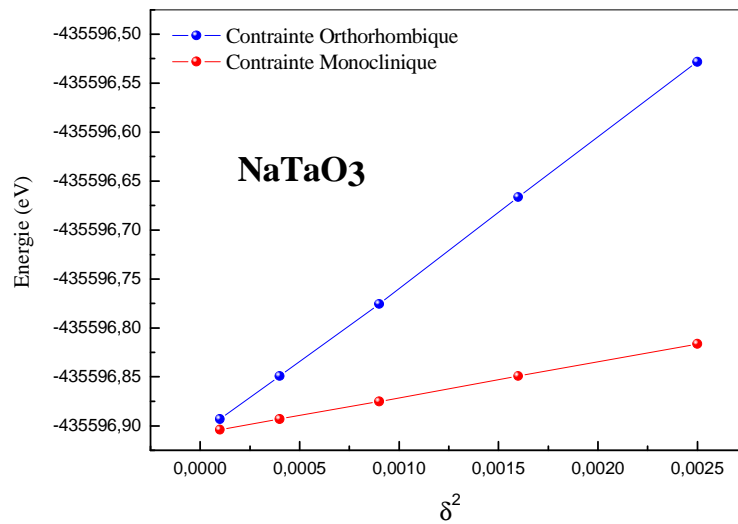


Figure (III.13) : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée sur NaTaO₃.

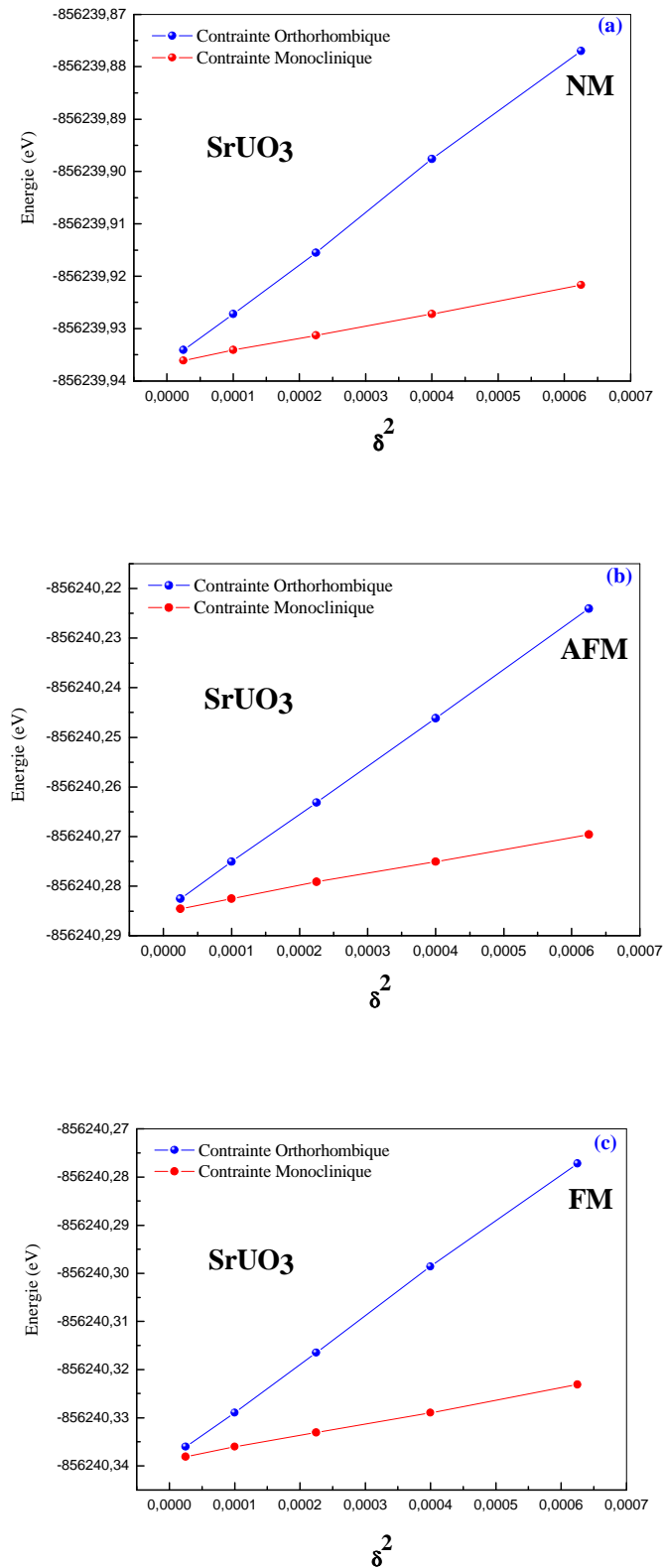


Figure (III.14) : Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique appliquée sur SrUO₃ dans les phases paramagnétique (NM) (a), antiferromagnétique (AFM) (b) et ferromagnétique (FM) (c).

Tableau III.4 : Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) , Module de cisaillement G (GPa) et de Young E , le quotient de Poisson ν et l'anisotropie A des composés $(Bi,K,Na,Sr)XO_3$, comparés aux valeurs expérimentales et à celles d'autres travaux théoriques disponibles.

Composé	Méthode		C_{11}	C_{12}	C_{44}	G (Gpa)	E (Gpa)	ν	A
BiAlO ₃	GGA-PBEsol		342,175	129,006	106,131	106,312	270,944	0,274	0,995
	GGA-WC		345,173	130,701	119,107	114,358	288,655	0,262	1,110
	Experment		-	-	-	-	-	-	-
	Autres		380 [23]	145 [23]	157 [23]	139 [23]	347 [23]	0.241 [23]	-
BiGaO ₃	GGA-PBEsol		323,237	120,376	100,859	101,087	257,168	0,272	0,994
	GGA-WC		329,111	127,413	124,706	115,163	288,576	0,252	1,236
	Experment		-	-	-	-	-	-	-
	Autres		-	-	-	-	-	-	-
KTaO ₃	GGA-PBEsol		474.705	62.752	197.100	200.6062	451.061	0.124	0.956
	GGA-WC		455,583	73,633	188,639	189,573	432,663	0,141	0,987
	Experment		431 [24]	103 [24]	109 [24]	131 [24]	325.96 [24]	0.24 [24]	0.66 [24]
	Autres		440.75 [8]	65.58 [8]	85.55 [8]	126.36[8]	310.48[8]	0.22 [8]	0.45 [8]
NaTaO ₃	GGA-PBEsol		494.486	59.428	208.897	212.308	473.145	0.114	0.960
	GGA-WC		474,151	71,003	199,442	200,294	453,473	0,132	0,989
	Experment		-	-	-	-	-	-	-
	Autres		-	-	-	-	-	-	-
KAlO ₃	GGA-PBEsol		245.326	70.763	88.315	87.901	214.880	0.222	1.011
	GGA-WC		240,699	74,239	89,302	86,873	213,059	0,226	1,072
	Experment		-	-	-	-	-	-	-
	Autres		-	-	-	-	-	-	-
NaAlO ₃	GGA-PBEsol		287.881	62.854	114.204	113.527	267.230	0.176	1.015
	GGA-WC		295,620	56,699	119,108	119,249	276,990	0,161	0,997
	Experment		-	-	-	-	-	-	-
	Autres		-	-	-	-	-	-	-
SrUO ₃	GGA-PBEsol	AFM	255.45	69.94	69.94	93.85	227.55	0.212	1.019
		FM	258.91	70.68	94.34	94.25	228.87	0.214	1.002
		NM	254.71	69.97	91.65	91.94	223.71	0.216	0.992
	GGA-WC	AFM	269,578	76,161	104,699	101,502	245,455	0,209	1,082
		FM	261,292	76,218	94,1819	93,5239	228,841	0,223	1,017
		NM	269,478	84,314	94,4313	93,691	231,555	0,235	1,019
	Experment		-	-	-	-	-	-	-
	Autres		-	-	-	-	-	-	-

Tableau III.5 : Vitesses d'ondes élastique longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_m en $m.s^{-1}$) et la température de Debye $\Theta_D(K)$ calculés pour les pérovskites $(Bi,K,Na,Sr)XO_3$.

Composé	Méthode	B/G	V_l ($m.s^{-1}$)	V_t ($m.s^{-1}$)	V_m ($m.s^{-1}$)	Θ_D (K)	
BiAlO ₃	GGA-PBEsol	1,881	6200,152	3457,805	3849,968	521,549	
	GGA-WC	1,768	6320,731	3589,134	3990,305	540,273	
BiGaO ₃	GGA-PBEsol	1,859	5845,159	3271,087	3641,067	480,336	
	GGA-WC	1,690	6075,654	3494,118	3880,456	511,652	
KTaO ₃	GGA-PBEsol	0,997	8166,455	5349,519	5861,037	747,807	
	GGA-WC	1,060	8064,946	5213,135	5720,830	728,640	
NaTaO ₃	GGA-PBEsol	0,962	8467,677	5588,134	6116,820	788,647	
	GGA-WC	1,025	8367,967	5448,525	5973,918	768,179	
KAlO ₃	GGA-PBEsol	1,466	8472,302	5062,880	5602,969	748,801	
	GGA-WC	1,493	8470,494	5038,205	5578,158	744,957	
NaAlO ₃	GGA-PBEsol	1,214	9608,045	6019,516	6629,352	904,447	
	GGA-WC	1,143	9643,895	6128,020	6738,209	923,383	
SrUO ₃	GGA-PBEsol	AFM	1,401	5894,071	3562,427	3938,079	457,848
		FM	1,424	5916,362	3568,355	3945,455	458,835
		NM	1,436	5832,634	3508,165	3879,944	452,604
	GGA-WC	AFM	1,385	6111,366	3706,347	4095,774	476,036
		FM	1,474	5965,659	3560,130	3940,426	457,772
		NM	1,558	6036,946	3549,908	3934,574	458,242

3- Propriétés électroniques :

Les recherches en cours concernant l'analyse et la compréhension de la nature de l'énergie de liaison, l'énergie de gap, la distribution des charges et d'autres aspects électroniques sont diverses et variées. Cette partie, par son importance, permet de jeter la lumière sur ces aspects électroniques.

3-1- Structure de bandes d'énergie :

Les électrons à l'intérieur d'un solide se distinguent par le nombre varié des valeurs d'énergie que peuvent prendre ces électrons. La modélisation de ces valeurs est connue sous le nom de la théorie des bandes en physique du solide. Les valeurs d'énergie des électrons sont généralement limitées dans des intervalles qui sont séparés par ce qu'on appelle des bandes d'énergie interdites.

Ces bandes sont réparties de manière à distinguer les différents états (isolant, conducteur, semi-conducteur, semi-métal et demi-métal).

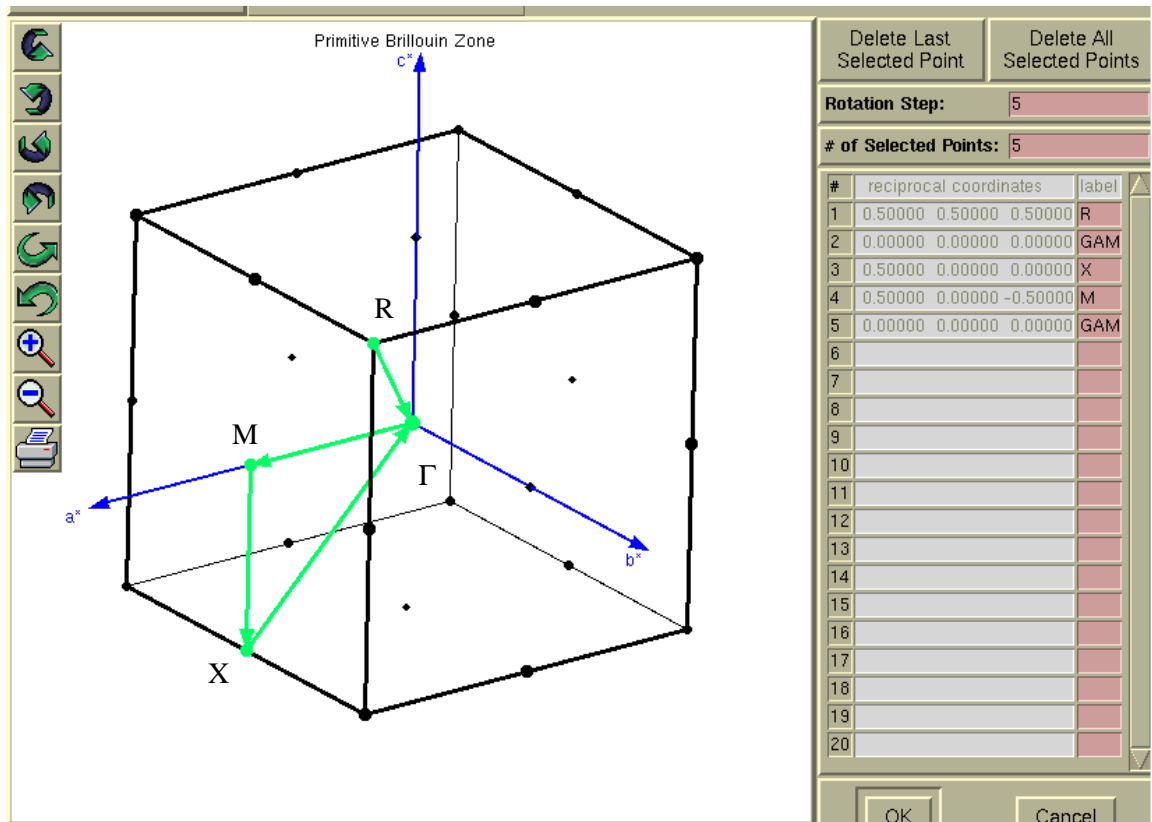


Figure (III.15) : Représentation de la première zone de Brillouin. Les coordonnées des points de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure.

En utilisant plusieurs fonctionnelles telles la GGA-WC, GGA-PBEsol, GGA-EV et TB-mBJ (potentiel modifié de Becke–Johnson), nous avons représenté dans les figures III. (16→23) les structures de bandes d'énergie des Pérovskites (Bi, K, Na, Sr)XO₃. Pour accomplir ces calculs, nous avons utilisé évidemment la méthode FP-(L)APW+lo. Comme les fonctionnelles de la GGA ont des formes simples non suffisamment flexibles pour retracer avec exactitude l'énergie d'échange et de corrélation, elles sous-estiment l'énergie de gap, chose qui est d'ailleurs bien connue. Tran et Blaha [25] ont pallié à ce problème en suggérant un potentiel par la modification de celui de Becke-Johnson, ainsi la valeur d'énergie de gap est prédite avec une précision considérable.

Dans le cas où les électrons f sont correctement localisés, leur corrélation est forte et la méthode GGA ne peut la décrire suffisamment, notamment leurs propriétés électroniques. Pour pallier à ce problème et décrire convenablement ces systèmes, une correction traduite par le terme d'Hubbard GGA + U [26, 27, 28] est apportée.

Plusieurs travaux avaient été réalisés avec TB-mBJ pour la prédiction de la valeur de l'énergie de gap, cette fonctionnelle a donné des valeurs sous-estimées de seulement quelques pourcentages relativement aux valeurs expérimentales. Evidemment, toutes les fonctionnelles utilisent le même principe pour le calcul des structures de bandes, donc elles donnent la même topologie pour un matériau donné. Cependant on note une différence dans le calcul de la largeur du gap d'énergie. Concernant les composés BiAlO_3 et BiGaO_3 , on remarque que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie M, et le minimum de la bande de conduction est situé au point X, alors que pour les composés KTaO_3 , NaTaO_3 , KAlO_3 et NaAlO_3 , le maximum de la bande de valence est au niveau du point R, et le minimum de la bande de conduction est au niveau du point Γ . Ces résultats préconisent une nature indirecte de leurs gaps.

Pour le composé magnétique SrUO_3 , on note que malgré la prise en considération de la forte corrélation de l'orbital f, le niveau de Fermi reste toujours au niveau de la bande de conduction ce qui signifie que ce matériaux est un métal.

Le tableau III.6 présente des valeurs de l'énergie de gap obtenues par FP-(L)APW+lo qui sont en parfaite concordance avec les résultats d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles avec une sous-estimation considérable des valeurs calculées en utilisant GG-WC et GGA-PBEsol et une légère sous-estimation par TB-mBJ.

On peut, sans doute, affirmer que les valeurs expérimentales de l'énergie de gap pour nos composés, une fois prédites, seront très proches de celles calculées par nos soins par TB-mBJ. Le tableau III.6 présente les énergies de gap et les largeurs de bandes de valence calculées pour ces matériaux ainsi que les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

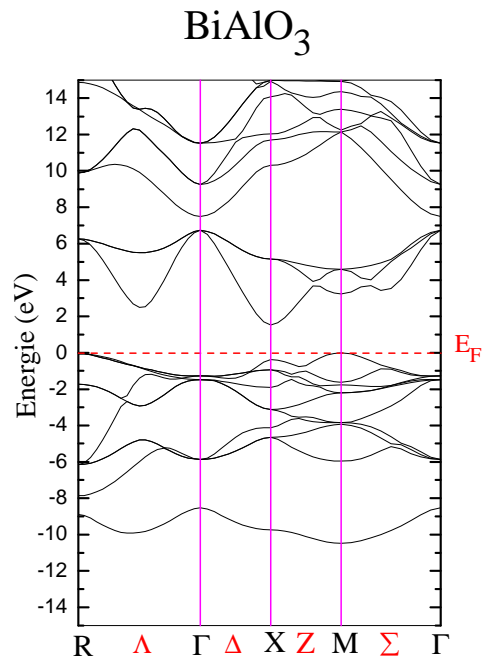


Figure (III.16) : Structure de bandes d'énergie du composé BiAlO₃.

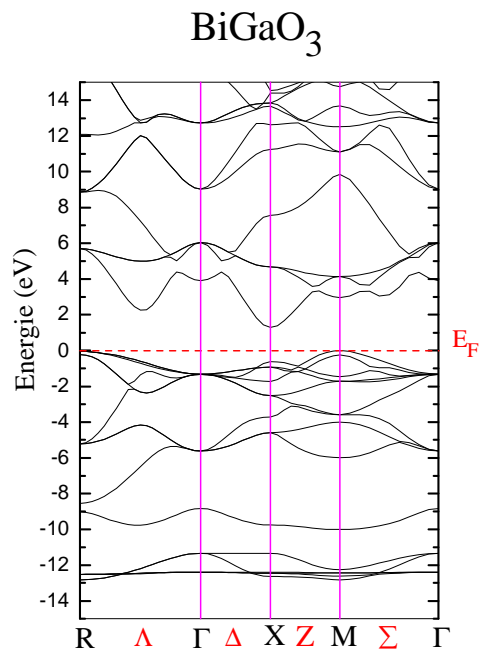


Figure (III.17) : Structure de bandes d'énergie du composé BiGaO₃.

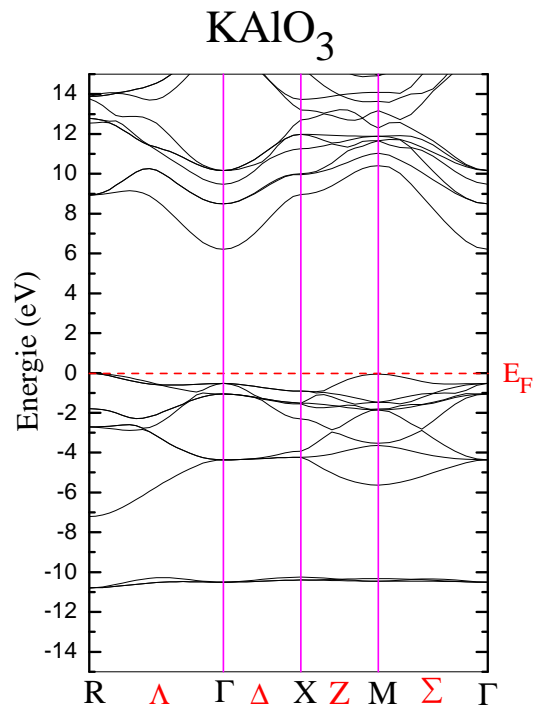


Figure (III.18) : Structure de bandes d'énergie du composé KAlO₃.

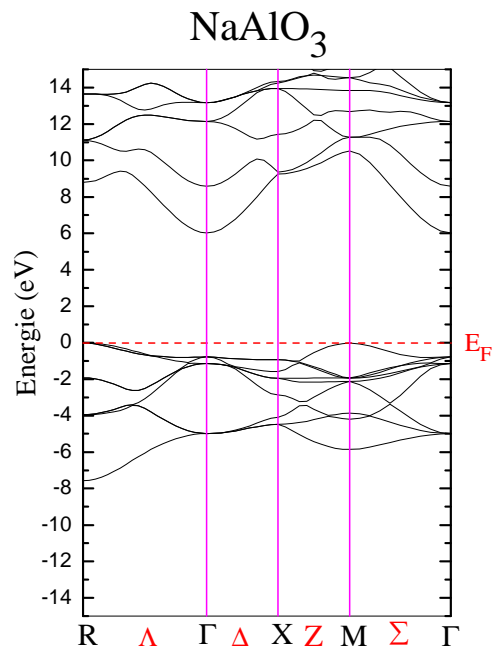


Figure (III.19) : Structure de bandes d'énergie du composé NaAlO₃.

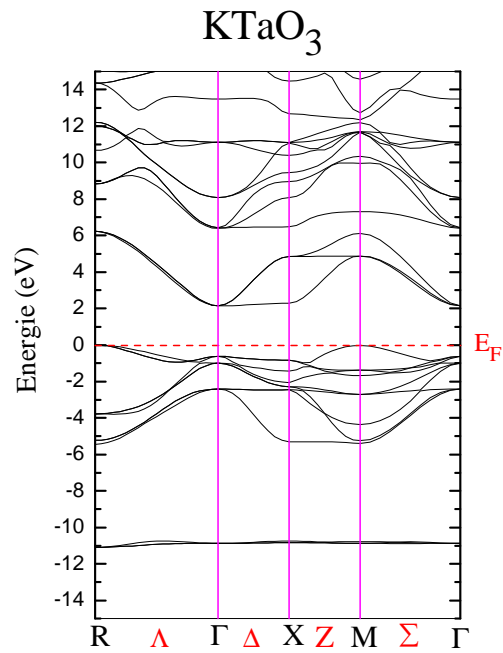


Figure (III.20) : Structure de bandes d'énergie du composé KTaO₃.

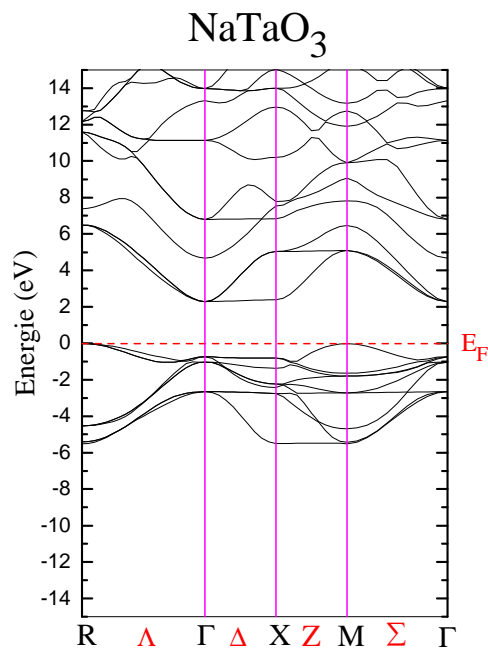


Figure (III.21) : Structure de bandes d'énergie du composé NaTaO₃.

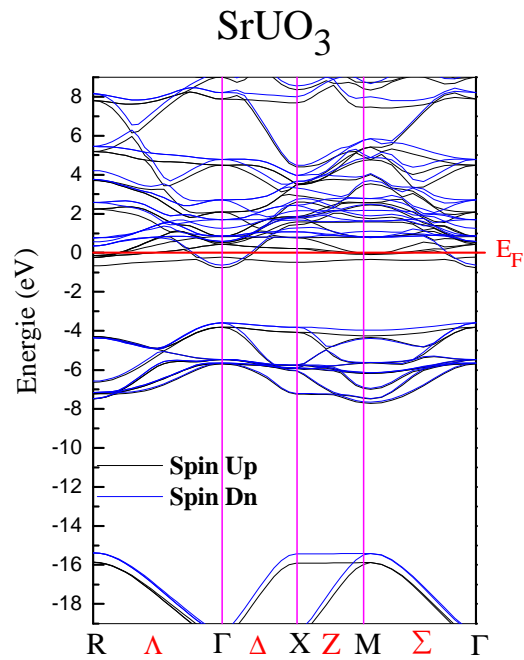


Figure (III.22) : Structure de bandes d'énergie du composé SrUO₃ calculée par GGA.

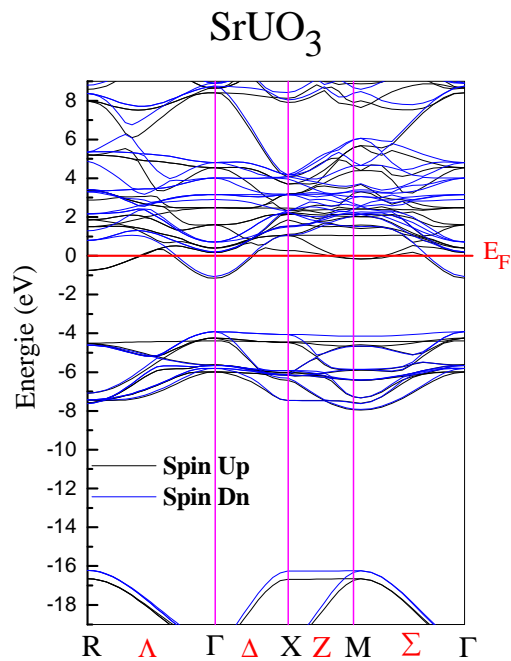


Figure (III.23) : Structure de bandes d'énergie du composé SrUO₃ calculée par GGA+U.

3-2- Densité d'états (DOS) :

Les propriétés physiques sont d'une importance avérée pour l'étude d'un matériau, pour les connaître et les comprendre, on utilise une grandeur physique qui est la densité d'état (DOS). D'ailleurs, elle permet de déterminer la majorité des propriétés de transport comme elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques d'un composé en calculant le taux d'occupation des différents états électroniques et par suite, le transfert de charges entre les orbitales et les atomes. Par conséquent, la densité d'état $N(E)$ est définie au moyen de $N(E)d(E)$ qui représente le nombre d'états électroniques de l'énergie comprise entre E et $E+dE$ par unité de volume de la cellule élémentaire d'un solide.

Les figures III.(24→31) montrent, par le calcul des densités d'états totales et partielles, la formation de structures de bandes électroniques des matériaux étudiés, constituées de différents états des divers éléments chimiques.

A partir des ces figures et dans l'intervalle d'énergie $[-15\text{eV}, -12\text{eV}]$, il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par des gaps pour le composé BiGaO_3 , trois régions pour les matériaux BiAlO_3 , KAlO_3 , KTaO_3 et deux régions pour les matériaux NaAlO_3 , NaTaO_3 et SrUO_3 .

Pour BiGaO_3 la première région est localisée à environ $\sim (-13\text{eV})$ et $\sim (-11.3\text{eV})$ au dessous du niveau de Fermi. Cette région est composée entièrement des états 'd' du *galium*.

La première région profonde pour les composés BiAlO_3 , KAlO_3 , KTaO_3 est au même niveau énergétique avec la deuxième région de BiGaO_3 . Elle est constituée par une forte contribution des états 's' de Bismuth, 'p' de potassium.

Juste au dessous du niveau de Fermi, les bandes de valences sont dominées par les états 'p' d'Oxygène, 'd' du Tantale et 'f' d'Uranium avec une faible contribution des états 's et p' de bismuth. Les bandes de conduction sont formées par une mixture de tous les états des différents éléments.

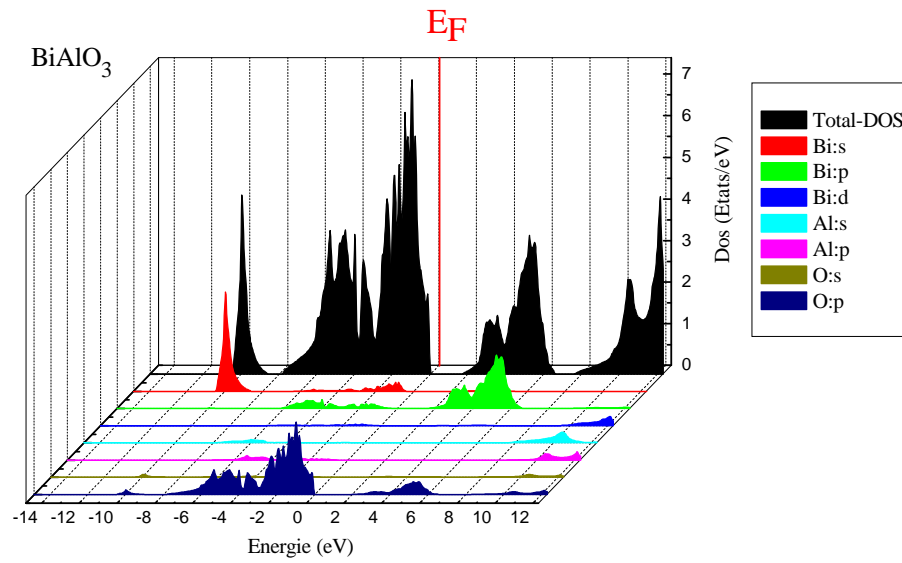


Figure (III.24) : Densité d'états totale et partielle du composé BiAlO₃.

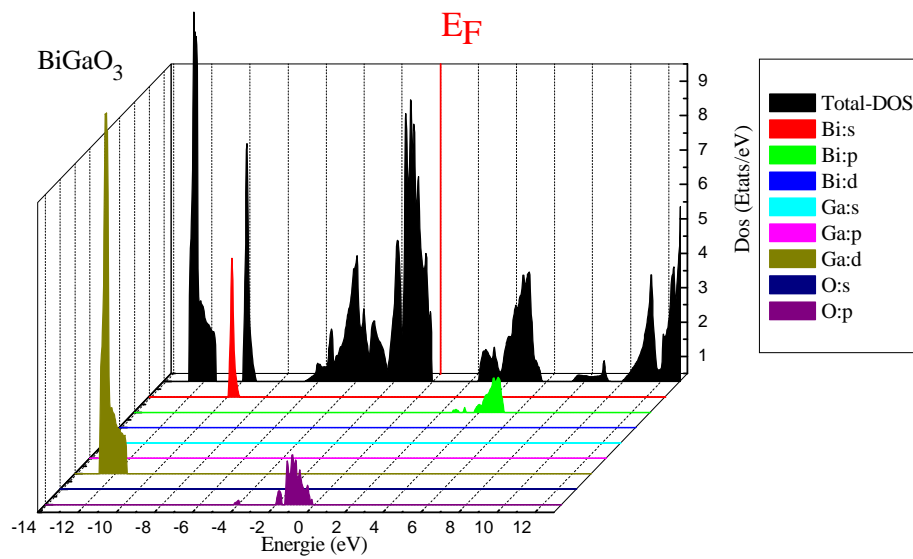


Figure (III.25) : Densité d'états totale et partielle du composé BiGaO₃.

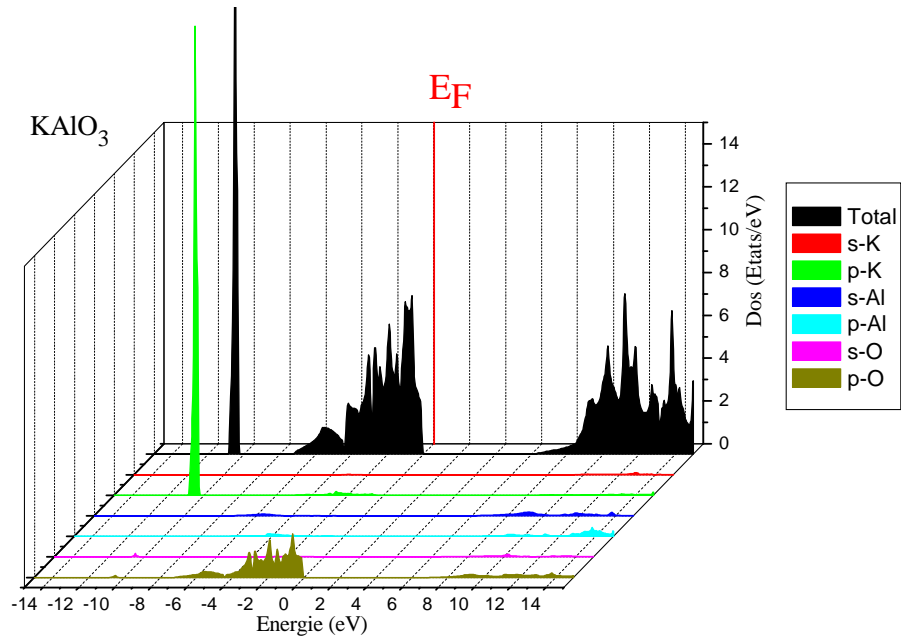


Figure (III.26) : Densité d'états totale et partielle du composé KAlO_3 .

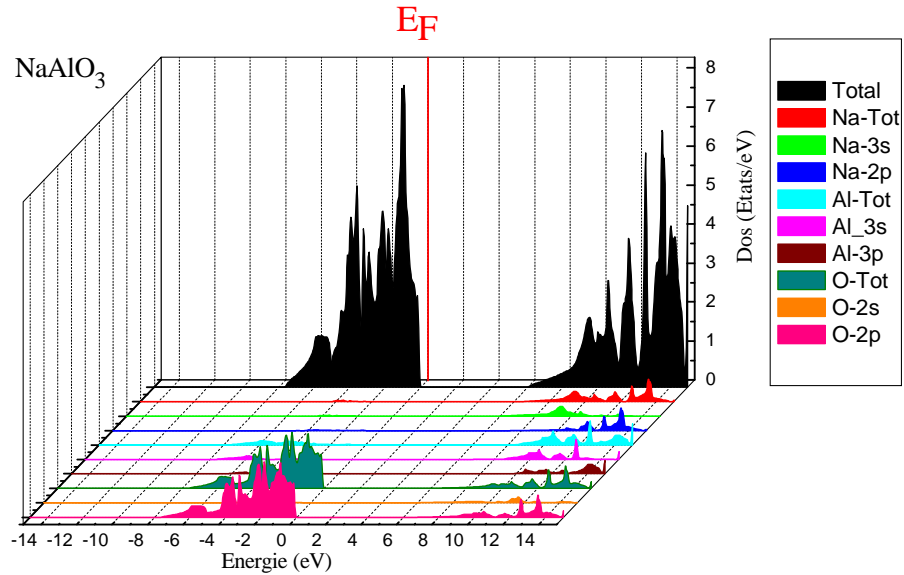


Figure (III.27) : Densité d'états totale et partielle du composé NaAlO_3 .

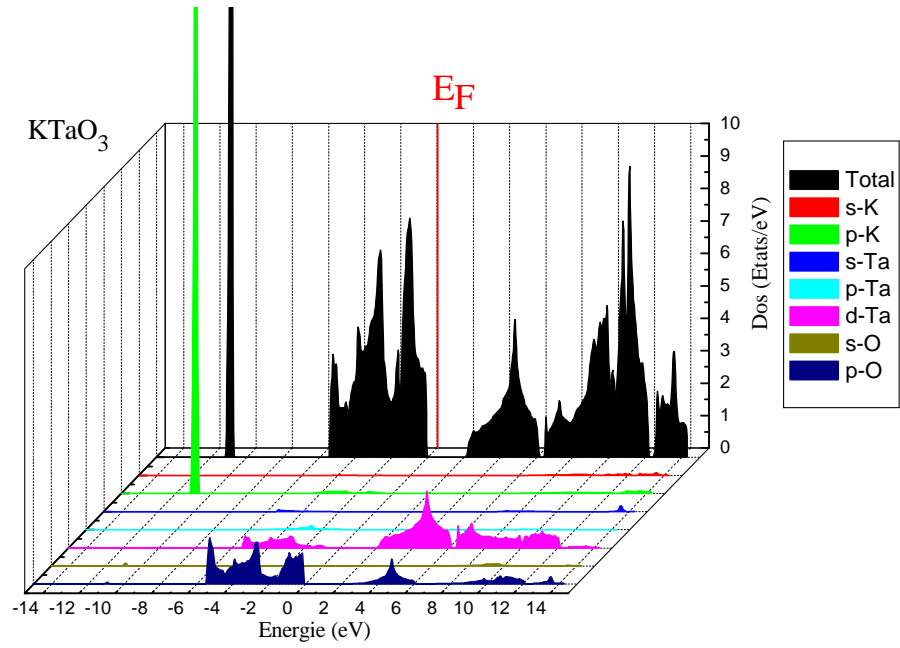


Figure (III.28) : Densité d'états totale et partielle du composé KTaO_3 .

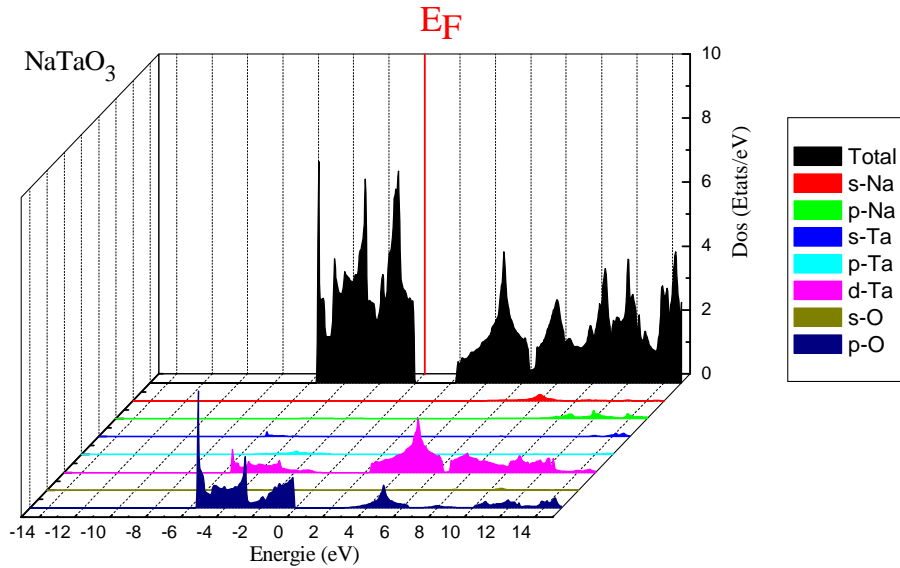


Figure (III.29) : Densité d'états totale et partielle du composé NaTaO_3 .

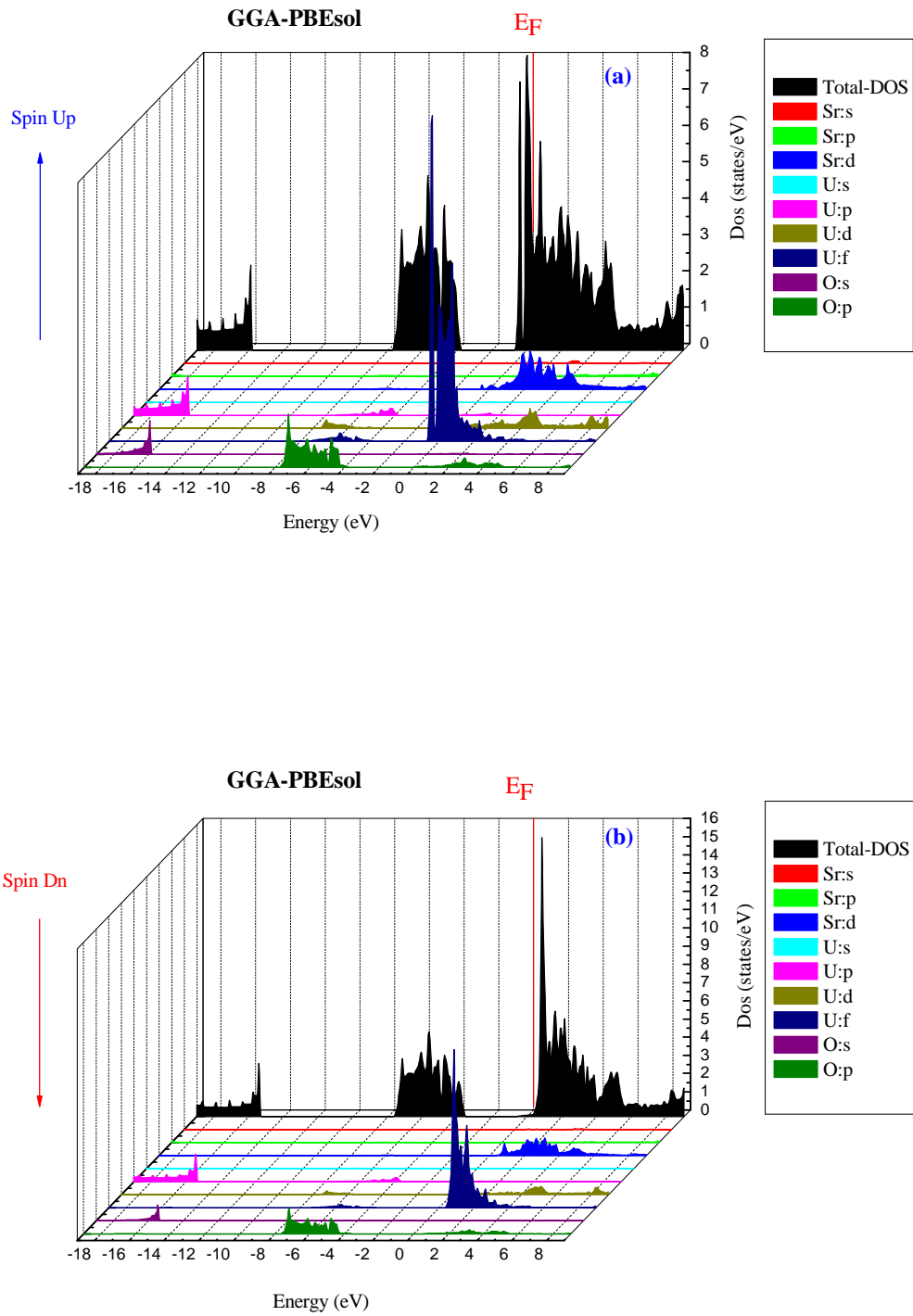


Figure (III.30) : Densité d'états totale et partielle pour les deux spin Up(a) et(b) Down du composé SrUO_3 calculées par GGA.

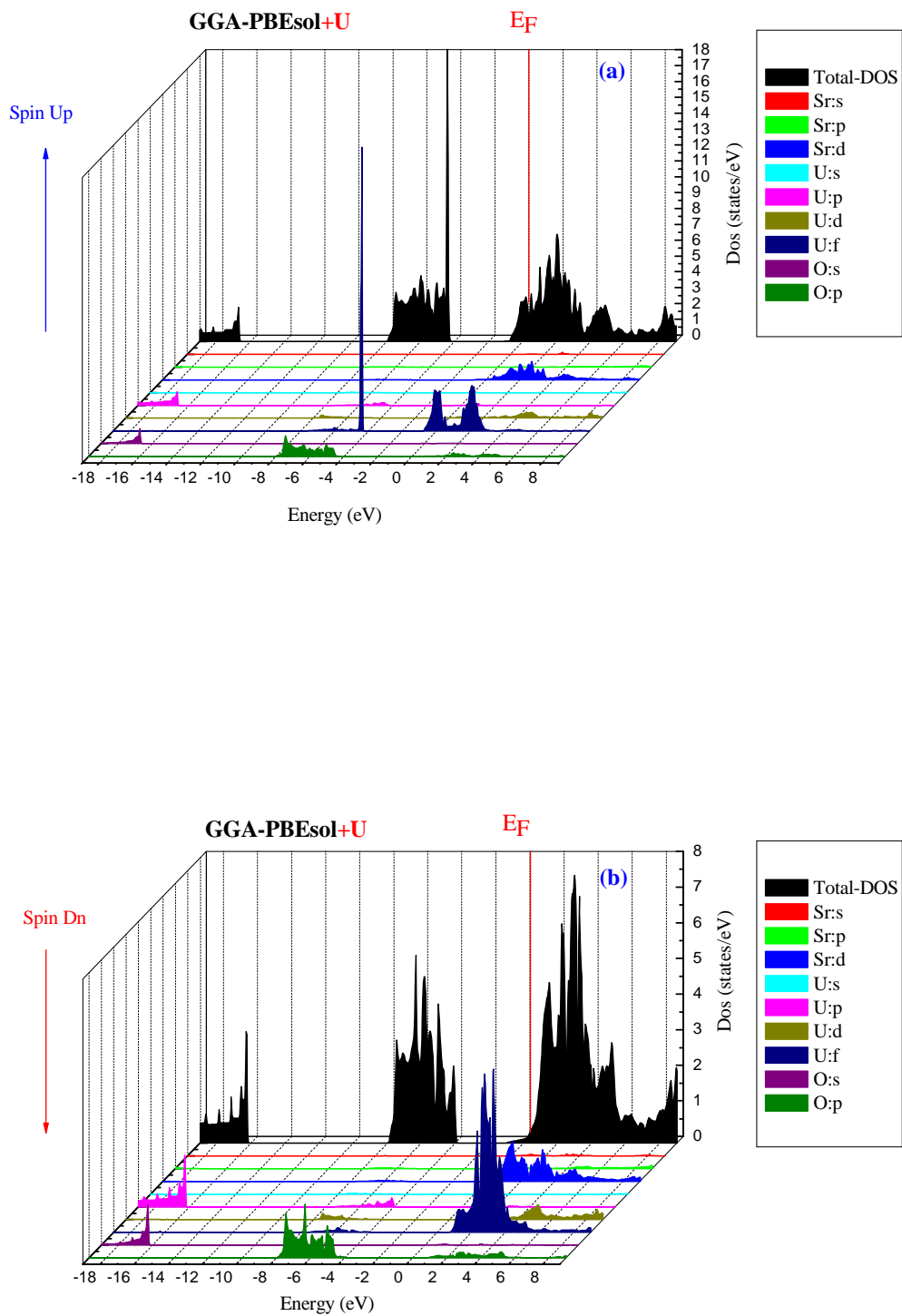


Figure (III.31) : Densité d'états totale et partielle pour les deux spin Up(a) et(b) Down du composé SrUO_3 calculées par GGA+U.

		BiAlO ₃	BiGaO ₃	KTaO ₃	NaTaO ₃	KAlO ₃	NaAlO ₃
E(eV)	GGA-WC	1.5335	1.2844	2.1186	2.2549	6.6221	6.0755
	GGA-PBEsol	1.5211	1.2886	2.1355	2.2832	6.6367	5.9540
	GGA-EV	1.7049	1.3551	2.6164	2.6958	6.9551	7.0892
	TB-mBJ	2.8824	2.6100	3.3981	3.6942	8.1190	8.5305
Autre		1.96 PBE [4] 2.80 TB-mBJ [4] 1.57 [5]	1.23 PBE [4] 2.12 TB-mBJ [4] 1.34 [5]	2.158 [8] 2.138 [9] 2.16 [33]	2.3 [11] 2.290 [9] 2.65 [34]	-	-
Experience		-	-	3.75 [29] 3.42 [31]	4.0 [30] 3.96 [32]	-	-
Largeur de la BV UVBW (eV)	GGA-WC	7.8103	8.5192	5.5436	5.5994	7.443	7.799
	GGA-PBEsol	7.8659	8.5430	5.5617	5.6179	7.464	7,760
	GGA-EV	7.7869	8.4539	5.1358	5.3116	6.916	7.211
	TB-mBJ	7.2911	7.5164	5.4096	5.5727	6.997	7.467
Autre		-	-	5.637 [8]	-	-	-
experience		-	-	5.5 [35]	-	-	-
Nature de Gap		M-X	M-X	R-Γ	R-Γ	R-Γ	R-Γ

Tableau III.6 : Energies de gap, sa nature et largeur de la bande de valence (UVBW) des Pérovskites (Bi,K,Na,Sr)XO₃.

3-3- Densité de charge :

La densité électronique de charge permet de décrire la façon dont sont répartis les électrons dans l'espace cristallin. C'est une propriété physique mesurable. Les propriétés des solides sont classées et explicitées grâce à l'ionicté qui est directement liée avec le type de liaison chimique. Cependant, l'ionicté et la densité de charge totale de valence sont fortement liées. Dans le cas des matériaux (Bi, K, Na, Sr) X O₃, nous avons choisi le plan le plus dense (110) pour calculer les densités de charge de valence totales pour mieux expliquer le transfert de charge, les propriétés des liaisons ainsi que déterminer la nature et le caractère des liaisons entre les atomes.

La probabilité de l'existence d'un électron de charge « e » dans une région précise de l'espace constitue la définition de la densité de charge électronique qui est donnée par :

$$\rho(r) = e|\Psi(r)|^2 \quad (\text{III-16})$$

On obtient la densité de charge électronique totale dans le cristal en sommant sur tous les états électroniques k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e \sum_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 \quad (\text{III-17})$$

Les figures **III.** (32→38) montrent les densités de charge des composés étudiés, présentées sous formes de contours d'iso-densités de charges tracés dans le plan le plus dense (110). Ces contours montrent la concentration de la charge autour des sphères atomiques, et son absence dans les régions interstitielles. Les distributions de charge indiquent qualitativement que le caractère ionique est prédominant dans les liaisons pour nos composés.

La liaison entre deux atomes est déterminée par le calcul de l'ionicté f_i , tenant compte des électronégativités respectives des éléments constituant les composés étudiés. D'après la règle de Pauling [36], le facteur d'ionicté de la liaison entre deux atomes A et B peut être calculé par l'expression suivante :

$$f_i = 1 - \exp\left\{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right\} \quad (\text{III-18})$$

χ_B et χ_A étant les électronégativités des éléments A et B respectivement.

Il faut noter que généralement la méthode FP-(L)APW+lo détermine les densités de charges des régions interstitielles et muffin-tin. Ces valeurs dépendent fortement du choix des rayons muffin-tin [37].

Nous constatons, d'après le tableau III.8, que les valeurs du facteur d'ionicté calculées à partir des charges de PAULING et Allred & Rochow (tableau III.7) sont proches à 80 % pour les liaisons O-(Sr,K,Na), ce qui signifie l'existence d'une liaison fortement ionique entre l'Oxygène et (Sr,K,Na). Cette valeur est proche de 60 % pour les liaisons O-(Al,Ta,U) ceci indique une liaison de type iono-covalente avec une domination de la liaison ionique entre l'oxygène et (Al,Ta,U). Pour les liaisons O-(Bi,Ga) le facteur d'ionicté est proche de 50 % ce qui nous indique le comportement iono-covalent de la liaison avec une domination de celle covalente.

Tableau III.7 : Electronégativité de Pauling et Allred & Rochow des éléments chimiques des Pérovskites (Bi,K,Na,Sr)XO₃.

	χ (PAULING)	χ (Allred & Rochow)
Bi	2.02	1.67
K	0.82	0.91
Na	0.93	1.01
Sr	0.95	0.99
O	3.44	3.50
Al	1.61	1.47
Ga	1.81	1.82
Ta	1.50	1.33
U	1.38	1.22

Tableau III.8 : Facteur d'ionicté de Pauling calculé par l'électronégativité de Pauling et Allred & Rochow des Pérovskites (Bi, K, Na, Sr)XO₃.

	Facteur D'ionicté	
	f_i (PAULING)	f_i (Allred & Rochow)
BiAlO ₃		
Bi-O	0,3959	0,5430
Al-O	0,5670	0.6430
BiGaO ₃		
Bi-O	0,3959	0,5430
Ga-O	0,4853	0,4811
KAlO ₃		
K-O	0,8202	0.8130
Al-O	0,5670	0.6430
NaAlO ₃		
Na-O	0,7929	0.7877
Al-O	0,5670	0.6430
KTaO ₃		
K-O	0,8202	0.8130
Ta-O	0,6097	0.6918
NaTaO ₃		
Na-O	0,7929	0.7877
Ta-O	0,6097	0.6918
SrUO ₃		
Sr-O	0,7877	0,7770
U-O	0,6538	0,7083

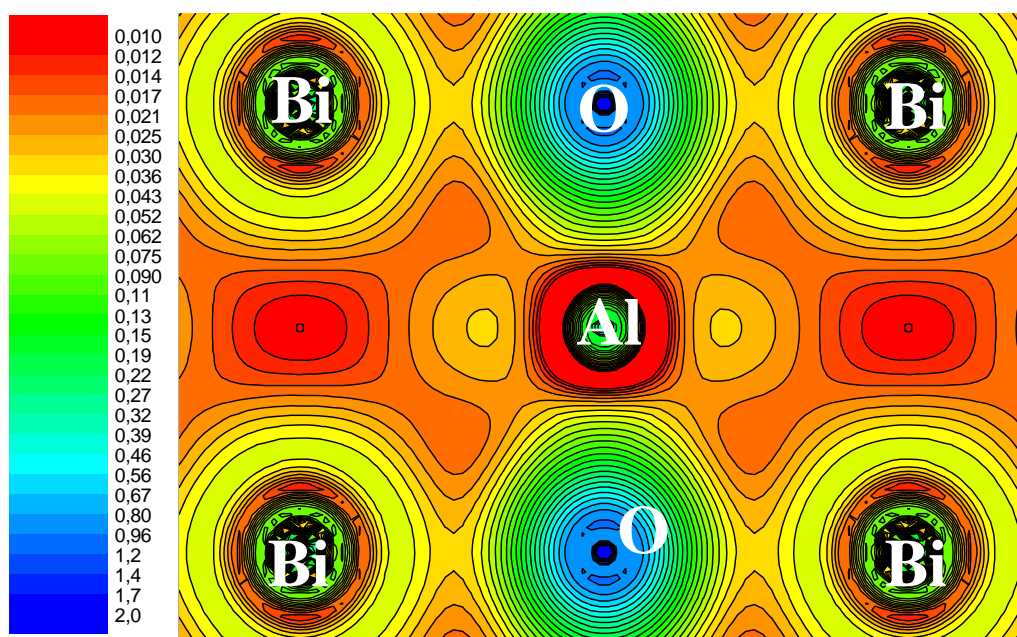


Figure (III.32) :Contours des densités de charge du composé BiAlO_3 dans le plan (110) .

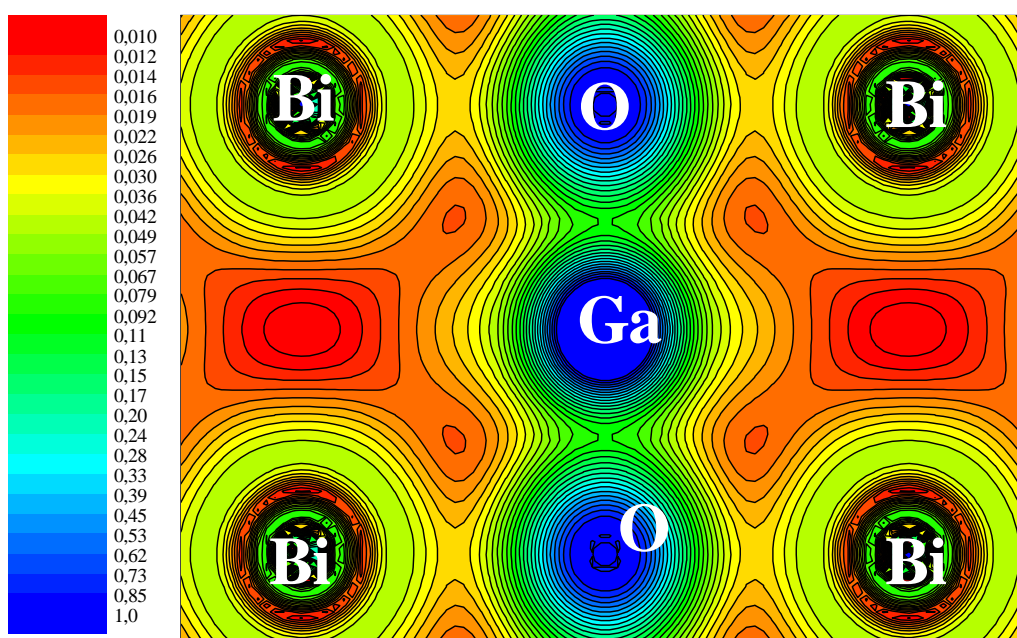


Figure (III.33) :Contours des densités de charge du composé BiGaO_3 dans le plan (110) .

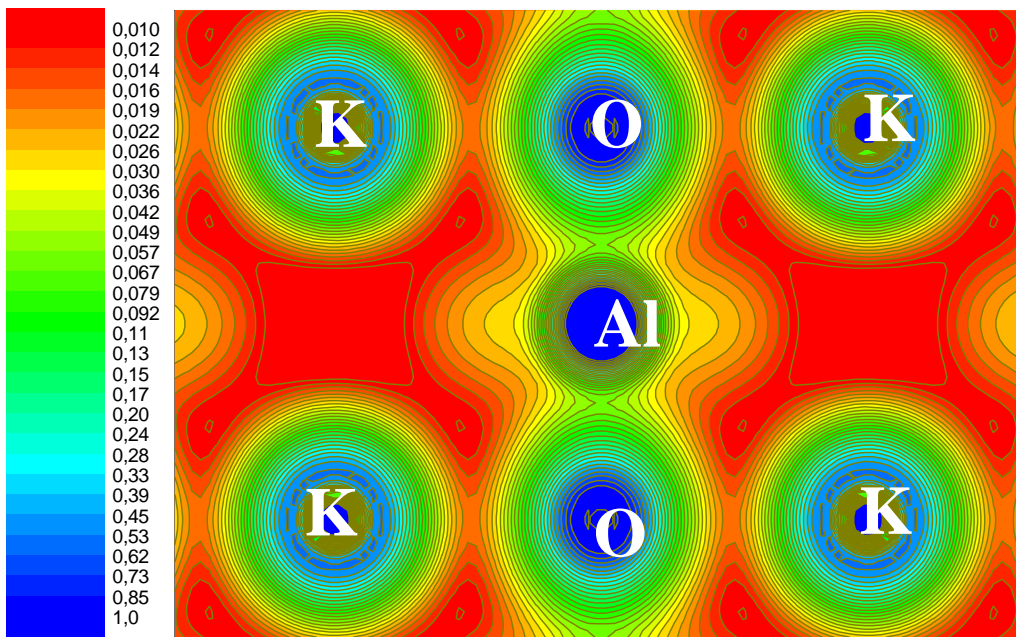


Figure (III.34) :Contours des densités de charge du composé $KAlO_3$ dans le plan (110) .

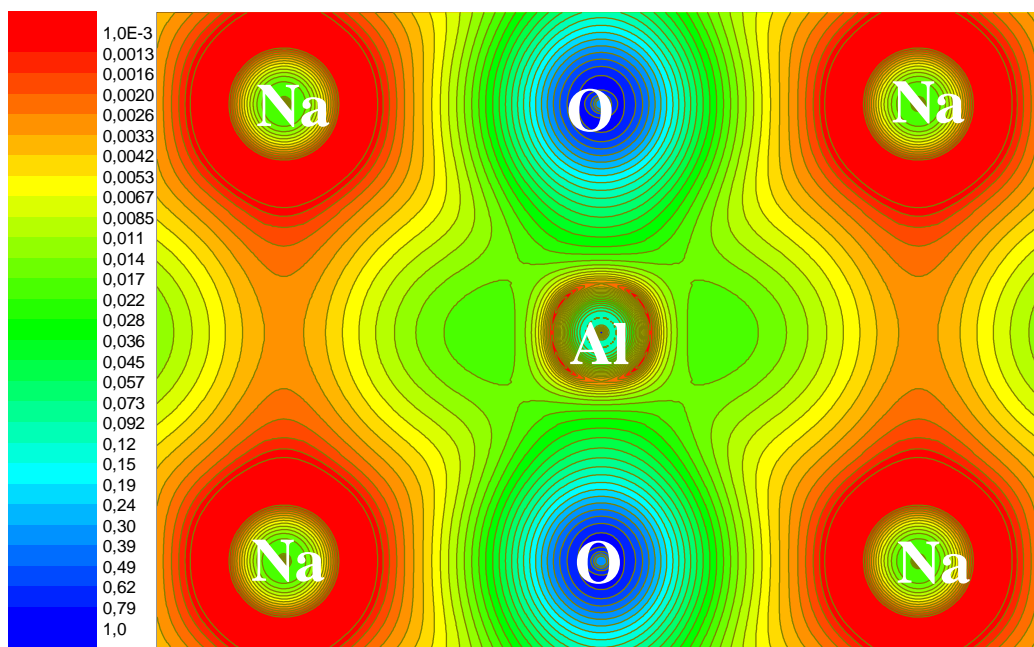


Figure (III.35) :Contours des densités de charge du composé $NaAlO_3$ dans le plan (110) .

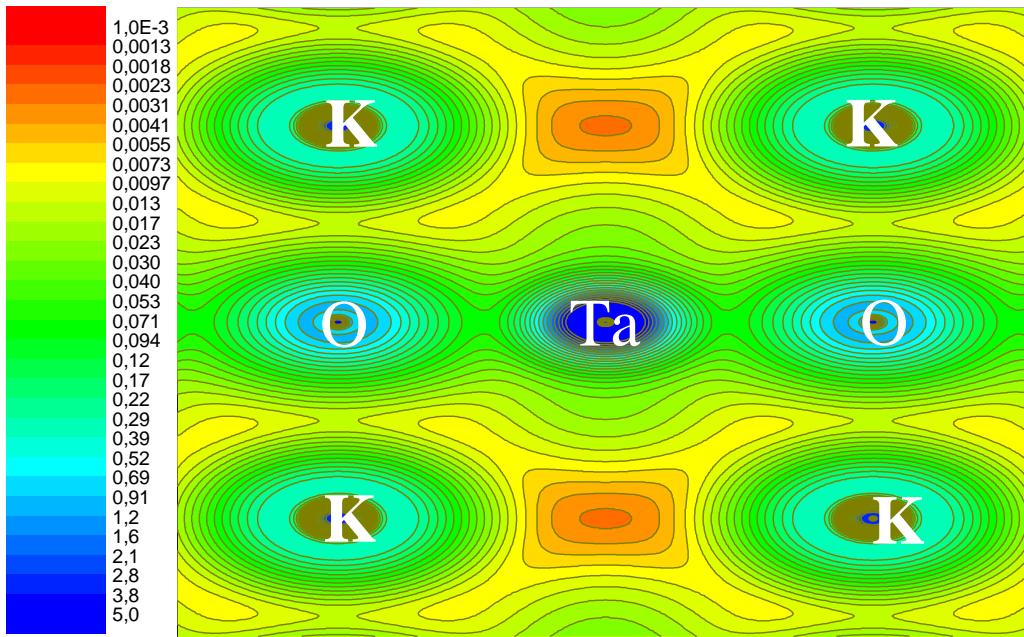


Figure (III.36) :Contours des densités de charge du composé KTaO_3 dans le plan (110) .

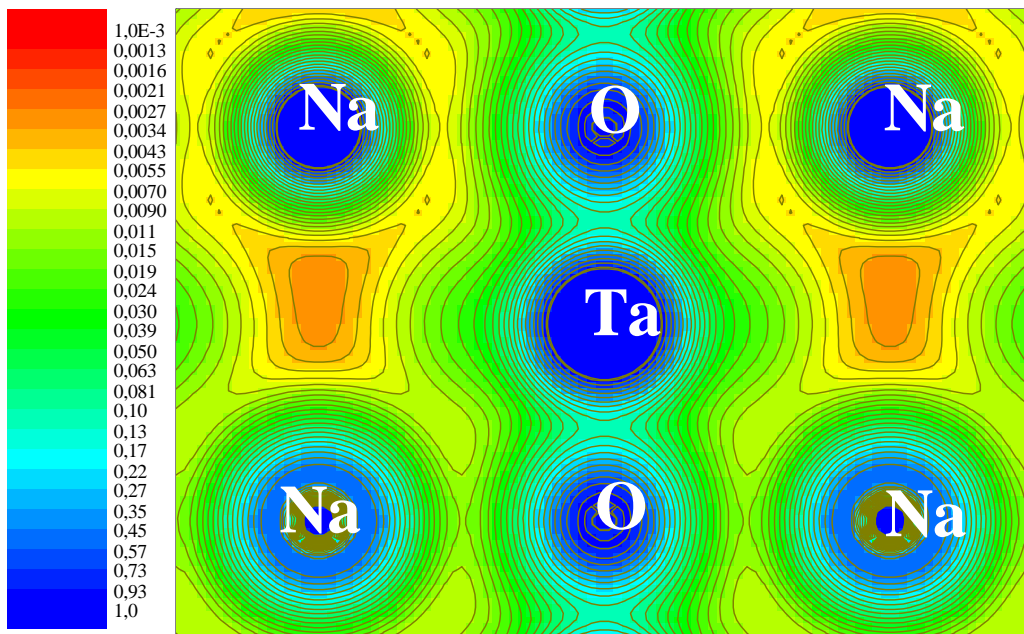


Figure (III.37) :Contours des densités de charge du composé NaTaO_3 dans le plan (110) .

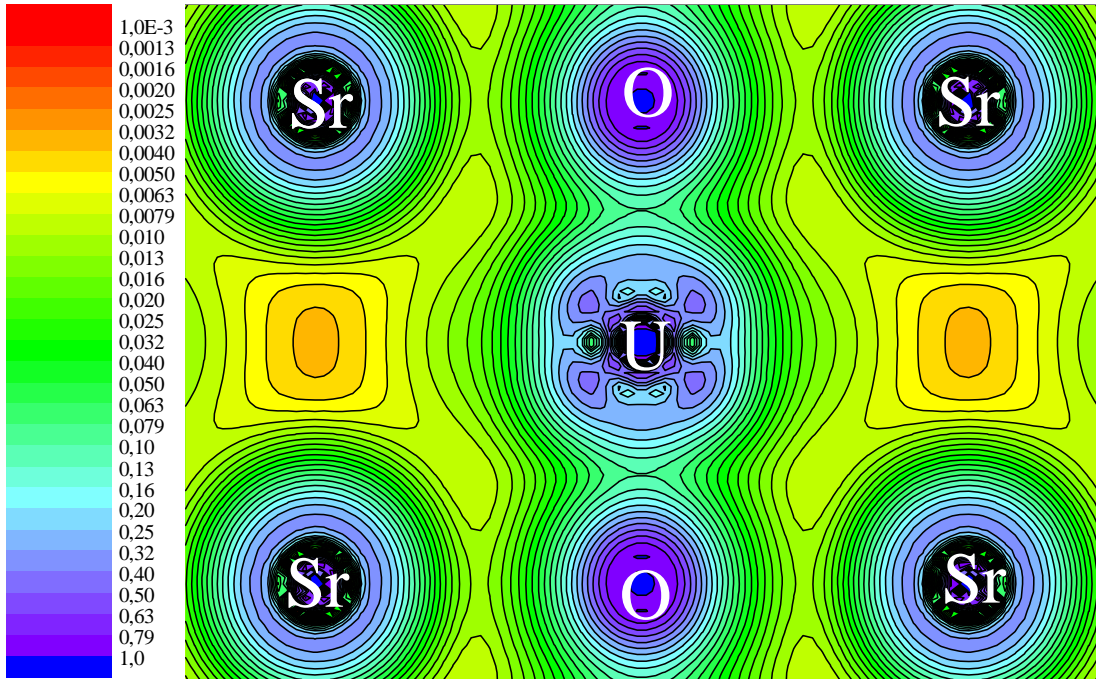


Figure (III.38) : Contours des densités de charge du composé $SrUO_3$ dans le plan (110).

4- Propriétés optiques :

L'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu est totalement décrite par les deux paramètres macroscopiques qui sont la permittivité diélectrique (ϵ) et la perméabilité magnétique (μ). La perméabilité est généralement prise égale à 1 du fait que la grande majorité des matériaux optiques réagissent peu quand ils sont soumis à un champ magnétique.

Des transitions électroniques sont obtenues lorsqu'il y a interaction rayonnement-matière. La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ [38] qui décrit les propriétés optiques d'un matériau est donnée par :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-19})$$

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [39]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3 k \sum_{nn'} |\langle kn | p | kn' \rangle|^2 f(kn) (1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{III-20})$$

e est la charge de l'électron, m la masse de l'électron, Ω est le volume du cristal et $f(kn)$ la fonction de distribution de Fermi, $|kn\sigma|$ représente la fonction d'onde du cristal considéré correspondant à la même valeur propre de k et σ (spin).

Dans l'équation précédente, l'interpolation tétraédrique [40] est utilisée pour le calcul de la sommation au dessus de la zone de Brillouin. Les valeurs propres et les vecteurs propres sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [41].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [42] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III-21})$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est obtenu directement par :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-22})$$

Nous dédions cette partie à une étude pour dégager les aspects comportementaux des composés (Bi, K, Na, Sr)XO₃ quand ils sont soumis à des radiations électromagnétiques en utilisant les fonctionnelles GGA-WC, GGA-PBEsol et GGA-PBE-EV. Le calcul a nécessité k-points égal à 5000. Pour rappel, la densification des nombres de k-points a pour rôle de réduire l'effet parasite dans les courbes de la fonction diélectrique.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont représentées, avec les fonctionnelles GGA-WC, GGA-PBEsol et GGA-PBE-EV, dans les figures **III.** (39→45).

Grace à la structure de bande calculée, on peut identifier les transitions inter-bandes dont en dépend la structure de $\varepsilon_2(\omega)$. D'après l'analyse du spectre d'absorption, les énergies de seuil, qui sont les premiers points critiques de la fonction diélectrique, sont les énergies de la transition ($X^v - X^c$) pour les deux composés Bi(Al,Ga)O₃, et ($\Gamma^v - \Gamma^c$) pour les Pérovskites (K,Na,Sr)(Al,Ta)O₃. Ces énergies donnent le seuil des transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction. En dehors de ces limites, les courbes varient assez vite, ce qui revient au fait que le nombre de points qui contribuent à $\varepsilon_2(\omega)$ augmentent assez rapidement.

D'après Les figures **III.** (39→45), on peut voir que les courbes obtenues par les différentes fonctionnelles, pour un matériau donné, se ressemblent. Ce qui signifie que ces fonctionnelles donnent la même topologie de la structure de bandes avec un décalage en

terme de position d'énergie. La raison de ce décalage est liée aux valeurs des différents gaps obtenues par ces fonctionnelles.

La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est donnée par la limite inférieure de $\epsilon_1(\omega)$. Notez que nous ne tenons pas compte de la contribution des phonons à l'effet écran diélectrique, et $\epsilon_1(0)$ correspond à la constante diélectrique optique statique ϵ_∞ . Les constantes diélectriques optiques et les valeurs de l'indice de réfraction calculées à pression nulle par les différentes fonctionnelles sont regroupées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Constante diélectrique optique et indice de réfraction des Pérovskites (Bi,K,Na,Sr)XO₃.

<i>Composé</i>	<i>Méthode</i>	$\epsilon(0)$	$n(0)$
<i>BiAlO₃</i>	<i>GGA-WC</i>	7,8158	2,79568
	<i>GGA-PBEsol</i>	7,89616	2,81001
	<i>GGA-EV</i>	7,43887	2,72743
<i>BiGaO₃</i>	<i>GGA-WC</i>	8,57421	2,92818
	<i>GGA-PBEsol</i>	8,55255	2,92447
	<i>GGA-EV</i>	8,31028	2,88276
<i>KAlO₃</i>	<i>GGA-WC</i>	2,39839	1,54867
	<i>GGA-PBEsol</i>	2,37051	1,53965
	<i>GGA-EV</i>	2,26627	1,50541
<i>NaAlO₃</i>	<i>GGA-WC</i>	2,22281	1,49091
	<i>GGA-PBEsol</i>	2,21594	1,4886
	<i>GGA-EV</i>	2,16876	1,47267
<i>KTaO₃</i>	<i>GGA-WC</i>	5,21211	2,283
	<i>GGA-PBEsol</i>	5,36005	2,31518
	<i>GGA-EV</i>	4,71937	2,17241
<i>NaTaO₃</i>	<i>GGA-WC</i>	4,90403	2,2145
	<i>GGA-PBEsol</i>	5,03807	2,24456
	<i>GGA-EV</i>	4,41	2,1
<i>SrUO₃</i>	<i>GGA-WC</i>	57,3945	7,57592
	<i>GGA-PBEsol</i>	61,237	7,82541
	<i>GGA-EV</i>	15,9487	3,99358

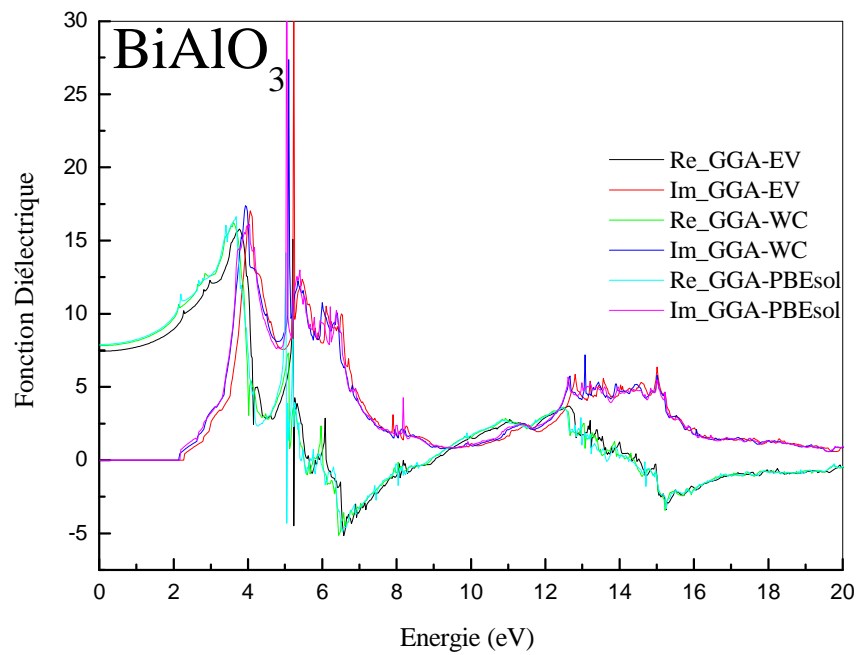


Figure (III.39) : Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé BiAlO_3 calculées avec plusieurs fonctionnelles.

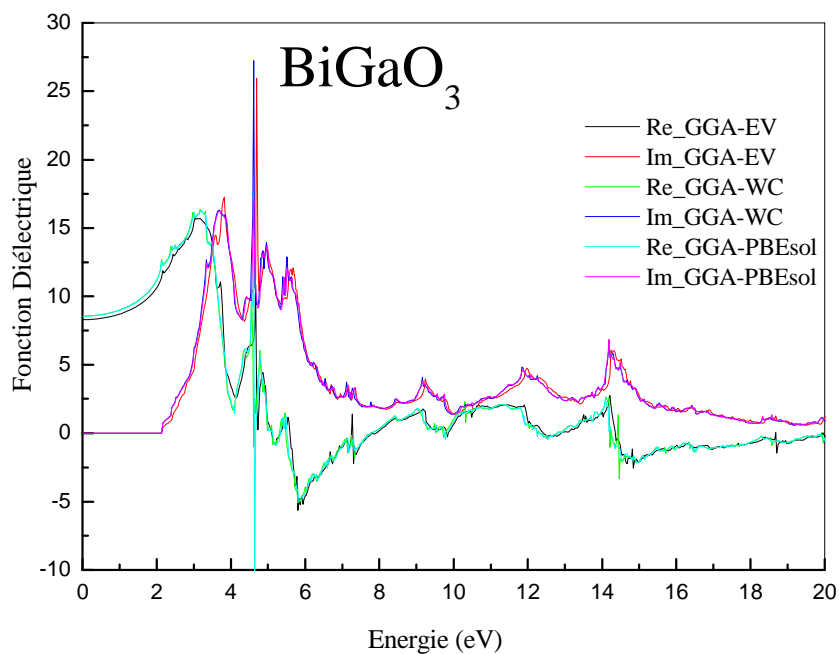


Figure (III.40) : Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé BiGaO_3 calculées avec plusieurs fonctionnelles.

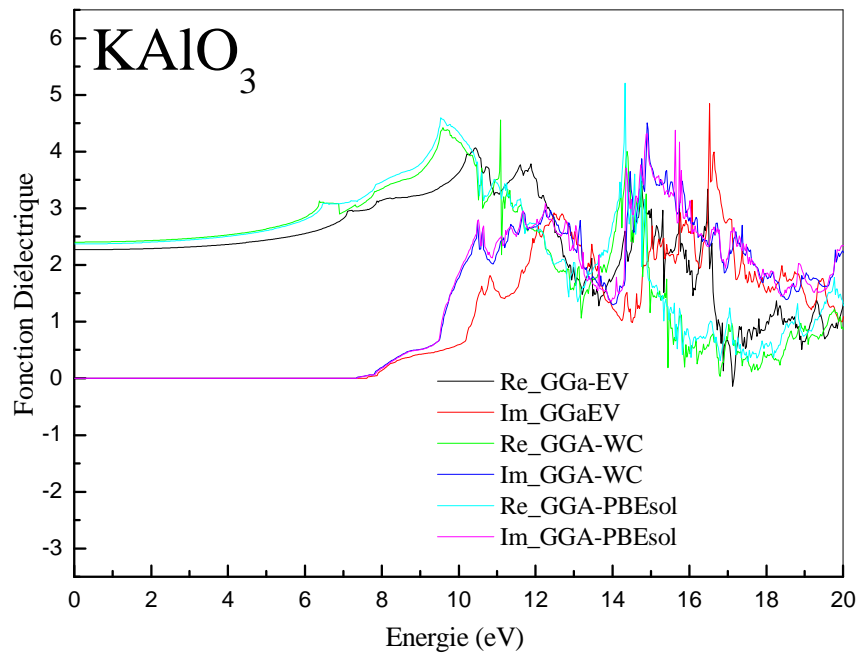


Figure (III.41) :Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé KAlO_3 calculées avec plusieurs fonctionnelles.

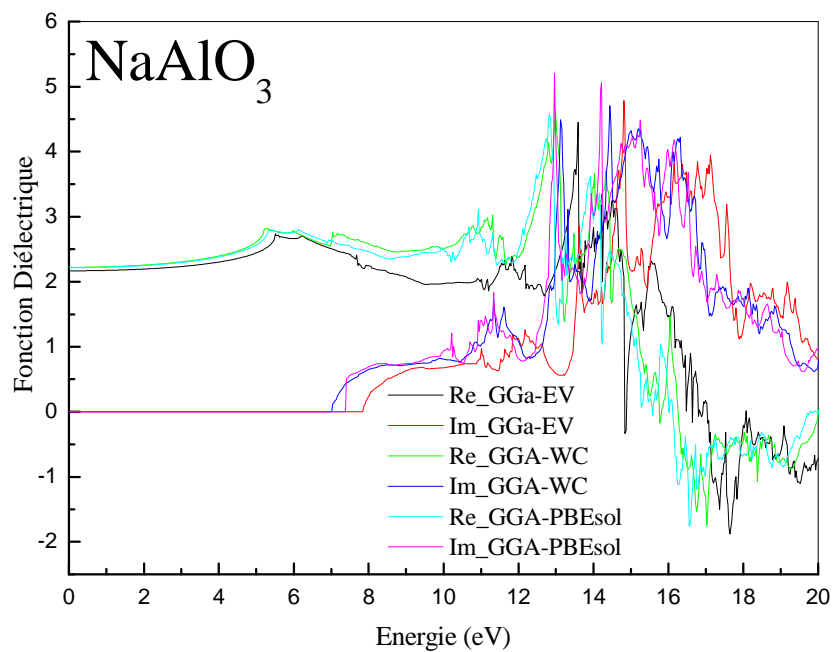


Figure (III.42) :Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé NaAlO_3 calculées avec plusieurs fonctionnelles.

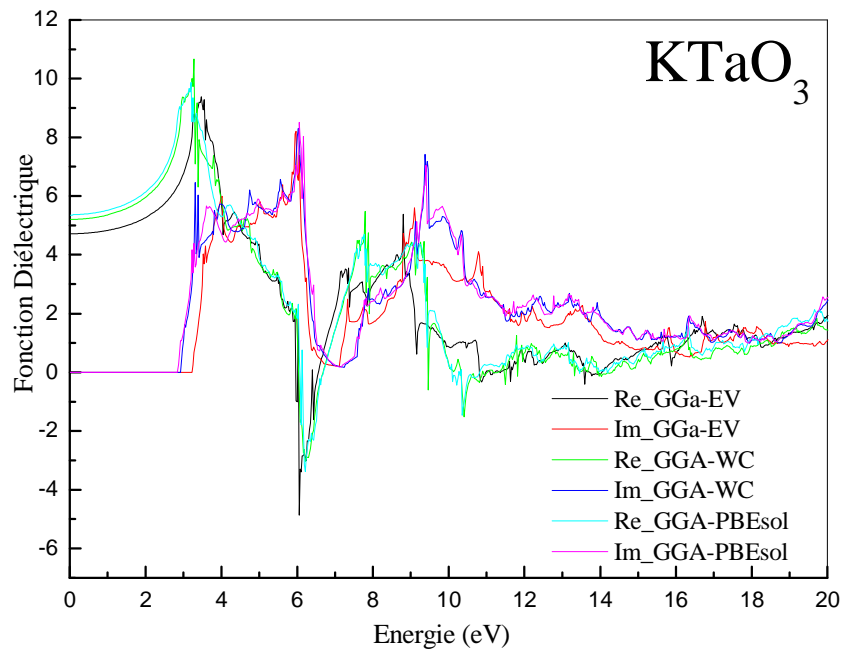


Figure (III.43) :Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé KTaO_3 calculées avec plusieurs fonctionnelles.

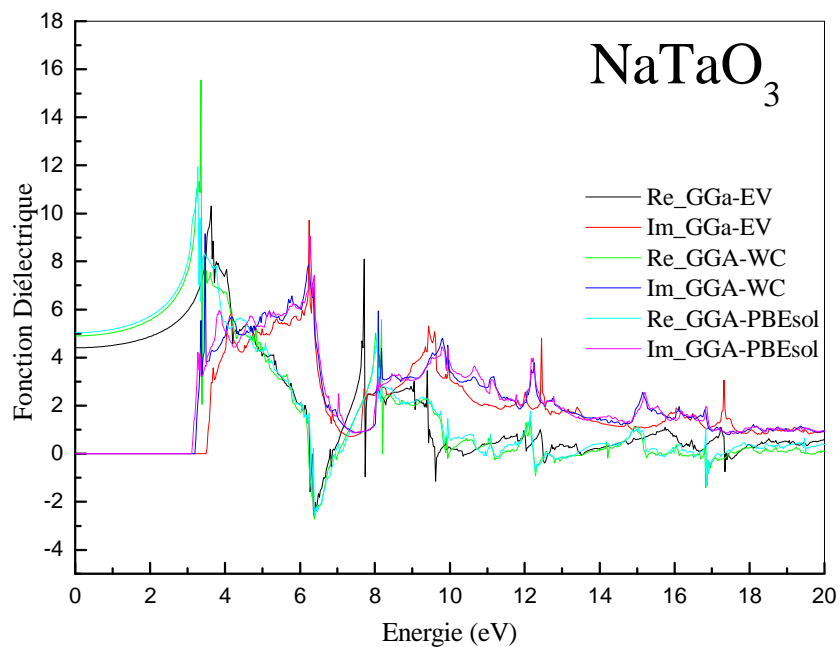


Figure (III.44) :Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé NaTaO_3 calculées avec plusieurs fonctionnelles.

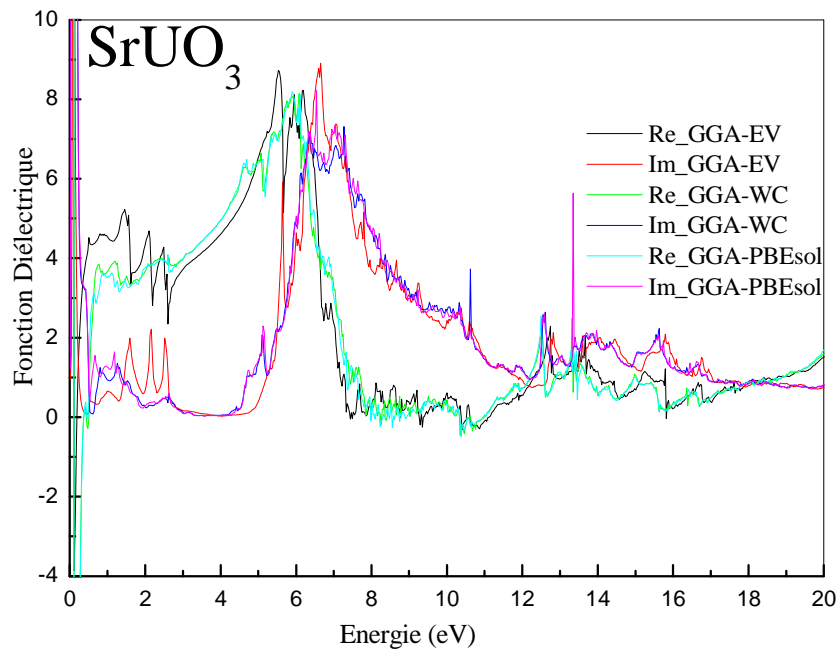


Figure (III.45) : Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du composé SrUO_3 calculées avec plusieurs fonctionnelles.

5- Propriétés thermodynamiques :

Grace aux propriétés thermodynamiques, nous pouvons déterminer tous les aspects vibrationnelles d'un réseau liés aux phonons. L'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique μ permettent de déterminer ces propriétés. La phase cristalline est largement décrite par son équation d'état en fonction de la variation des paramètres macroscopiques telles la pression et la température.

La variation et la stabilité de phases sont dues, par contre, à la grandeur du potentiel chimique. Il n'est pas tout à fait évident de mesurer μ expérimentalement, il faut plutôt déterminer d'abord les paramètres de l'EOS en procédant à l'ajustement des valeurs expérimentales de volume et pression par une équation empirique.

L'approche de premier principe, pour le calcul de ces grandeurs, est reconnue d'une importance stratégique dans la théorie de la physique et chimie du solide. Lorsqu'un système subit une pression hydrostatique p à une température T , son état d'équilibre de la phase

cristalline correspond donc à la minimisation de l'énergie de Gibbs (hors-équilibre) qui est donné par :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V), T] \quad (\text{III-23})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à la constante de la pression hydrostatique, (V) est la température de Debye et A_{vib} est le terme de vibration qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon [43,44] :

$$A_{\text{vib}}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (\text{III-24})$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de volume. (θ/T) représente l'intégral de Debye. Pour un solide isotrope, elle est exprimée par [43] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III-25})$$

Où M est la masse moléculaire par unité de cellule, B_s est le module adiabatique, qui est estimé par la compressibilité statique [45] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III-26})$$

$f(\sigma)$ est donné par les Ref. [46,47], le coefficient de poisson est pris comme 0.25 [48]. Donc la fonction de Gibbs non équilibrée peut être réduite au minimum et elle est donnée par :

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III-27})$$

Par la résolution de l'équation (III-27), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) $V(P,T)$. La capacité thermique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés par [49] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III-28})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III-29})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III-30})$$

Où γ est le paramètre de Grünesen, qui est définit par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III-31})$$

L'emploi du modèle de Debye associé à l'approche quasi harmonique facilite largement le traitement des vibrations de réseau et nous évite les calculs dynamiques du réseau qui sont très compliqués et coûteux en temps computationnelles.

Concernant le paramètre de maille et le module de rigidité des composés (Sr, Bi, K, Na)XO₃, l'effet de la température sur eux est étudié dans l'intervalle de 0 à 800 °K. Pour la capacité calorifique à volume constant C_v , l'effet de la température est étudié dans l'intervalle de 0 à 1200 °K dans un intervalle de pression de 0 à 20 GPa dont le modèle de quasi harmonique est valide. Les résultats sont rassemblés dans les figures III.46 →66.

Il faut noter que l'augmentation du volume de la cellule cristalline des composés étudiés est inversement proportionnelle à la pression. La progression de la courbe $V = f(T)$ est presque linéaire entre 100 °K et 800 °K en observant une augmentation modérée dans l'intervalle de température entre 0 et 100 °K (figures III. 46→52).

Les figures III. 53→59 montrent que la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique est presque linéaire. La valeur du module de rigidité est inversement proportionnelle avec la température et proportionnelle avec la pression hydrostatique, signifiant ainsi que l'augmentation de la température sur le matériau provoque une réduction de sa rigidité qu'il compense avec l'augmentation de la pression.

La chaleur spécifique exprime le nombre de phonons nécessaire pour accroître la température du matériau d'un degré K°. Expérimentalement, on exprime plutôt, pour les solides, la chaleur spécifique à pression constante C_p , d'ailleurs, elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant C_v qui est une grandeur fondamentale. Cette grandeur représente la variation en température de l'énergie d'excitation thermique U , associée aux vibrations du réseau.

Tout au début, la chaleur spécifique était exprimée et décrite par la mécanique classique en utilisant le théorème de l'équipartition de l'énergie, seulement, à basse température, cette approche a donné des résultats complètement disparates par rapport à ceux de l'expérimental. L'étude de la chaleur spécifique a été considérablement améliorée par l'utilisation de modèles quantiques tels celui d'Einstein ou de Debye. La loi de Plank est à l'origine de ces modèles en exprimant la répartition de l'énergie U sur les modes vibratoires.

Le modèle de Debye considère le solide tel un quanta élastique et isotrope dont la vitesse de propagation de l'énergie vibratoire est indépendante de la fréquence, cette vitesse est également la vitesse de phase des ondes. Le modèle de Debye est beaucoup plus proche de la réalité que celui d'Einstein car il décrit le spectre de fréquence par la relation de dispersion.

Les figures III.60→66 montrent la variation de la capacité thermique à volume constant C_v dans un intervalle de pression de 0 à 20 GPa. Il faut noter que d'après le modèle de Debye, la chaleur spécifique C_v à basse température est proportionnelle à T^3 et elle tend vers la limite de Dulong-Petit à haute température. Comme nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale, les résultats sont alors purement prédictifs. Toutes ces approches obéissent, à hautes températures, à la loi de Dulong-Petit. Les valeurs de saturation de la chaleur spécifique C_v sont très proches de la valeur théorique qui est d'à peu près $\approx 3Nk_B$. Les effets anharmoniques qui ont une faible contribution sont à l'origine du faible écart observé.

Quand on augmente la température d'un cristal, on déclenche l'excitation des modes de phonons de faible énergie, ce qui explique et est à l'origine du mécanisme de variation en température de la chaleur spécifique. L'excitation des modes énergétiques va de plus en plus avec l'augmentation graduelle de la température. Les modes d'énergie maximale, correspondant à une longueur d'onde minimale λ_{min} dans le cristal ne sont excités que lorsqu'on atteint une température suffisante ; cette longueur d'onde minimale représente le double de la distance interatomique. La température de Debye θ_D est reliée à cette longueur d'onde ou à la fréquence correspondante

ν_m (fréquence de coupure) à travers la relation $\theta_D = h\nu_m / k_B$; d'où l'importance de cette grandeur qui représente alors la température à partir de laquelle, on ne peut pas exciter des modes de plus haute énergie. Ainsi, à basses températures, l'énergie moyenne des phonons ε augmente en T et la densité des phonons N croît en T^3 . A hautes températures, il n'est plus possible d'accroître l'énergie des phonons, celle-ci reste constante et égale au produit $k_B \times \theta_D$. Seul le nombre de phonons augmente proportionnellement à T et la chaleur spécifique C_v reste constante.

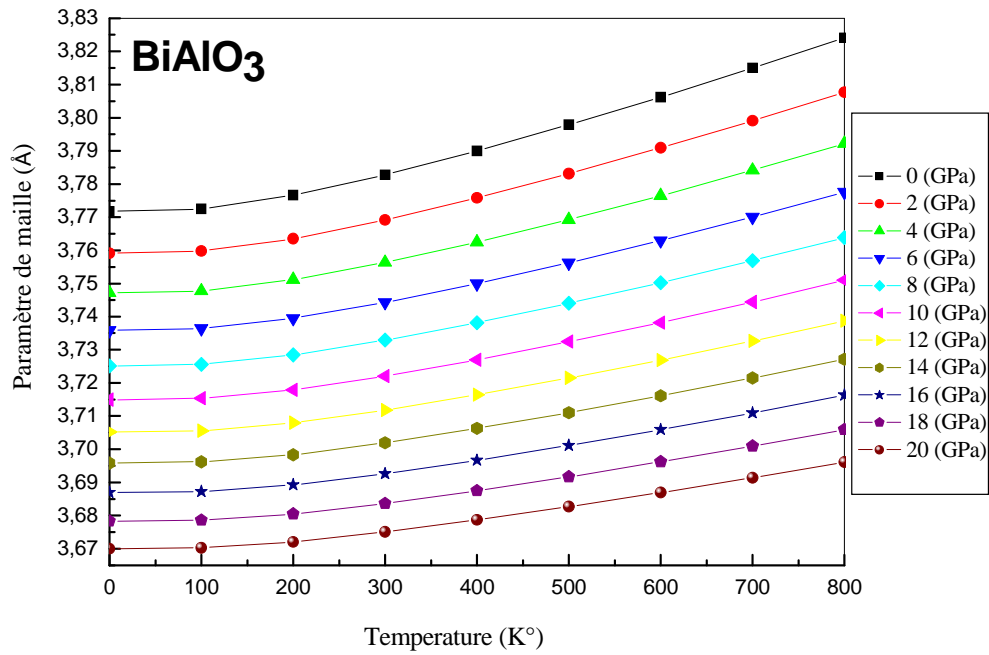


Figure (III.46) : la variation du paramètre de maille en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé BiAlO₃.

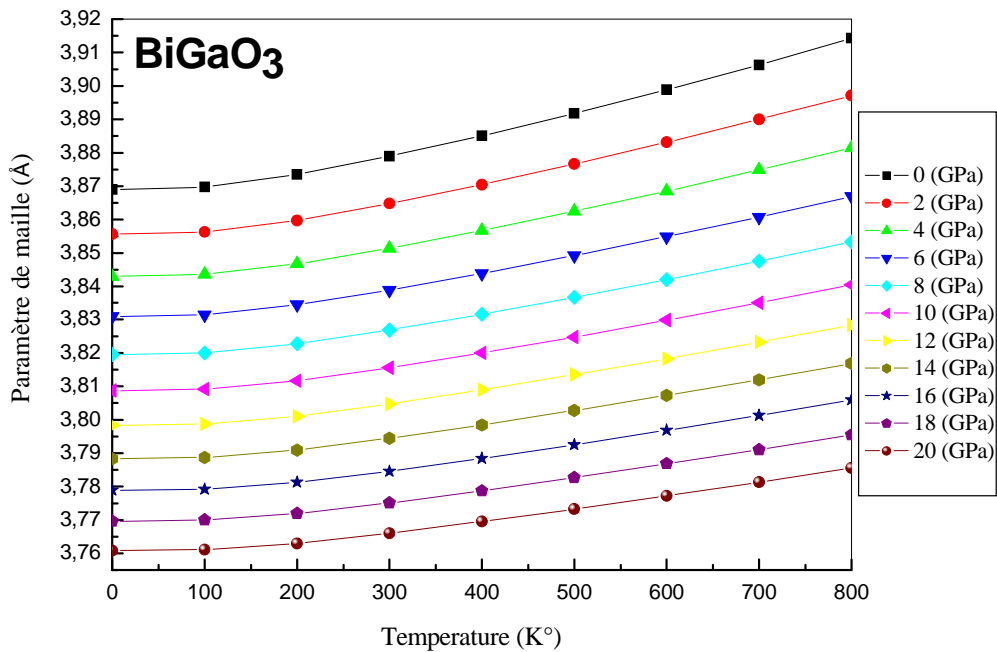


Figure (III.47) : la variation du paramètre de maille en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé BiGaO₃.

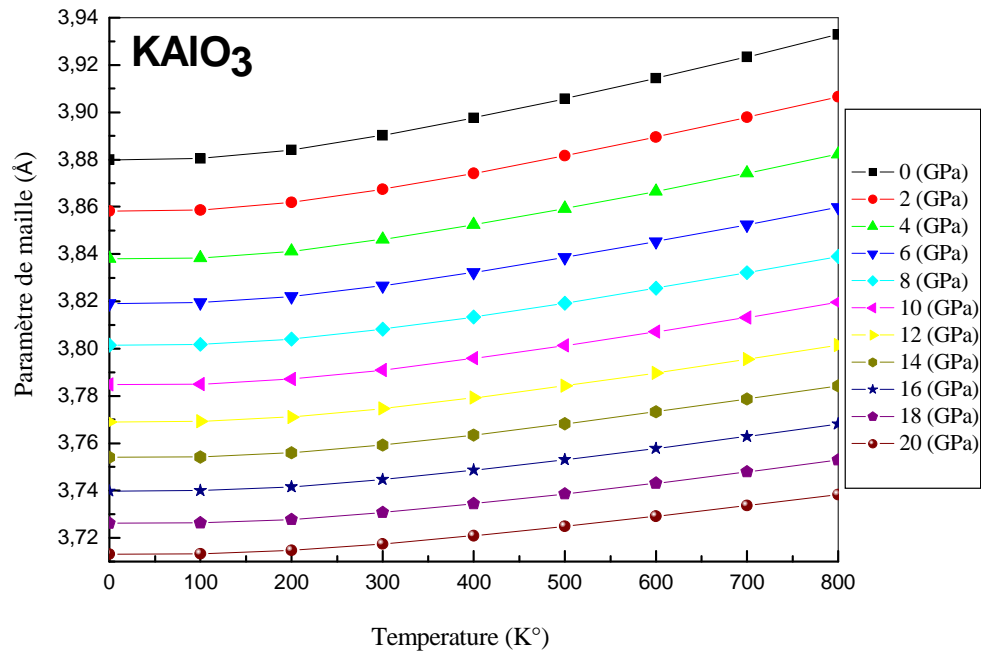


Figure (III.48) : la variation du paramètre de maille en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé KAlO₃.

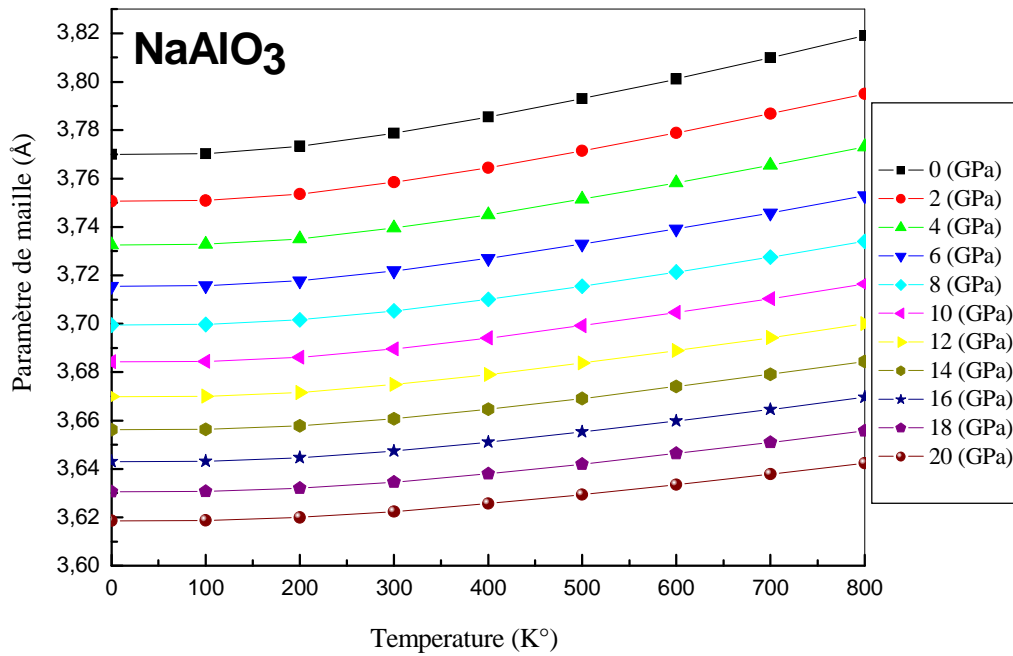


Figure (III.49) : la variation du paramètre de maille en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé NaAlO₃.

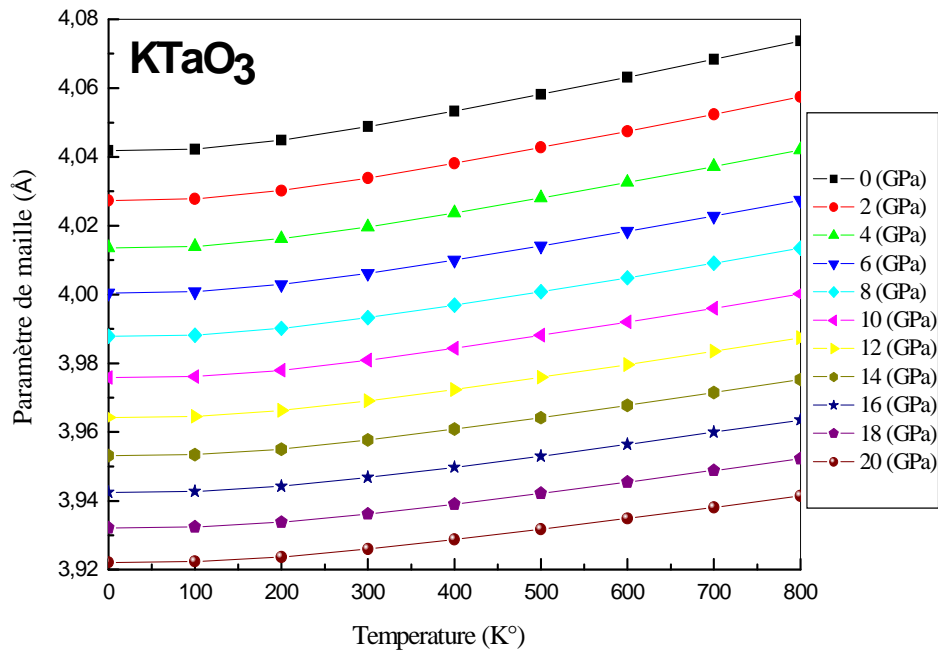


Figure (III.50) : la variation du paramètre de maille en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé KTaO₃.

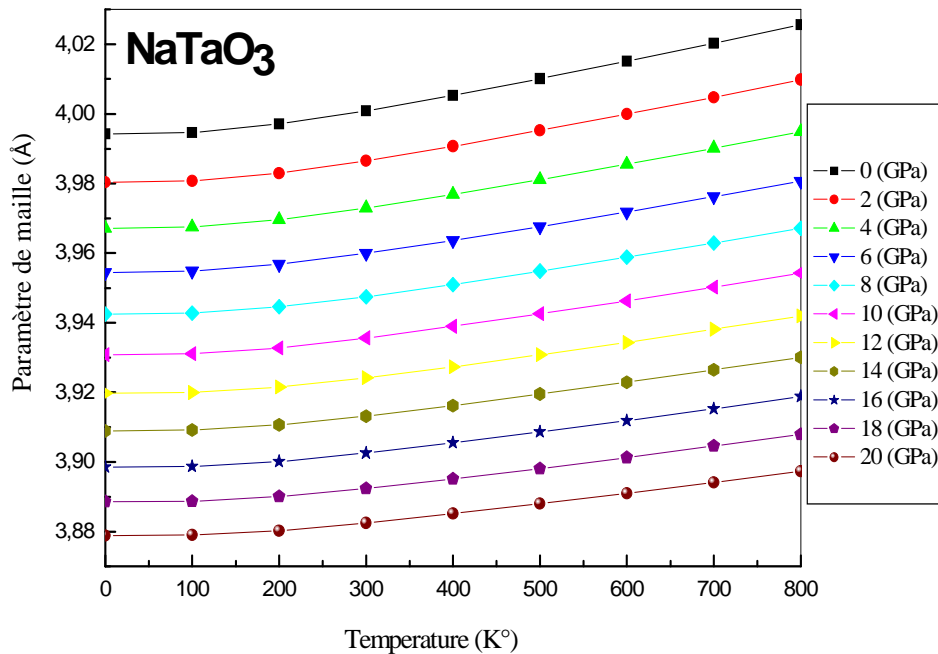


Figure (III.51) : la variation du paramètre de maille en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé NaTaO₃.

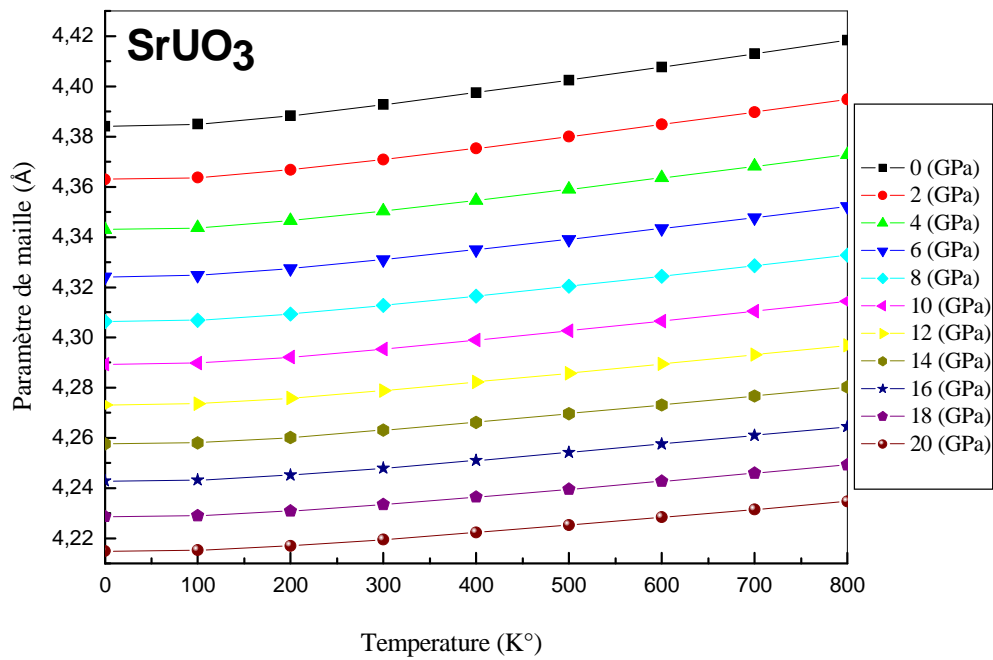


Figure (III.52) : la variation du paramètre de maille en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé SrUO₃.

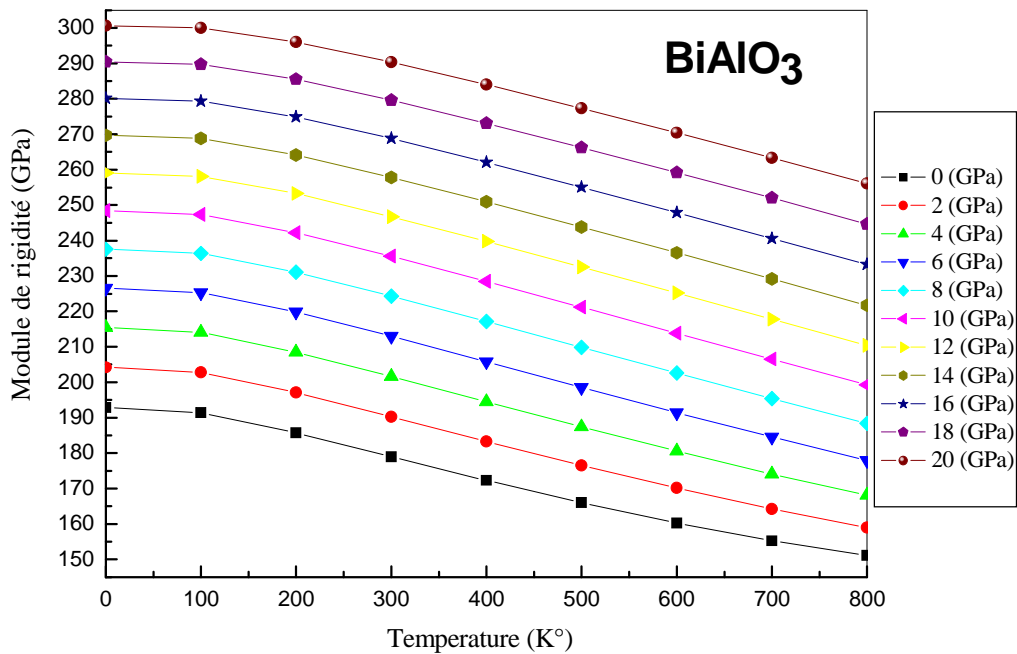


Figure (III.53) : la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé BiAlO₃.

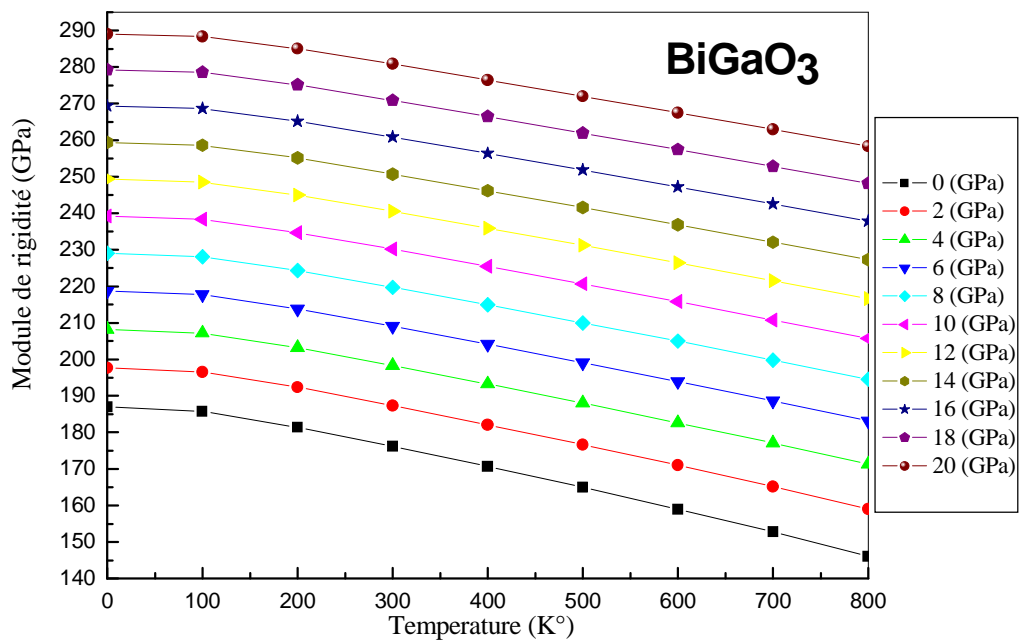


Figure (III.54) : la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé BiGaO₃.

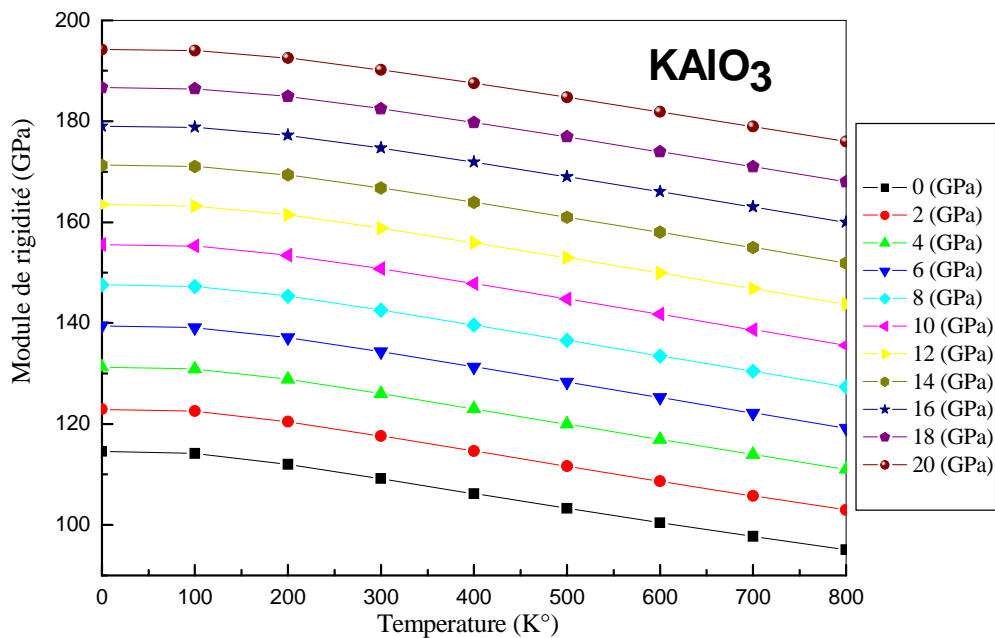


Figure (III.55) : la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé KAlO₃.

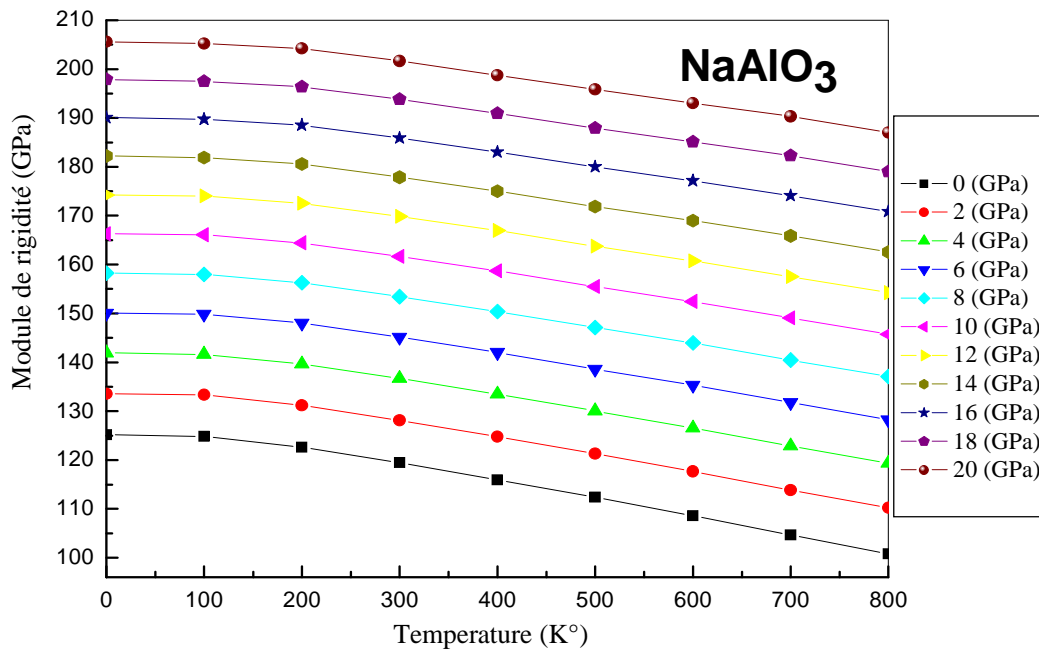


Figure (III.56) : la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé NaAlO₃.

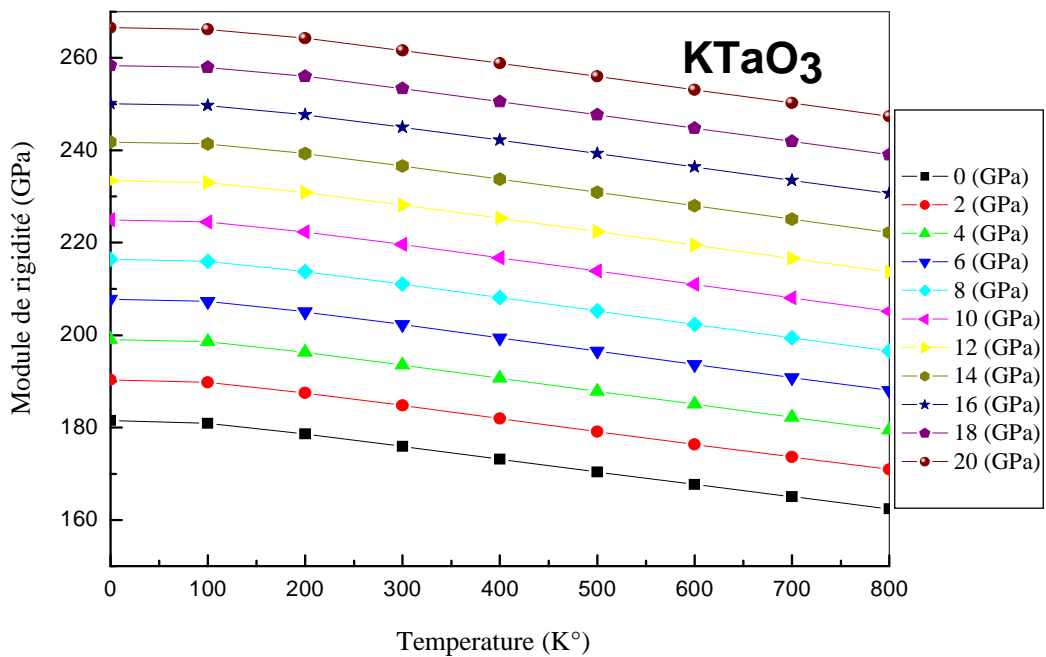


Figure (III.57) : la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé KTaO₃.

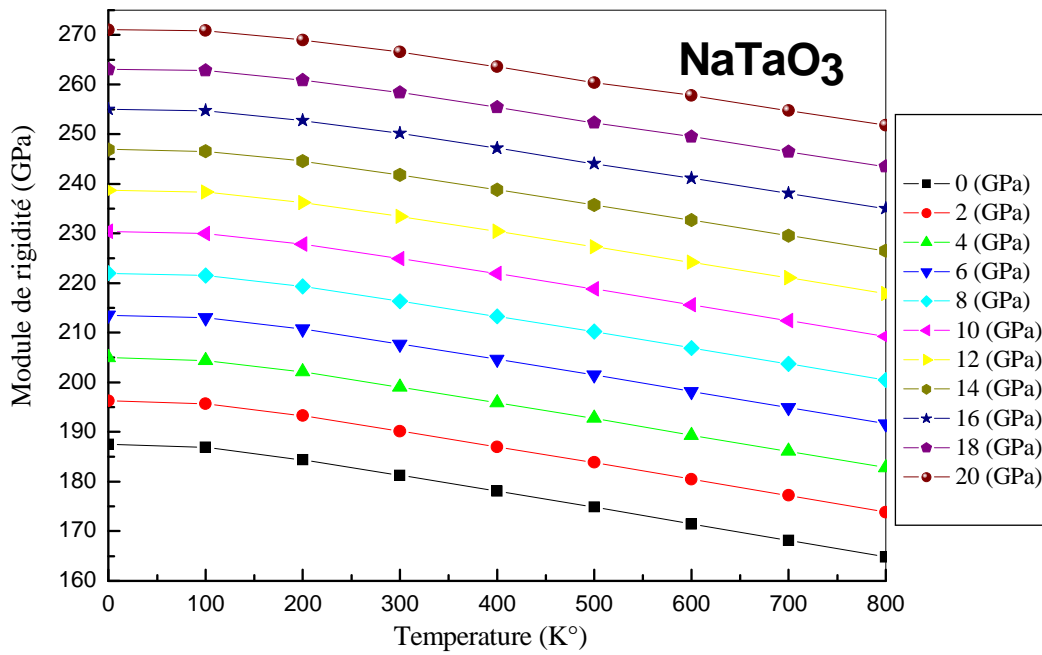


Figure (III.58) : la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé NaTaO₃.

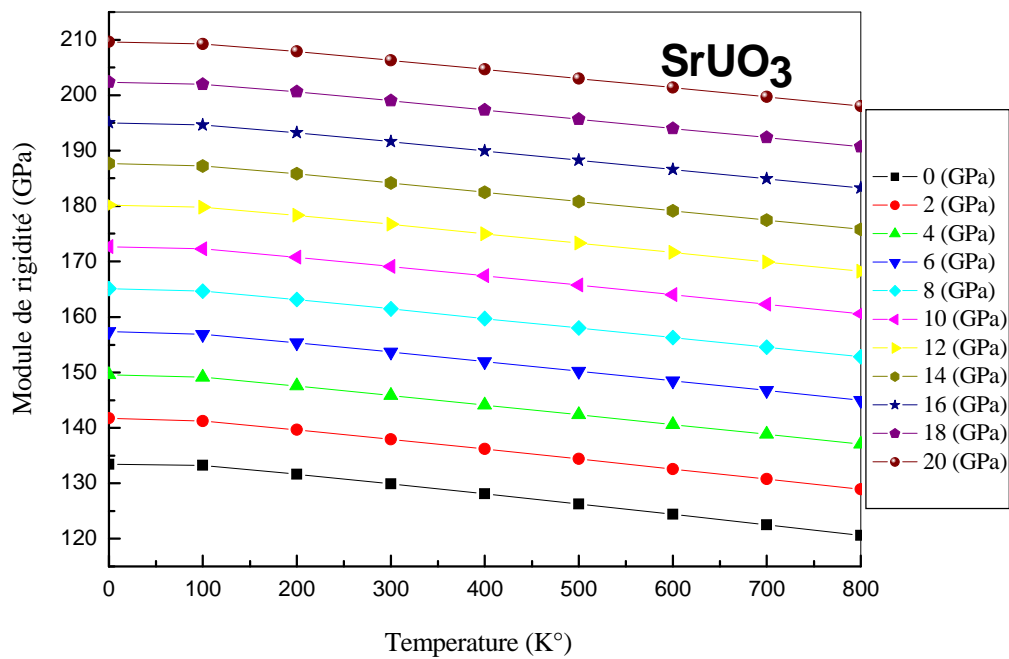


Figure (III.59) : la variation du module de rigidité en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé SrUO₃.

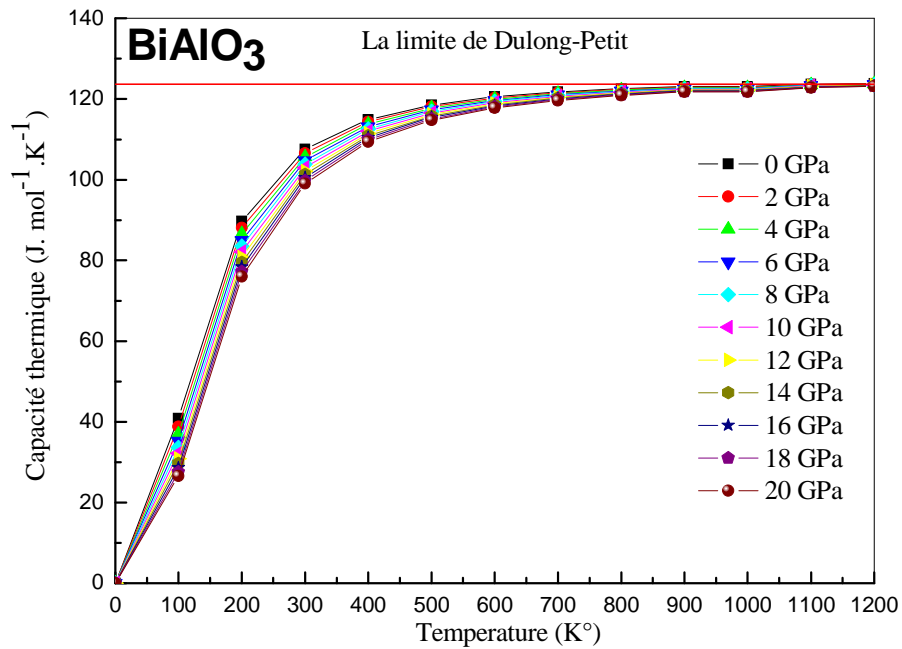


Figure (III.60) : la variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé BiAlO_3 .

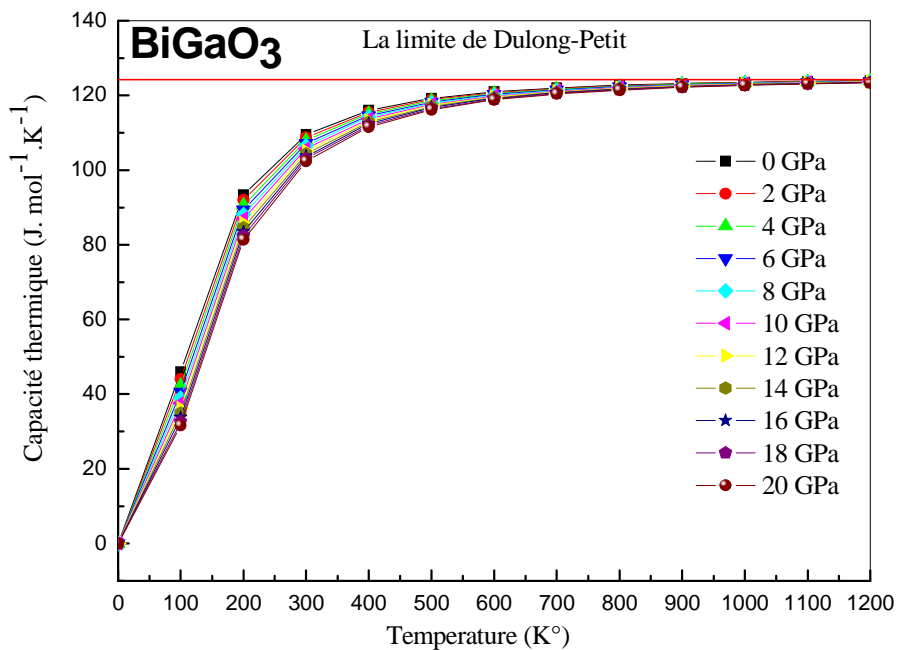


Figure (III.61) : la variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé BiGaO_3 .

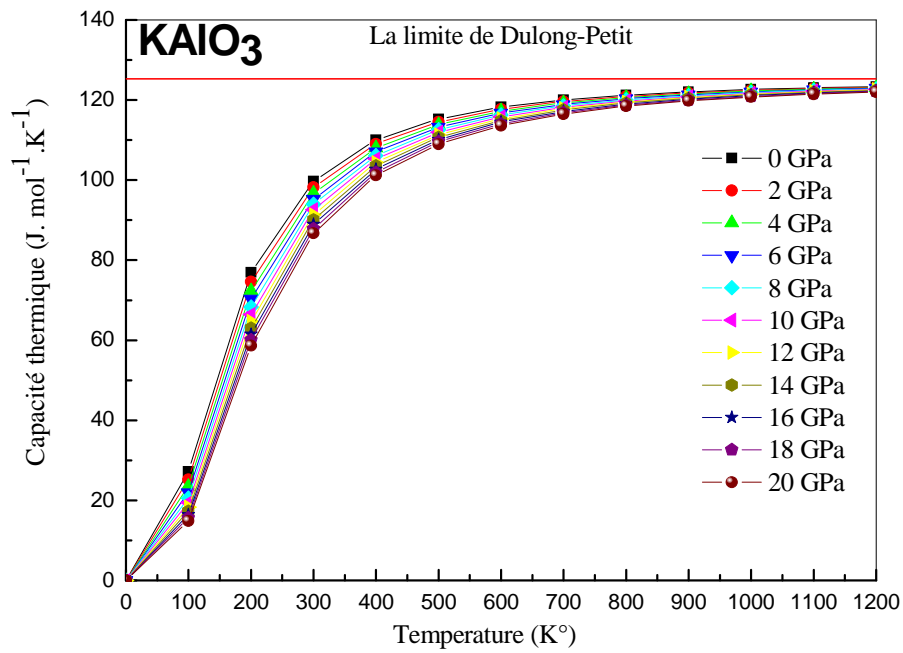


Figure (III.62) : la variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé KAlO_3 .

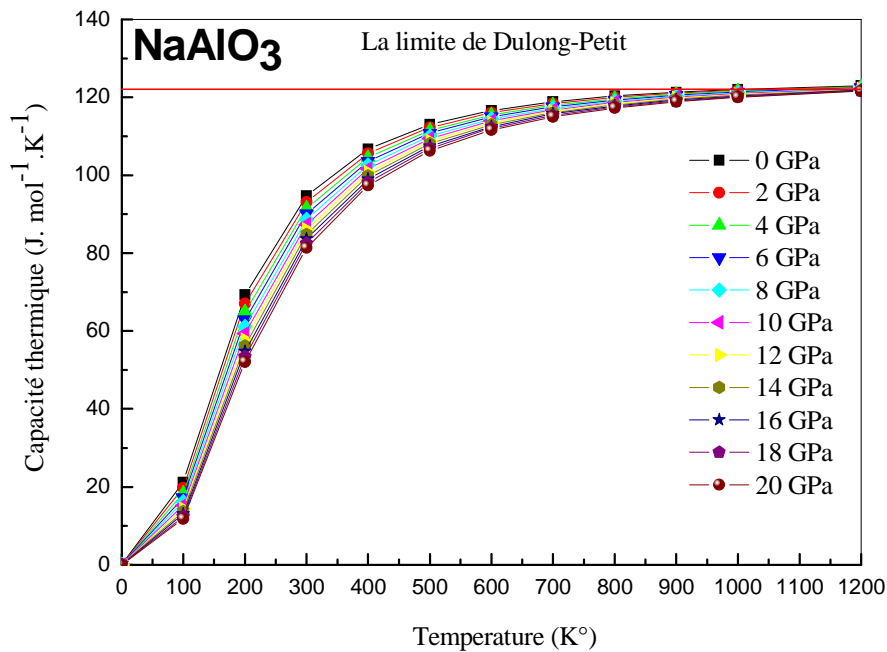


Figure (III.63) : la variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé NaAlO_3 .

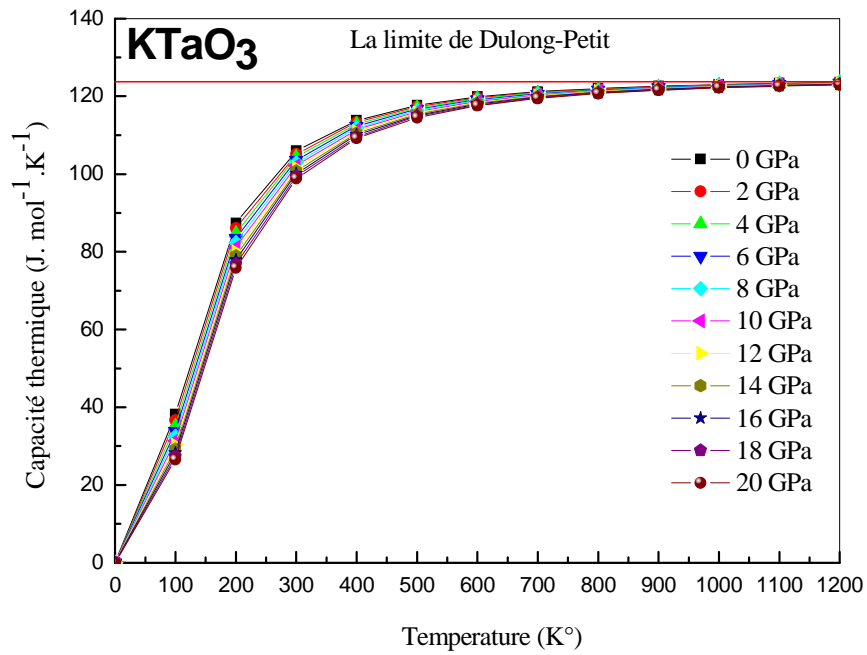


Figure (III.64) : la variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé $KTaO_3$.

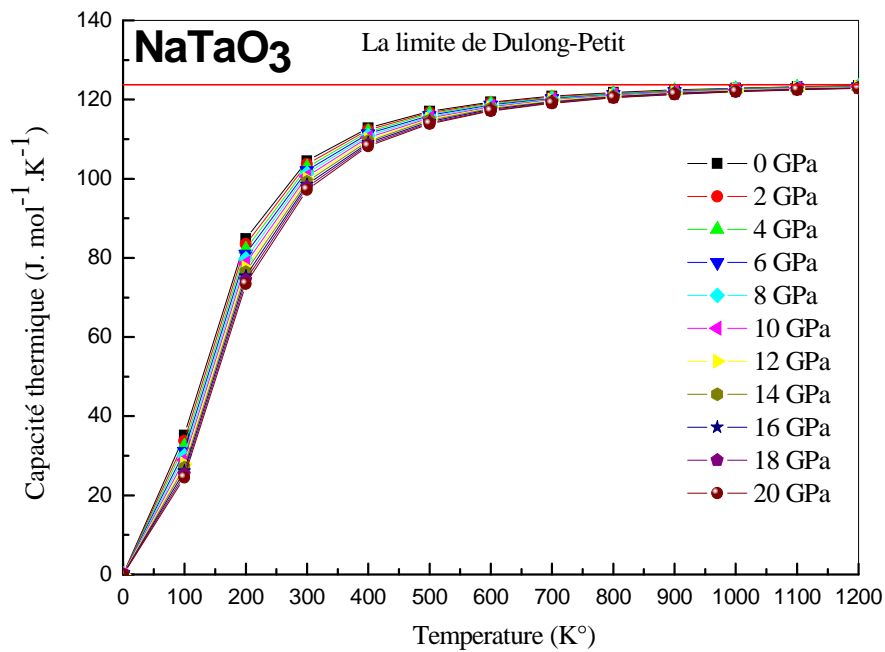


Figure (III.65) : la variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé $NaTaO_3$.

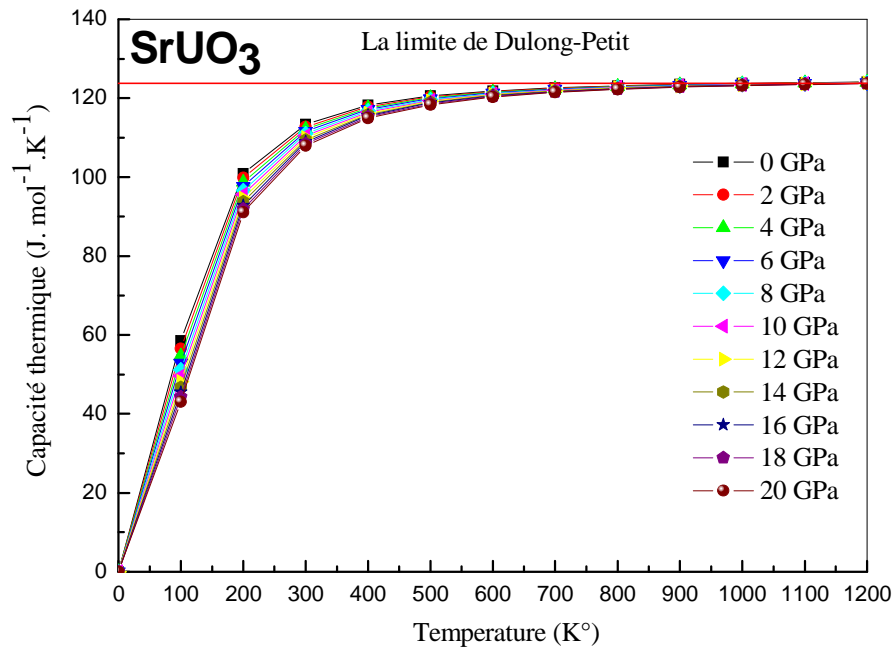


Figure (III.66) : la variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température et la pression hydrostatique du composé SrUO_3 .

Références:

- [1] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [2] F. D. Murnaghan, *Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, (1994) 5390.
- [3] G. I. Csonka, J. P. Perdew et al . *Phys. Rev. B* 79 (2009) 155107.
- [4] J. Kaczkowski_ and A. Jezierski, *ACTA PHYSICA POLONICA* Vol. 124 (2013) No. 5.
- [5] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245209.
- [6] S. Cabuk, H. Akkus, A.M. Mamedov, *Phys. B* 394 (2007) 81–85.
- [7] R. Comes, G. Shirane, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 1886.
- [8] Suleyman Cabuk, *Phys. Status Solidi B* 247 (1) (2010) 93–97.
- [9] B.J. Kennedy, A.K. Prodjosantoso, C.J. Howard, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 6319.
- [10] E. Ece Eyi, Suleyman Cabuk, *Philos. Mag.* 90 (21) (2010) 2965–2976.
- [11] Na Zhao, Yue-Hua Wang, Qing-Xi Wang, Wen-Jing Hu, *J. Solid State Chem.* 194 (2012) 37–42.
- [12] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1617.
- [13] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem.Solids* 67 (2006) 1531.
- [14] M.J.Mehl, *Phys. Rev.B* 47, (1993), 2493.
- [15] M.J.Mehl, J.E.Osburn, D.A.Papaconstantopoulus and B.M.Klein, *Phys. Rev. B* 41, (1990) 10311.
- [16] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 41(1990) 10311–10323.
- [17] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics, 7th edition”, (John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 1996).
- [18] G.J.Ackland, *Rep.Prog.Phys.* 64 (2001) 483.
- [19] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 3rd English ed. (PergamonPress, Oxford, 1986; Nauka, Moscow, 1987).
- [20] E. Schreibe, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York (1973).
- [21] O. L Anderson , *J. Phys. Chem. Solids* 24, (1963) 909.

- [22] S. F. Pugh, *Philos.* **45**, (1954) 823.
- [23] A. Bouhemadou et al. *Physica B* 404 (2009) 3534–3538.
- [24] Y. Shiozaki, E. Nakamura, T. Mitsui (Eds.), *Ferroelectrics and Related Substances*.
Landolt–Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and
Technology, vol. 36: Oxides, Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [25] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401(1)–226401(4).
- [26] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57
(1998) 1505.
- [27] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [28] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9
(1997)767.
- [29] U. Hiromoto, T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 38 (1975) 183.
- [30] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4285.
- [31] J.W. Liu et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2269.
- [32] J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, Z.G. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2269–2272.
- [33] Karoliina Oksanen Screened hybrid functional study of SrTiO₃ and KTaO₃ perovskites.
Faculty of Information and Natural Sciences. Bachelor's thesis. Espoo 7.9.2010.
- [34] Pushkar Kanhere, Jawad Nisar, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22767–22773.
- [35] K. Kuepper et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 8213.
- [36] L. Pauling, 'The Nature of Chemical Bond', Ithaca, New York : Cornell Univ. Press.,
(1960).
- [37] U. Schwarz, D. Olguin, A. Cantarero, M. Hanfland, K. Syassen, *Phys. Stat. Sol. (b)*
244(1), (2007) 244–255.
- [38] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [39] H. Ehrenreich, H.R. Philips, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [40] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [41] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [42] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic press, New York, 1972.
- [43] M. A. Blanco, Martin Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio and R. Franco, *J. Molec.
Struct. Theochem.* 368, (1996) 245.
- [44] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco and A. Martin Pendàs, *Phys. Rev. B*
66, (2002) 144112.
- [45] M. A. Blanco, Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, (2004) 57.

-
- [46] E.Francisco, JK.M.Recio,M.A.Blanco and A.Martin Pendás ,J.Phys.Chem. 102 , (1998) 1595.
- [47] E.Francisco, M. A. Blanco and G.Sanjurjo,Phys.Rev. B 63, (2001) 094107.
- [48] J.P.Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Oxford: Cambridge University press, 39 (2000)
- [49] R.Hill,Proc.Phys. Soc. Lond. A 65, (1952) 349.

CONCUSION

Le but de cette thèse est dédié à l'étude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques des matériaux pérovskites (Sr, Bi, K, Na) XO_3 . Notre objectif est de faire une analyse complémentaire et plus comparative montrant des exemples pratiques de fonctionnement. Pour atteindre ces objectifs, nous avons utilisé la méthode de premier principe (FP-(L)APW+lo) en adjoignant plusieurs fonctionnelles récentes pour l'évaluation du potentiel d'échange et de corrélation : GGA-PBE et GGA-PBEsol sont utilisées pour la partie structurale ; GGA-WC, GGA-PBEsol, GGA-EV et TB-mbj sont utilisées pour la partie électronique. Nous nous concentrons principalement sur les résultats qui pourront faire leurs preuves pour être efficaces dans le futur, mais qui seront aussi innovateurs pour les besoins de la technologie de plus en plus défiante. A cet effet, on peut résumer les conclusions les plus pertinentes en ce qui suit :

1. Les propriétés structurales :

Dans notre étude, la valeur de la constante de réseau d'équilibre est surestimée par rapport aux valeurs expérimentales disponibles. Comme il y'a un manque accru de données expérimentales pour les composés ($KAlO_3$, $BiAlO_3$, $BiGaO_3$ et $SrUO_3$), on espère que les prochains travaux confirmeront nos résultats. Il faut noter aussi que GGA-PBEsol et GGA-WC réduisent considérablement cette surestimation, ce qui est apparent dans nos résultats et confirme les tests effectués dans d'autres travaux. Les valeurs du module de rigidité des matériaux étudiés sont plus dispersées relativement aux valeurs du paramètre de réseau d'équilibre, alors que celles de la dérivée du module de rigidité B_0' sont presque similaires.

2. Propriétés élastiques et mécaniques :

Dans la partie de cette section :

- On affirme qu'il n'existe aucune valeur expérimentale pour les modules d'élasticité sauf pour les composés $BiAlO_3$ et $KTaO_3$.
- Les résultats obtenus des constantes élastiques sont en parfait accord avec les valeurs d'autres travaux théoriques et expérimentaux. Ces derniers sont très proches des valeurs obtenues par la fonctionnelle PBEsol.
- Les résultats obtenus, pour le reste des composés, sont très similaires entre eux.
- D'autres grandeurs mécaniques notamment le module de cisaillement, l'anisotropie, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont aussi prédits.

3. Propriétés électroniques :

Pour les structures de bandes d'énergie des Pérovskites (Bi, K, Na, Sr)XO₃, nous avons utilisé plusieurs fonctionnelles telles la GGA-WC, GGA-PBEsol, GGA-EV et TB-mBJ (potentiel modifié de Becke–Johnson). On note que les meilleurs résultats trouvés sont ceux calculés par la fonctionnelle TB-mBJ. Concernant les matériaux dont il y'a un manque de données dans la littérature scientifique sur les valeurs de gap, on a noté qu'une fois synthétisés, leurs gaps seraient très proches de ceux calculés dans ce travail par TB-mBJ. Les distributions de charge et le facteur d'ionicité indiquent que le caractère ionique est prédominant dans les liaisons pour nos composés.

4. Propriétés optique :

Dans cette section, les évolutions de la fonction diélectrique les plus complexe sont décrites, afin d'identifier les transitions optiques. Utilisant les différentes fonctionnelles, les constantes diélectriques optiques et les valeurs de l'indice de réfraction sont calculés à pression nulle.

5. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques ont aussi fait l'objet de cette étude. Nous avons étudié l'évolution des paramètres structuraux et la capacité calorifique à volume constant sous l'effet de la température des pérovskites (Bi, K, Na, Sr)XO₃.

Il reste beaucoup à faire pour les perspectives d'avenir, car il existe encore une grande variété de matériaux qui ne sont pas encore investis et dont on ne dispose d'aucune donnée précise quand à leurs propriétés physiques. Toutefois, nous espérons que cet humble travail a apporté un plus pour la communauté physicienne et a jeté un peu de lumière sur ces composés un peu méconnus.



Journal Of Alloys And Compounds

Certificate of publication for the article titled:

"First-principles prediction of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the cubic SrUO₃-Perovskite "

Authored by:

Belgacem Sahli

Published in:

Volume 635C, 2015, Pages 163-172



First-principles prediction of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the cubic SrUO₃-Perovskite



B. Sahli^{a,c}, H. Bouafia^{a,*}, B. Abidri^c, A. Abdellaoui^c, S. Hiadsi^b, A. Akriche^b, N. Benkhattou^c, D. Rached^c

^a Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, 14000, Algeria

^b Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, département de Génie Physique, BP1505 El m'naouar, Oran, Algeria

^c Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabés, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 January 2015

Accepted 15 February 2015

Available online 23 February 2015

Keywords:

Perovskites

DFT

FP-(L)APW + lo

GGA + U

Elastic constants

Thermodynamic properties

ABSTRACT

In this paper, we investigate bulk properties of the cubic SrUO₃-Perovskite in their nonmagnetic (NM), antiferromagnetic (AFM) and ferromagnetic (FM) states using all-electron self consistent Full Potential Augmented Plane Waves plus local orbital (FP-(L)APW + lo) method within PBEsol Generalized Gradient density approximations.

Our calculation allowed us to predict that the more stable magnetic state of the cubic SrUO₃-Perovskite is that of the ferromagnetic (FM). This work is the first prediction of elastic constants and their related parameters (Young modulus, shear modulus, Poisson ratio, Zener anisotropy and the Debye temperature) for this cubic compound using Mehl method. We have employed the GGA(PBEsol) and GGA(PBEsol) + U to investigate the electronic band structure, density of states and electronic charge density of SrUO₃-Perovskite. The electronic band structure calculations revealed that SrUO₃ exhibits metallic behavior. On the other hand the charge density plots for [110] direction indicates a strong ionic character along the Sr–O bond while the U–O bond has strong covalent character. Finally, we have analyzed the thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye model to complete the fundamental characterization of cubic SrUO₃-Perovskite.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskites-type oxides materials have attracted much attention because they have a wide range of interesting properties such as ferroelectricity [1–3], superconductivity [4], semiconductivity [5], piezoelectricity [6,7], catalytic activity [8], thermoelectricity [8,9], ferromagnetism, half-metallic transport and colossal magnetoresistance [10,11].

The most important ferroelectrics materials like BaTiO₃ and SrTiO₃ have been widely investigated by Samantaray et al. [1] using the first principles calculations. Due to their high dielectric constant and low leakage current, they are mainly used in microelectronic industries. On the other hand, the piezoelectric perovskites such as Pb (Zr, Ti) O₃ are widely used in many fields of applications especially medical ultrasound devices and naval sonar.

Using first-principles method, electronic and elastic properties were also examined in cubic perovskite. Since the discovery of the superconducting oxides, the idealized cubic SrRuO₃ is particularly

interesting; a study of this interest was carried out by Santi and Jarlborg [12] by means of LMTO within LSDA approximation. It is one of the rare ferromagnetic 4d materials.

Thermal stabilities of various alkaline earth uranates with the formal composition A₂U₃O₉ (A = Ca, Sr and Ba) were investigated using thermogravimetry and X-ray powder diffraction [13]. Until now, no study was carried out on strontium uranates (SrUO₃) material and in particular their physical properties such as structural, elastic and electronic. For the first time vaporization properties of SrUO₃ have been studied by means of Knudsen effusion mass spectroscopy over a range temperature by Huang et al. [14]. The values of standard enthalpy of formation were determined. It should be emphasized that a computer simulation study that was performed by Ball [15] shows that SrUO₃ adopts distorted GdFeO₃ perovskite phase. However, in this case our calculations were carried out on structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the regular perovskite SrUO₃ to predict the most stable magnetic state. In fact, the both structures may exist, namely the distorted phase and the cubic phase. Later on, Dash et al. [16] computed for the first time thermodynamic functions for Sr₃U₁₁O₃₆(s) and Sr₃U₂O₉(s); enthalpy increment values were reported.

* Corresponding author. Tel.: +213 778149030.

E-mail address: hamza.tssm@gmail.com (H. Bouafia).

The family of perovskite-type oxides ABO_3 generally crystallizes in the cubic structure with space group $Pm\bar{3}m$ (# 221). This structure contains one formula unit per cell. The A atoms occurs at (0, 0, 0) positions, the B atoms at (0.5, 0.5, 0.5) and the oxygen atoms at O_1 (0.5, 0, 0), O_2 (0, 0.5, 0) and O_3 (0, 0, 0.5). In Fig. 1 we show the ideal cubic perovskite structure for $SrUO_3$ compound.

2. Computational method

The calculation of structural, elastic and electronic properties of $SrUO_3$ material was carried out with a self-consistent scheme by solving the Kohn–Sham equations, using a non-relativist full potential linear augmented plane wave FP-(L)APW+lo method [17] in the framework of the density functional theory (DFT) [18] as implanted in the Wien2k computer package [19]. The exchange–correlation contribution was described within the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew–Burke–Ernzerhof revised and improved for solids (GGA–PBE sol) [20,21]. Basis functions, charge density and potential were expanded as combinations of spherical harmonic functions inside non overlapping Fourier series in the interstitial region. l expansion of non spherical potential and charge density in the muffin-tin spheres was performed up to $l_{max} = 10$ which is the maximum value for partial waves inside the atomic sphere. To achieve the convergence of energy, we expand the basis function up to $R_{MT} \cdot K_{MAX} = 8.5$ (R_{MT} denotes the smallest atomic sphere radius and K_{MAX} gives the magnitude of the largest K vector in the plane wave expansion), while the charge density was Fourier expanded up to $G_{max} = 12$. The number of k-points, the irreducible wedge of the Brillouin zone (BZ) [22], which ensure the convergence, are 3000 k-points for FM, AFM and 1500 k-points for the NM phases. The muffin-tin radii of the cubic $SrUO_3$ -Perovskite are taken to be 2.5, 2.3 and 1.7 atomic units (a.u.) for Sr, U and O respectively. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-4} Ry.

On the other hand, the thermodynamic properties have been investigated by means of the quasi-harmonic Debye model [44].

This paper is organized as follows: in Section 2 we give a short description of the computational approach used in this study. Results of the present calculations as well as discussions are given in Section 3. Finally a brief conclusion is presented in the last.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

We analyze the cubic $SrUO_3$ in perovskite structure to predict the more stable magnetic state. Therefore, to find out which type magnetic ordering is the more stable structure, the calculations were carried out in three states of non-magnetic (NM), Ferromagnetic (FM) and anti-Ferromagnetic (AFM). There is no available lattice constant for $SrUO_3$ -Perovskite, consequently, the lattice constants are optimized by minimizing the total energy for various volumes around the equilibrium cell volume. The plots of

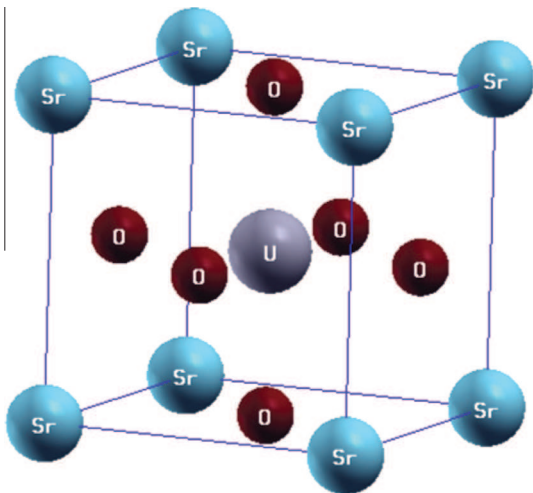


Fig. 1. The cubic $SrUO_3$ -Perovskite structure.

calculated total energy versus reduced volume for each state using GGA-PBEsol [23] approximation are given in Fig. 2. Indeed, we have applied successfully this method in previous studies [24]. According to the energy–volume curves of system; it is obvious that the $SrUO_3$ compound has the most stable state with the ferromagnetic order (FM) as shown in Fig. 2. The evolution of total energy as function cell volume was fitted to Murnaghan [25] equation of state to determine the ground-state properties such as equilibrium lattice constant a_0 , cohesive energy, bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' , which are gathered in Table 1.

However, although these compounds exhibit interesting physical properties, they remain investigated much less, mainly due to experimental difficulties while handling transuranium materials. Therefore, up to now there are no studies on structural properties of these compounds. There are no available experimental and theoretical data to compare our obtained results. Future measurements will testify all the calculated results.

3.2. Elastic properties

The information about capacity of materials deformation under applied external forces is described generally by elastic properties. Therefore, the stability, stiffness and structural phase of materials changes. Indeed the elastic constants C_{ij} play an important role in providing valuable information about structural stability. Also they provide information in the binding characteristic between adjacent atomic planes, and anisotropic character of binding.

The elastic constants C_{ij} of solids provide important information on their mechanical properties. Many experimental techniques are used to measure the elastic constants, such as Brillouin scattering, ultrasonic wave propagation and neutron scattering. Generally, it is well know that it is difficult to prepare a perfect single-crystal for many solids, which are necessary to measure the constants C_{ij} , therefore theoretical calculation of these parameters became necessary.

For a cubic crystal, there are three independents second-order elastic constants, namely C_{11} , C_{12} , and C_{44} . In order to calculate C_{ij} of $SrUO_3$ in the three magnetic states (N.M, AFM and F.M), we have used Mehl method [26].

We have first calculated the shear modulus $C_{11}-C_{12}$, from the volume-conserving using orthorhombic strain tensor as follow:

$$\begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (1)$$

By applying this strain, the total energy changes from its unstrained value to:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (2)$$

The bulk modulus is:

$$B_0 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3)$$

Similarly, to calculate C_{44} , we have applied monoclinic strain tensor as expressed:

$$\begin{bmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (4)$$

Whereas, the total energy changes to:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^4) \quad (5)$$

We have considered only small lattice distortions (δ) in order to remain within the elastic domain of the crystal.

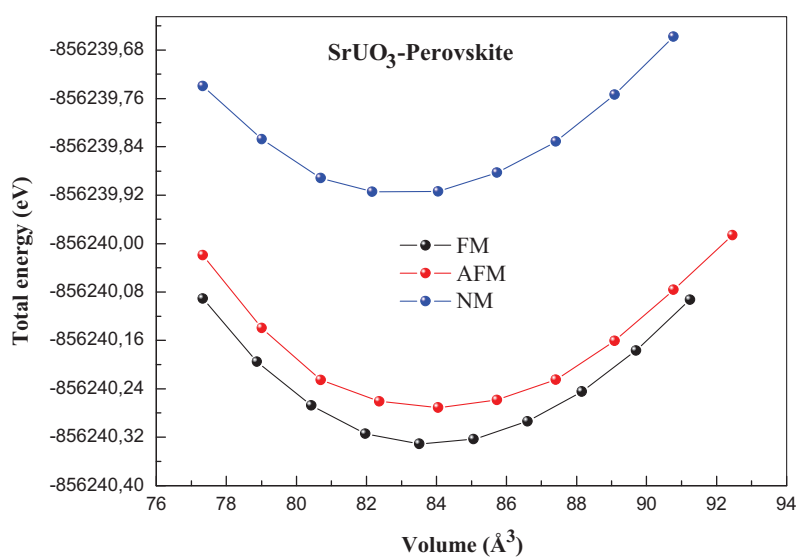


Fig. 2. Total energy versus volume curve for nonmagnetic (NM), antiferromagnetic (AFM) and ferromagnetic (FM) states of SrUO₃-Perovskite.

Table 1

Lattice constant, bulk modulus, its pressure derivative and cohesive energy of the cubic SrUO₃-Perovskite in different magnetic state.

Magnetic state	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_{coh} (eV/cell)
<i>SrUO₃-Perovskite</i>				
NM	4.363	131.56	3.23	-33.97
AFM	4.378	131.78	5.82	-34.33
FM	4.376	133.43	3.95	-34.38

The variation of total energy with orthorhombic and monoclinic of strain tensors as function of squared strain is illustrated in Fig. 3a–c for each magnetic state. We summarized in Table 2 the calculated elastic constants. It is noticed that in the cubic crystal, the values of elastic quantities C_{11} , C_{12} and C_{44} validates the conditions of mechanical stability [27]: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$.

One can remark that the unidirectional elastic constant C_{11} , which is related to the unidirectional compression along the principal crystallographic directions, is about three times higher than C_{44} , indicating that this compounds presents weaker resistance to pure shear deformation compared to resistance to unidirectional compression.

However, it is obvious to observe that the elastic constants values are very close for the three magnetic states (NM, AFM and FM), indicating that the magnetic order does not affect strongly the elastic properties of materials.

Unluckily, we are not able to compare our calculated C_{ij} due to the lack of experimental and theoretical data. Our results will be useful for comparing the elastic constants of SrUO₃ compound and also for future scientific research.

Apart from elastic constants, we have calculated the Zener anisotropy factor which is equal to $\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$, this parameter is an indicator of the degree of elastic anisotropy owned by the crystal. For a completely isotropic material, A is equal to the unity, while any value smaller or larger than unity indicates anisotropic characteristic.

In addition, we have also calculated others important mechanical quantities such as the shear modulus G , Young modulus E and Poisson's ratio γ which are habitually measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. They are calculated in terms of the computed elastic constants, these quantities are related to the bulk modulus B and the shear modulus G by the following relations [28–30]:

$$\gamma = \frac{3B - E}{6B} \quad (6)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (7)$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (8)$$

The calculated anisotropy parameter values are found to be A of 0.9923, 1.0198 and 1.0024 for nonmagnetic (NM), antiferromagnetic (AFM) and ferromagnetic (FM) states respectively. These values are approximately equals to 1, therefore the compounds show tendency to be entirely isotropic materials.

The calculated values of the Zener anisotropy factor A , the shear modulus G , Young modulus E , Poisson's ratio γ and the B/G ratio in the magnetic states are listed in Table 3.

On the other hand, we are also interested to make out the ductile or brittle nature of SrUO₃. Indeed, there are two factors which allows us to make the difference: Cauchy pressure ($C_{12} - C_{44}$) and the ratio B/G proposed by Pugh [31]. If the Cauchy's pressure is positive the given material is expected to be ductile, while if ($C_{12} - C_{44}$) is negative, the material is considered to be brittle nature [32]. In the present work the calculated Cauchy pressure is negative, which indicates clearly the brittle nature of SrUO₃. Referring to Pugh's index, Pugh [31] has introduced this ratio of polycrystalline phases as prediction of the brittleness and ductile behavior of materials. The critical value which separates ductile and brittle materials is around 1.75. The material behaves in a ductile manner if $B/G > 1.75$; otherwise the material adopt brittle behavior if $B/G < 1.75$. Here the calculated B/G ratio is smaller than the critical value which reflects the brittle nature of this compound.

The Poisson's ratio γ value provides the information about the characteristics of the bonding forces. The limit values of this parameter are 0.25 and 0.5 which are the lower and upper limit respectively for the central forces in solids [33,32]. The ratio is depending on the nature of bonding and it varies in different materials. As for covalent materials, the value of γ is small, typically $\gamma = 0.1$; the typical value of γ is 0.25 for ionic materials; for metallic materials γ is typically 0.33 [33]. The reported value of Poisson ratio in Table 3 is closer to 0.214 suggesting a high ionic behavior in inter-atomic bonding for SrUO₃.

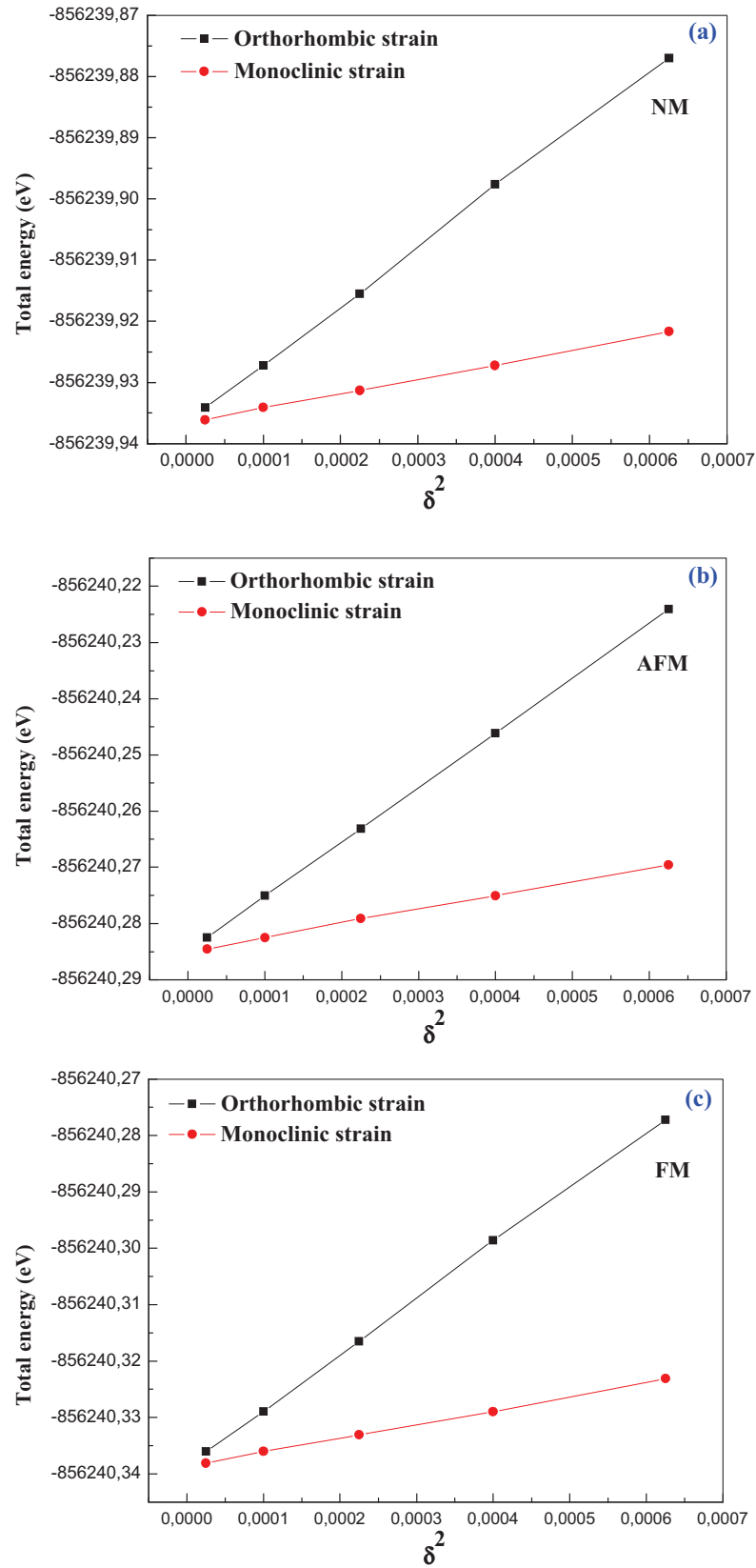


Fig. 3. Total energy as a function of squared strain of nonmagnetic (NM) (a), antiferromagnetic (AFM) (b) and ferromagnetic (FM) (c) states for SrUO₃-Perovskite.

Elastic constants give us an opportunity to determine the Debye temperature θ_D which is an important fundamental parameter closely related to many physical properties. One of the

standard methods to calculate the Debye temperature is from the elastic constants data using the following classical relations [34]:

Table 2

Calculated elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} (in GPa) for the cubic SrUO₃-Perovskite in three magnetic states.

Magnetic state	C_{11}	C_{12}	C_{44}
SrUO ₃ -Perovskite			
NM	254.71	69.97	91.65
AFM	255.45	69.94	94.59
FM	258.91	70.68	94.34

Table 3

The calculated values of the Zener anisotropic factor A , the shear modulus G , Young modulus E , Poisson's ratio γ and the B/G ratio of SrUO₃-Perovskite in different magnetic states.

SrUO ₃	A	G (GPa)	E (GPa)	γ	B/G
NM	0.9923	91.94	223.71	0.216	1.43
AFM	1.0198	93.85	227.55	0.212	1.40
FM	1.0024	94.25	228.87	0.214	1.42

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (9)$$

where V_m is the average wave velocity, h is Planck's constant, k is Boltzmann's constant, N_a is Avogadro's number, n is the number of atoms per formula unit, M is the molecular mass per formula unit, $\rho = M/V$ is the density, and V_m is obtained from [35]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

where V_l and V_t are respectively the longitudinal and transverse elastic wave velocities, which are obtained from Navier's equations [28]:

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

and

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (12)$$

The average velocities of the elastic wave (longitudinal mode and transverse mode) and the Debye temperature for the cubic perovskite SrUO₃ are calculated and given in Table 4.

We have estimated all quantities V_l , V_t , V_m and θ_D which are also listed in the same Table 4. One can see that V_l is approximately two times higher than V_t and the average sound velocity V_m is inversely proportional to the density. The Debye temperature is temperature which characterizes the behavior of thermal capacity of solid. This is a temperature above which the solid behaves in a conventional manner. In other word, all atoms start vibrating gradually and thermal vibrations become more important than quantum effects. As show in Table 4, the calculated Debye temperature θ_D is roughly the same value for different magnetic states. The Debye temperature remains unchanged as long as the crystallographic structure does not change.

Table 4

Longitudinal, transverse, average sound velocities and Debye temperature for SrUO₃-compound.

SrUO ₃	V_l (m s ⁻¹)	V_t (m s ⁻¹)	V_m (m s ⁻¹)	θ_D (K)
NM	5832.63	3508.16	3879.94	452.60
AFM	5894.07	3562.42	3938.07	457.84
FM	5916.36	3568.35	3945.45	458.83

To our regret, for SRUO₃ compound, there are no available experimental or theoretical data in literature which allows us to compare our results for elastic constants and their related properties. Therefore, our obtained results can serve as prediction of future investigations.

3.3. Electronic properties

For the systems where the f-electrons are well localized, the GGA method is insufficient to describe these highly correlated systems, in particular their electronic properties. Therefore, the GGA + U approach [36–38] is recommended to describe properly such systems.

We have employed the GGA(PBEsol) and GGA(PBEsol) + U to investigate the electronic band structure of SrUO₃-Perovskite along high-symmetry directions in the Brillouin zone (BZ) and the total densities of states (TDOS) as shown in Fig. 4, where symmetry points $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(1, 0, 0)$, $M(1, 1, 0)$ and $R(1, 1, 1)$ are indicated in units of π/a along with the symmetry axes: $\Delta(x, 0, 0)$, $Z(1, x, 0)$, $\Sigma(x, x, 0)$ and $\Lambda(x, x, x)$, x being in the range $0 < x < 1$.

We can see clearly that the Fermi level crosses energy band indicating the metallic behavior of SrUO₃ in both channel electrons.

The total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) of the cubic SrUO₃ calculated using GGA (PBEsol) and GGA (PBEsol) + U are shown in Figs. 5 and 6 respectively, which are mainly divided into three parts.

The bands with the lowest energy (between ~ -19 and -16 eV of GGA-PBEsol and ~ -19 eV -15 eV of GGA-PBEsol + U) are mainly the contribution of $O-s$ and $U-p$. The valence bands lying between -7.69 eV and -3.54 eV for the DOS calculated with GGA-PBEsol and between -8.03 eV and -3.88 eV for the DOS calculated with GGA-PBEsol + U are mainly due to $O-p$ hybridized with $U-f$. In this region we have also low contributions of $U-d$, $U-p$ and $Sr-d$ states. Finally, the conduction bands are mainly the contribution of $U-f$, $U-d$ states and $Sr-d$ with a small contribution of $O-p$, $p-s$ and $Sr-s$ states.

We notice that the bursting of f states caused by Hubbard correction does not affect the Fermi level, which still remains in the conduction band. This allows us to say that this material is a metal. After introduction of this correction, a decrease in the value of the gap is observed between the conduction band and the valence and an increase in the contribution of f state in the valence band. This is due to the bursting of these states if we take into account the high correlation with the term of Hubbard. The calculated total and partial magnetic moments (μ) for the cubic SrUO₃-Perovskite using GGA (PBEsol) and GGA(PBEsol) + U are grouped in Table 5. For both methods, the magnetic moment is mainly located on U-atoms.

Through the charge density plot for [110] direction in Fig. 7, we can clearly see the existence of dominant metallic character for the bonds between the atoms of the compounds. The shape of the contours (charge distribution) for this direction also indicates the existence of a strong ionic character which can be seen along the Sr–O bond while the U–O bond seems to be a covalent character. Thus, we have a mixture of dominant metallic and ionic bonds and a weak covalent character for this compound. To confirm quantitatively the nature of the chemical bonding between the atoms of this compound, we have performed a topological analysis on the electron densities within Bader's quantum theory of atoms in molecules (QTAM) [39,40]. This theory allows us to describe the type of the chemical bonding into a compound by calculating the degree of ionicity (α) defined as [41–43]:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{O_D(\Omega)} \quad (13)$$

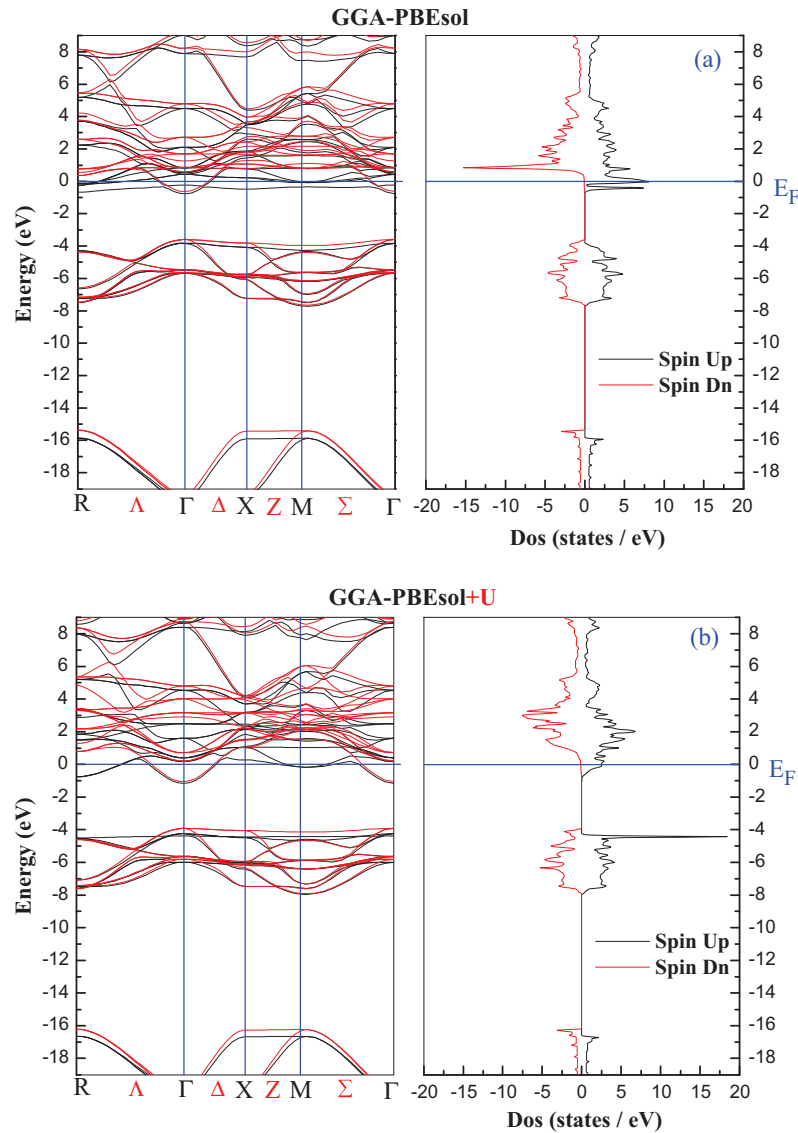


Fig. 4. The total density of states and the band structure for SrUO₃.

where Q is the topological charge and O_D the nominal oxidation state of Ω atom. The charge transfer was also determined using QTAM theory through the integration of the electron density within the atomic basins as given by the following expressions:

$$C(\Omega) = 1 - \left[\frac{O_D(\Omega) - Q(\Omega)}{O_D(\Omega)} \right] \quad (14)$$

The results of the degree of ionicity (α), the topological charge (Q) and charge transfer (C) using QTAM theory for the cubic SrUO₃-Perovskite are shown in Table 6. We notice that the value of the ionicity degree (α) is about 0.7121 which means an existence of a mixed bonding and confirms what we found in charge density plot.

3.4. Thermodynamic properties

The thermodynamic properties of materials are among the basis of the solid state science and industry. The study of these properties is of a capital interest to identify their specific behavior when these materials undergo high pressure and temperature. With the advent of modern technologies such as geophysics, astrophysics, particle accelerators and fusion reactors, it still aspires to progress

and innovation in the field of materials science to achieve higher performances.

The quasi-harmonic Debye model [44] is applied to study the thermodynamic properties of the cubic SrUO₃-perovskite, in which the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P, T)$ is given by:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (15)$$

where $E(V)$, is the total energy per unit cell, PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib} is the vibrational Helmholtz free energy. According to the quasi-harmonic Debye model of phonon density of states, one can write A_{vib} as [45]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (16)$$

Where n , is the number of atoms per formula unit, K_B is Boltzmann's constant, $D(\theta_D/T)$ represents the Debye integral. For an isotropic solid, θ_D is expressed as [45,46]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 V^{1/2} n \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (17)$$

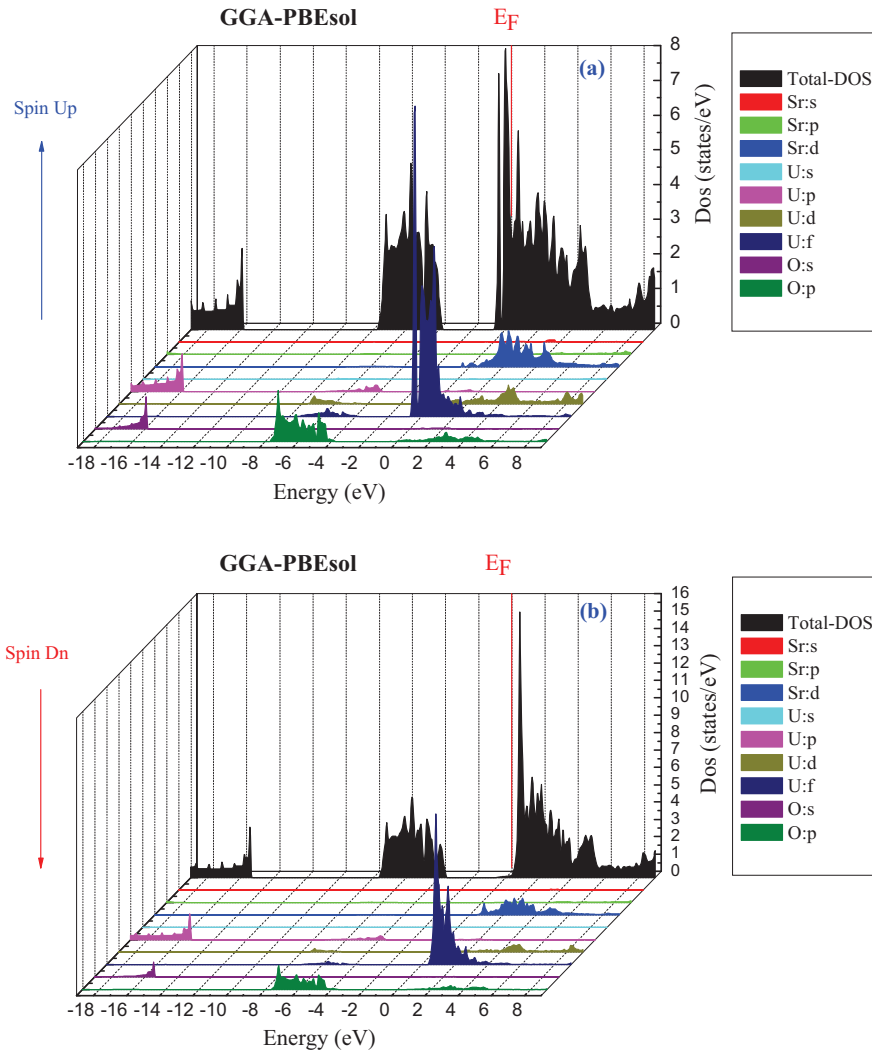


Fig. 5. Calculated partial and total density of states of SrUO₃ (GGA-PBEsol method).

where M , is the molecular mass per unit cell and B_S is the adiabatic bulk modulus measuring the compressibility of crystal, which is approximated by static compressibility as [47]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (18)$$

$f(\sigma)$ and B_S are given by Refs. [48,49], the Poisson ν is taken as 0.25 [50]. Therefore, the non-equilibrium Gibbs function $G_*(V; P; T)$ as a function of $(V; P; T)$ can be minimized with respect to volume V .

$$\left[\frac{\partial G_*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (19)$$

By solving Eq. (19), we get the thermal equation (EOS) $V(P, T)$. Heat capacity at constant volume C_V and thermal expansion coefficient α are given by [51]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (21)$$

where γ is the Grüneisen parameter, which is defined as

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (22)$$

The quasi-harmonic Debye model allows us to calculate the thermodynamic quantities at any temperatures and pressures of the cubic SrUO₃-Perovskite from calculated data $E(V)$ $E - V$ at $T = 0$ and $P = 0$.

Fig. 8 shows a first proposed study of the evolution of the unit cell volume for the cubic SrUO₃-Perovskite under the effect of temperature for different values of pressure. The thermal properties are determined in the temperature range from 0 to 800 K where the quasi-harmonic model is probably valid. Pressure effect is studied in the (0–20 GPa) range. It should be noted in this figure two antagonistic phenomena related to this variation. Indeed, the temperature tends to increase the unit cell volume (or lattice parameter) and to decrease the pressure. We note that the rate of increase is very moderate. Finally, through the variation, the effect of temperature remains dominant.

Fig. 9 shows the evolution of bulk modulus in term of the temperature in the range 0–800 K for different pressures in the range 0–20 GPa. The shape of the curve is almost linear. At a given temperature, the increase of bulk modulus is related with the increase in pressure. The results are a consequence of the fact that the increase in the pressure of a material is similar to the decrease of its temperature. It is obvious that increasing in temperature of a material causes a significant reduction of its hardness.

For the cubic SrUO₃-Perovskite, Fig. 10 shows the relationship between heat capacity at constant volume and temperature in

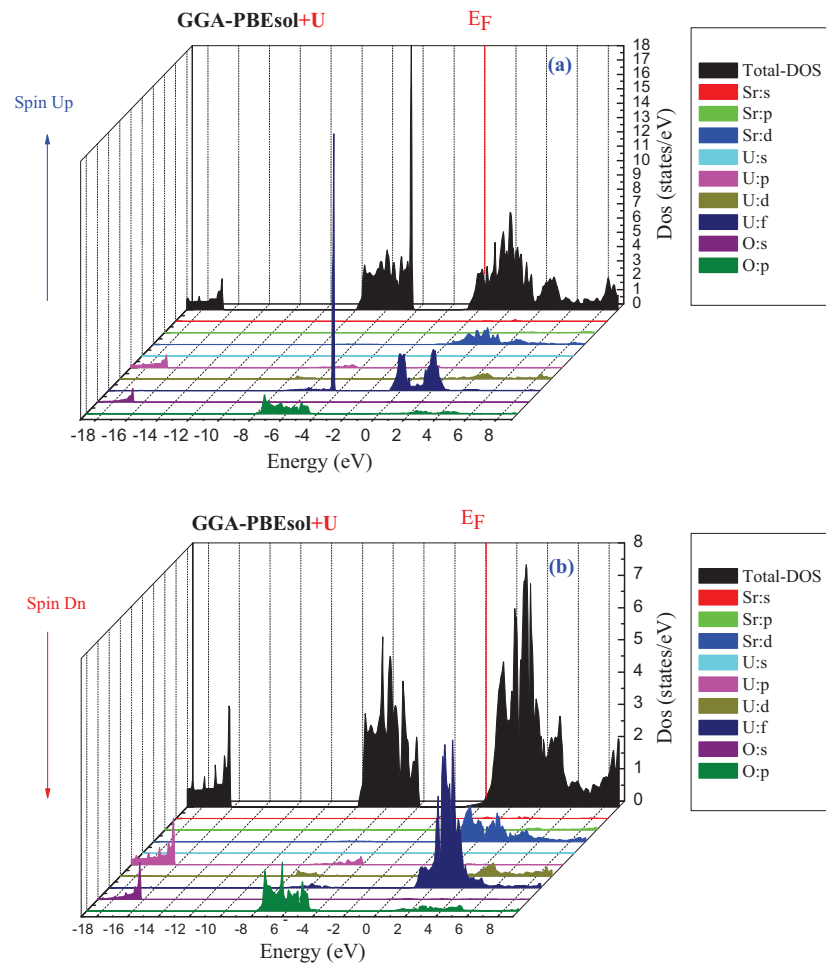


Fig. 6. Calculated partial and total density of states of SrUO₃ (GGA-PBEsol + U method).

Table 5

Calculated total and partial magnetic moment for the cubic SrUO₃-Perovskite.

GGA(PBEsol)				GGA(PBEsol) + U			
μ_{Sr}	μ_{U}	μ_{O}	μ_{Total}	μ_{Sr}	μ_{U}	μ_{O}	μ_{Total}
0.03015	1.68509	-0.04829	1.93902	0.02263	1.79273	-0.06151	1.91452

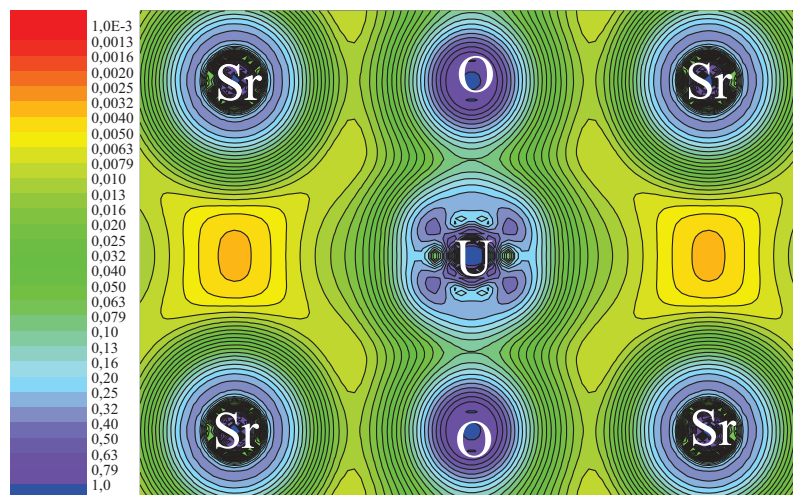


Fig. 7. Calculated charge density along the [110] direction of the cubic SrUO₃.

Table 6

Calculated topological charge (Q), charge transfer (C) and the degree of ionicity (α), using QTAM theory for the cubic SrUO₃-Perovskite.

SrUO ₃	Q	C	α
Sr	1.5598	0.7799	0.7121
U	2.6680	0.6670	
O	-1.4093	0.7046	

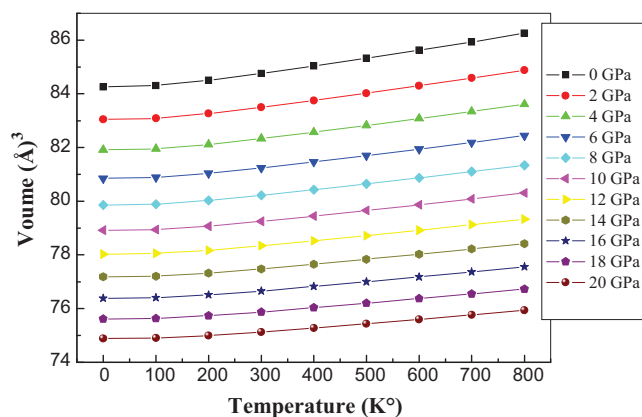


Fig. 8. Variation of the volume of unit cell parameter as function of temperature for the cubic SrUO₃-Perovskite at different pressures.

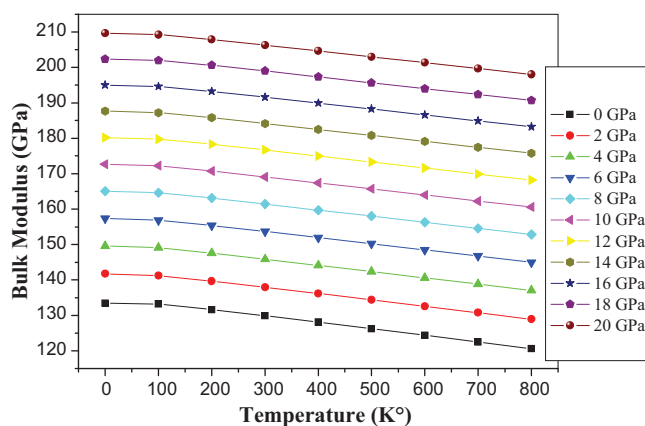


Fig. 9. Variation of the bulk modulus versus temperature at various pressures for the cubic SrUO₃-Perovskite.

0–20 GPa pressure range. At high temperature, the Debye model reaches the Dulong–Petit limit [52]. Beyond about 900 K, C_v remains constant and it almost approaches a constant known as the Dulong–Petit, its value is about $\sim 124,72 \text{ J/mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. At low temperatures ($<900 \text{ K}$) its variation is proportional to $\sim T^3$.

4. Conclusions

In this work, we have applied FP-(L)APW + lo method to investigate for the first time the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the cubic SrUO₃-Perovskite. We predicted that the more stable magnetic state of the cubic SrUO₃-Perovskite is that of the ferromagnetic (FM). Elastic constants and their related parameters are calculated for this cubic compound using Mehl method. The analysis of elastic properties shows that our calculated constants obey to the cubic stability conditions. According to the B/G ratio, SrUO₃ material behaves in a brittle

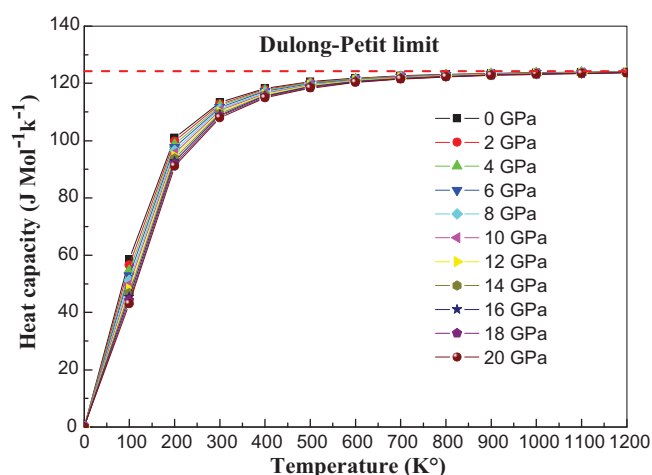


Fig. 10. Variation of the heat capacities C_v versus temperature at different pressures for the cubic SrUO₃-Perovskite.

manner. The electronic properties were investigated using GGA(PBEsol) and GGA(PBEsol) + U, the band structure calculations shows that SrUO₃ compound exhibits metallic behavior.

The charge density plot for [110] direction indicates a mixture of a dominant metallic and ionic character. Finally, we have studied the thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye-model.

Acknowledgement

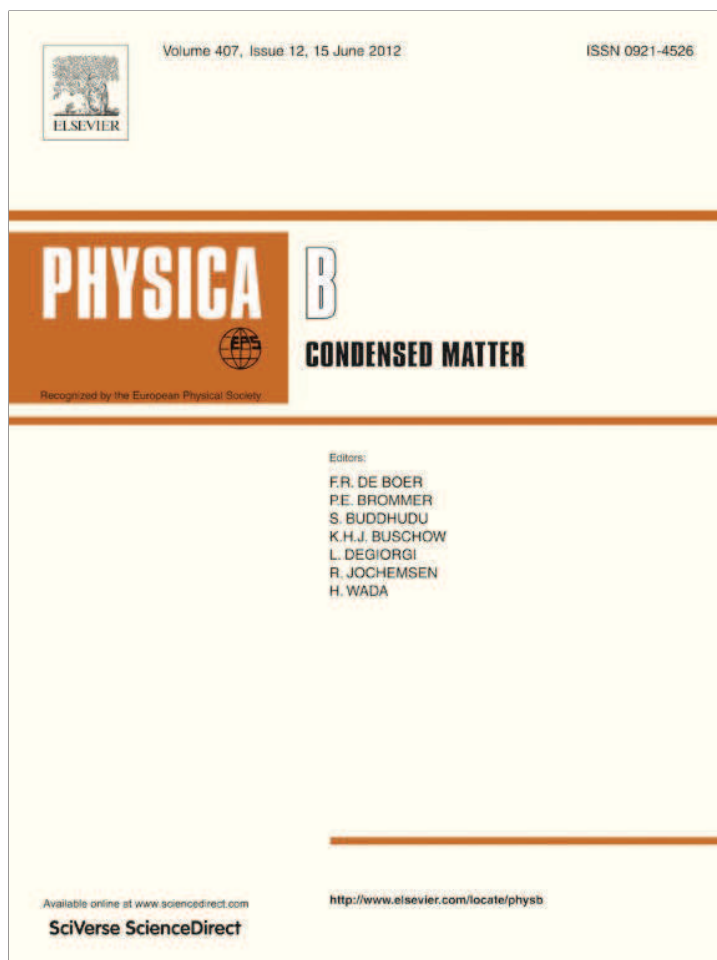
For author B. Abidri, this study was supported by the Algerian CNPERU No. DO2120130083 (Etude des propriétés physiques des alliages à base de terres rares par las méthodes ab initio).

References

- [1] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, *Microelectron. J.* 36 (8) (2005) 725.
- [2] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, *Physica B* 351 (1–2) (2004) 158.
- [3] J.G. Bednorz, K.A. Muller, *Phys. Rev. Lett.* 52 (25) (1984) 2289.
- [4] C.S. Koonce, M.L. Cohen, J.F. Schooley, W.R. Hosler, E.R. Pfeiffer, *Phys. Rev.* 163 (2) (1967) 380.
- [5] H.P.R. Frederikse, W.R. Thurber, W.R. Hosler, *Phys. Rev.* 134 (2A) (1964) A442.
- [6] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, *Chem. Mater.* 17 (6) (2005) 1376.
- [7] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245209.
- [8] V.E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* 11 (1985) 1481.
- [9] H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *J. Alloys Comp.* 350 (2003) 292.
- [10] Y. Tokura (Ed.), *Advances in Condensed Matter Science*, vol. 2, Gordon and Breach, The Netherlands, 2000.
- [11] A.J. Millis, B.I. Shraiman, R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 175.
- [12] G. Santi, T. Jarlborg, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 9563.
- [13] S.K. Sali, S. Sampath, V. Venugopal, *J. Nucl. Mater.* 277 (2000) 106.
- [14] Jintao Huang, Michio Yamawaki, Kenji Yamaguchi, Masaru Yasumoto, Hiroshi Sakuray, Yasufumu Suzuki, *J. Nucl. Mater.* 247 (1997) 17.
- [15] Richard G.J. Ball, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 641.
- [16] Smruti Dash, Ziley Singh, R. Prasad, V. Venugopal, *J. Nucl. Mater.* 279 (2000) 84.
- [17] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid Status Phys.* 10 (1977) 3107.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [21] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [22] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [23] Gábor I. Csonka, John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Pier H.T. Philipsen, Sébastien Lebègue, Joachim Paier, Oleg A. Vydrov, János G. Ángyán, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 155107.
- [24] H. Bouafia, S. Hiadsi, B. Abidri, A. Akriche, L. Ghalouci, B. Sahli, *Comput. Mater. Sci.* 75 (2013) 1.
- [25] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [26] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [27] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, 1972.

- [28] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [29] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [30] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [31] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [32] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 345.
- [33] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31 (2001) 1–23.
- [34] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Stricht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [35] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [36] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505.
- [37] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [38] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767.
- [39] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [40] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.* 44 (1981) 893.
- [41] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1007–1018.
- [42] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009) 157–166.
- [43] P. Mori-Sánchez, A. Martín Pendás, Luaña, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721.
- [44] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [45] M.A. Blanco, A. Martín Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [46] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [47] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 (1989) 7840.
- [48] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [49] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [50] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [51] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.
- [52] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Annu. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of NaAlO₃-perovskite

H. Bouafia^a, B. Sahli^b, S. Hiadsi^a, B. Abidri^{c,*}, D. Rached^c, B. Amrani^d

^a Laboratoire de Microscope Electronique et Sciences des Matériaux, département de physique, USTO, BP1505 El m'naouar, Oran, Algérie

^b Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn-Khaldoun, Tiaret 14000, Algérie

^c Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabès, Sidi Bel-Abbes 22000, Algérie

^d Département de Physique, Université d'Oran es-senia, Algérie

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 October 2011

Received in revised form

22 February 2012

Accepted 23 February 2012

Available online 3 March 2012

Keywords:

Ab initio calculations

FP-LAPW

Structural properties

Elastic properties

Dielectric

Thermodynamic properties

ABSTRACT

The structural, elastic, electronic, and thermodynamic properties of the cubic NaAlO₃-perovskite are calculated using the full potential linearized augmented plane wave with local orbital (FP-LAPW)+lo. The exchange-correlation energy, is treated in generalized gradient approximation (GGA) using the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) parameterization. The calculated equilibrium parameter is in good agreement with other works. The bulk modulus, elastic constants and their related parameters, such as Young modulus, shear modulus, and Poisson ratio were predicted. The electronic band structure of this compound has been calculated using the Angel-Vosko (EV) generalized gradient approximation (GGA) for the exchange correlation potential. We deduced that NaAlO₃-perovskite exhibit a wide-gap which it is an indirect from *R* to *Γ* point. The analysis of the density of states (DOS) curves shows ionic and covalent character bond for Al–O and Na–O respectively.

To complete the fundamental characterization of NaAlO₃ material we have analyzed the thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye model.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskite materials are the subject of many research works due to their interesting physical properties and they are used in various applications. They have an interesting combination of properties such as a good optical quality, strongly piezoelectric they are also paramagnetic at room temperature and undergo an antiferromagnetic transition at low temperature [1–3].

Many studies investigated the behavior of dielectrics at microwave frequencies and applied them to the microwave filters [4]. Usually SrTiO₃ is considered as the ideal perovskite structure; the microwave loss mechanism in SrTiO₃ was measured and discussed by Ruppredht et al. [5]. Diverse magnetic and elastic properties make perovskites interesting and important for technology applications [6]. Because of their relatively simple crystal structure, the perovskite materials represent an attractive subject in science. These materials found countless applications such as piezoelectric system [7]. A magnetic behavior was observed by Cooke et al. [8] of LiHeF₄-perovskite undergoes a transition to ferromagnetic state below *T*_c=1.53 K. Crystal of perovskite structure comprise a wide variety of properties. These include

ferroelectric crystal (BaTiO₃), antiferromagnets (KNiF₃, KMnF₃) and nonmagnetic insulators (KMgF₃) [9]. The optical properties of irradiated RbMgF₃ and KMgF₃ have been investigated [10] show that is characterize by photoluminescence phenomena.

Cubic perovskites of ABO₃-type belongs to the space group Pm3m, where A and B denotes cations of alkaline metal (Na, K, Li etc.), and post-transition metal (Al, Ga, In, Bi etc.) respectively. In our case NaAlO₃-perovskite structure which is illustrated in Fig. 1, contains one formula with Wyckoff positions of atoms that are placed as follow: Na (0.0,0.0,0.0); Al (0.5,0.5,0.5) and O (0.0,0.5,0.5), (0.5,0.5,0.0), (0.5,0.0,0.5).

2. Method of calculation

In this paper, the full potentiel-linearized augmented plane wave plus local orbital (FP-LAPW)+lo approach has been used to investigated structural, elastic, and electronic properties of NaAlO₃-perovskite within the framework of the density functional theory (DFT) [11] as implemented in the WIEN2K code [12].

This method used in the present work describes successfully the electronic wave functions and the microscopic interactions. Whereas, generalized gradient approximation method (GGA) [13] has been employed for exchange-correlation potential to calculated structural properties of NaAlO₃ compound. Concerning the

* Corresponding author. Tel.: +213 714 99073.

E-mail address: b_abidri@hotmail.com (B. Abidri).

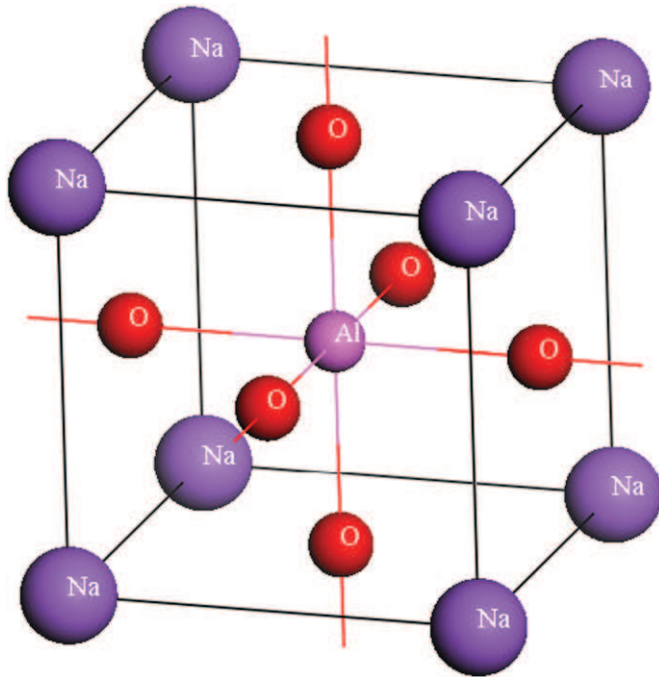


Fig. 1. NaAlO₃ Perovskite structure.

electronic properties, we have used the Engel-Vosko (EV) GGA [14] which describes much better the latter properties. We expand the basis function up to $R_{MT}, K_{max}=8.5$, where R_{MT} is the plane wave radii and K_{max} is the maximum modulus for reciprocal lattice vectors. The maximum value for partial waves inside atomic spheres is $l_{max}=10$. The k integration over the Brillouin zone is performed up to a (10, 10, 10) grid in the irreducible Brillouin zone [15]. On the other hand, the muffin-tin radii of NaAlO₃ compound chosen in our calculation are 1.9, 1.7, and 1.6 (in atomic units, u.a) for Na, Al, and O respectively, and an energy cut-off of 451.52 eV.

Usually, the thermodynamic properties of material are the basis of solid-state science and industrial applications. Furthermore, investigate these properties is of great interest to extend our knowledge on their specific behavior when submitted to the effect of high-pressure and high-temperature environments. Since the coming of modern technologies (geophysics, astrophysics, particle accelerators and fusion reactors etc.), from which we hope access to new advances and innovations in material science to reach higher performances.

To investigate the thermodynamic properties of NaAlO₃, we apply the quasi-harmonic Debye model [16], in which the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P, T)$ is expressed as follows:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (1)$$

where $E(V)$, is the total energy per unit cell, PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib} is the vibrational Helmholtz free energy. According to the quasi-harmonic Debye model of phonon density of states, one can write A_{vib} as [17]

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (2)$$

where n , is the number of atoms per formula unit, K_B is Boltzmann's constant, $D(\theta_D/T)$ represents the Debye integral. For

an isotropic solid, θ_D is expressed as [17,18]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (3)$$

where M , is the molecular mass per unit cell; B_S is the adiabatic bulk modulus measuring the compressibility of crystal, which is approximated by static compressibility as [16]

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (4)$$

$f(\sigma)$ and B_S are given by Refs. [19,20], the Poisson σ is taken as 0.25 [21]. Therefore, the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P, T)$ as a function of $(V; P, T)$ can be minimized with respect to volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (5)$$

By solving Eq. (5), we get the thermal equation (EOS) $V(P, T)$. Heat capacity at constant volume C_V and thermal expansion coefficient α are given by [22]

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (7)$$

where γ is the Grüneisen parameter, which is defined as

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V}. \quad (8)$$

Through the quasi-harmonic Debye model, it is possible to calculate the thermodynamic quantities of any temperatures and pressures of NaAlO₃ from the calculated $E-V$ data at $T=0$ and $P=0$.

3. Results and discussions

3.1. Structural and elastic properties

In order to investigate the ground state of NaAlO₃, we firstly calculate the structural properties using FP-LAPW+lo approach. The total energies are calculated in perovskite structure for different volumes around the equilibrium cell volume V_0 . To obtain the equilibrium lattice constant a , bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' , we have fitted the curve $E=f(V)$ to Murnaghan equation of state [23]. The plots of calculated total energy versus reduced volume for NaAlO₃ compound are given in Fig. 2. We present our obtained results in the Table 1 together

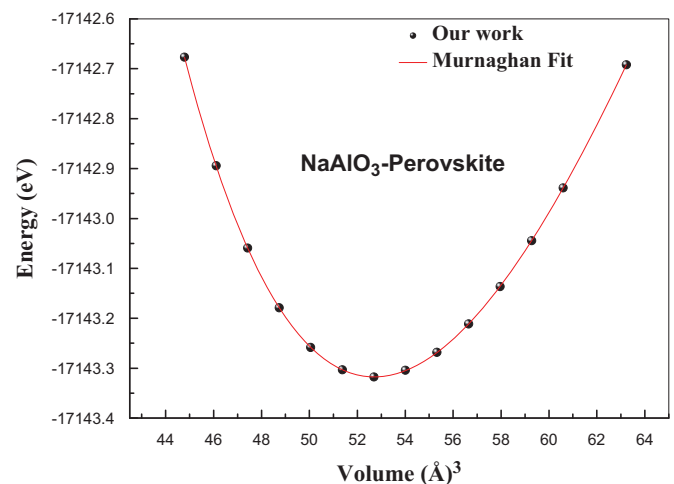


Fig. 2. Total energy versus volume curve for NaAlO₃-perovskite.

with other theoretical and experimental works. The present lattice parameter is found to be 3.749 Å. Methodology developed by Jiang et al. [25], which allows one to predict the lattice parameter of cubic perovskites (ABX₃) by using the know ionic radii of the cations and anion. Moreira and Dias [24] proposes a corrected expression and found 3.823 Å. Our calculated value is in good agreement. Unfortunately as far as know, there are no data available related to these properties especially bulk modulus and its pressure derivative in the literature to compare with them. Future experimental works will testify our calculated results.

The elastic properties define the properties of material undergoes stress, mechanical deformation, and then its returns to its original shape after stress ceases. These properties play an important part in providing valuable information about the binding characteristic between adjacent atomic planes, anisotropic character of binding and structural stability. The elastic moduli require knowledge of the derivative of the energy as a function of the lattice strain. It is possible to choose this strain in such a way that the volume of the unit cell is preserved. In the case of cubic system, there are three independent elastic constants, named, C₁₁, C₁₂, and C₄₄. Thus for their calculation, we have used the Mehl method [26].

To calculate the coefficients C₁₁ and C₁₂, we have used the volume-conserving orthorhombic strain tensor [27], the application of this strain changes the total energy from its unstrained value to

$$E(\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 \quad (9)$$

where E(0) is the energy of the unstrained lattice at the equilibrium volume.

When we applied the first tensor (orthorhombic), the crystal is deformed from its equilibrium structure, and the lattice constant is changed along the three directions to a', b' and c', while the volume remains preserved. The new value of a', b' and c' are: a' = a

$$(1 + \delta), b' = a(1 - \delta) \text{ and}$$

$$c' = a \left(1 - \frac{\delta^2}{1 - \delta^2} \right)$$

whereas, the calculation of the elastic constant C₄₄, we used the volume-conserving monoclinic strain tensor; this changes the total energy to

$$E(\delta) = E(0) + 1/2(C_{44})V\delta^2. \quad (10)$$

The application of the second one, the new values are: a' = a(1 + δ/2), b' = a(1 - δ/2) and c' = (1 + (δ²/4 - δ²)).

The values of strain chosen are: 0.01, 0.03 and 0.05. For each strain we calculated the new values of a', b' and c', and we insert them in our file structure. We run SCF cycle in order to get the energy corresponding to this strain. We plot the variation of the energy as function of square of strain, as shown in Fig. 3a and b. According to the expression (9) and (10), polynomial fitting is necessary to get the elastic constants.

The Zener anisotropic factor A, Young's modulus E, and Poisson's ratio ν which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. These quantities are related to the bulk modulus B₀ and the shear modulus G by the following relations:

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (11)$$

$$E = 9BG/(3B_0 + G) \quad (12)$$

$$\nu = (3B - E)/6B_0 \quad (13)$$

The traditional mechanical stability conditions (P=0 GPa) in cubic crystals on the elastic constants are known as: C₁₁-C₁₂ > 0, C₁₁ > 0, C₄₄ > 0, C₁₁ + 2C₁₂ > 0, C₁₂ < B < C₁₁ [28]. Our calculated elastic constants are summarized in Table 2, they obey these stability conditions. Using the calculated elastic constants, we calculated the Zener anisotropy factor A of 0.89.

To the best of our knowledge there are no experimental and theoretical works calculations exploring the elastic constants and their related parameter such as shear modulus G, Young's modulus E, the Zener anisotropy factor A and Poisson's ratio ν of

Table 1

Calculated lattice parameter a (Å), bulk modulus B₀ (GPa) and its pressure derivatives B' for NaAlO₃, compared to some experimental and other theoretical works.

	Present work	Experimental	Other calculations
a ₀ (Å)	3.749	3.73 ^a	3.823 ^a , 3.762 ^b
B ₀ (GPa)	128.158	-	-
B'	4.1948	-	-

^a Ref [24].

^b Ref [25].

Table 2

Calculated elastic constants C₁₁, C₁₂, C₄₄ (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), the Zener anisotropy factor and Poisson's ratio ν of NaAlO₃.

	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	G	E	A	ν
Present work:	274.734	54.869	98.335	102.974	243.661	0.894	0.183

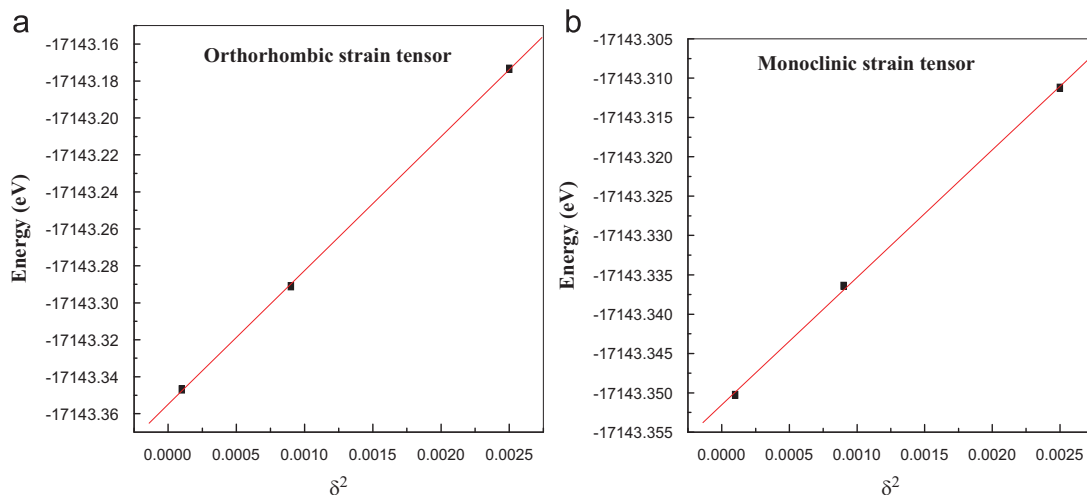


Fig. 3. Total energy as a function of square of strain for NaAlO₃-perovskite.

NaAlO₃. We hope that our calculated elastic constants will be beneficial to future investigation.

A simple relationship that describes empirically the elastic properties of materials with their elastic moduli was suggested by Pugh [29]. The shear modulus *G* represents the resistance to plastic deformation, while the bulk modulus *B* represents the resistance to fracture.

An important *B/G* ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to brittle nature. The critical value which separates these two behaviors is about 1.75. The material behaves in a ductile manner if the *B/G* > 1.75, otherwise, the material behaves in a brittle manner. In our case *B/G* is 1.244 for NaAlO₃. Hence we can classify this material as brittle. We hope a future experimental work will testify our present calculations.

For covalent materials it is known that the value of Poisson ratio *ν* is small (*ν* = 0.1), whereas for ionic material a typical value of *ν* is 0.25 [30]. In our present work the calculated *ν* for NaAlO₃ is 0.183. This value is smaller than typical value of ionic material, and then there is a mixture of bond-type covalent and ionic. According to our calculation of charge density presented in Fig. 6 below, show that the atom bond Na–O is covalent; on the other hand the bond Al–O is ionic.

3.2. Electronic properties

Further characterization of electronic properties of material requires thorough knowledge of density of states (DOS) and the energy band structure. It is known that the GGA method is inadequate to describe correctly the electronic properties of such material, usually it underestimates the value of energy gap [31–33]. Therefore, band structure energies of NaAlO₃ compound were calculated within EV–GGA scheme. The energy band structure and total density of states were calculated in the high symmetry directions of the first Brillouin zone at zero pressure, they are presented in the same figure in Fig. 4. The zero energy is chosen to coincide with the top of the upper valence band (UVB). The top of UVB occurs at *R* point. The bottom of the conduction band is located at the *Γ* point. Thus, at zero pressure NaAlO₃ exhibit an indirect band gap *R–Γ* of 6.0202 eV using GGA and 7.0892 eV using EV–GGA approach. This value makes NaAlO₃-perovskite interesting properties in the wide of dielectric material. Unfortunately, we do not have any experimental or theoretical

value of band gap to compare with them. Future work may be testifying our present calculations.

In Fig. 5, we present the calculated partial and total density of states. This figure visualizes a set of peaks which are mainly divided into three parts. The first part extending from –18.66 eV to –16.31 eV is characterized by a peak slightly smaller mainly due the contribution of O-2s states. On the other hand, around level Fermi (*E_F*) until –7.57 eV, the contribution is mainly due to p-orbital of O characterized by a peak slightly higher than O-2s. In the same range, we can note very small contribution of p and s-orbital of Na.

Finally, in the third part which is extending from 6.02 eV to 20 eV consists mainly of O-p and Al-p states. Our calculations show that the top of the upper valence band occurs at *R*-point, formed essentially of p-state of O. The bottom of the conduction band is located at *Γ* – point consists of Na-p, Al-s and Al-p state, resulting an indirect gap of 7.0892 eV.

It is well-known that the nature of bond character is highly dependent on the charge densities. To better elucidate the nature of bonding and access to information about the charge transfer, we calculated the total valence charge densities in the [1 1 0] direction as show in Fig. 6. The charge density contours indicate the predominant ionic character of chemical bond. The charge occurs from the Al atoms to O atoms because the latter is more electronegative. While, the Na–O band is characterized by covalent bond character.

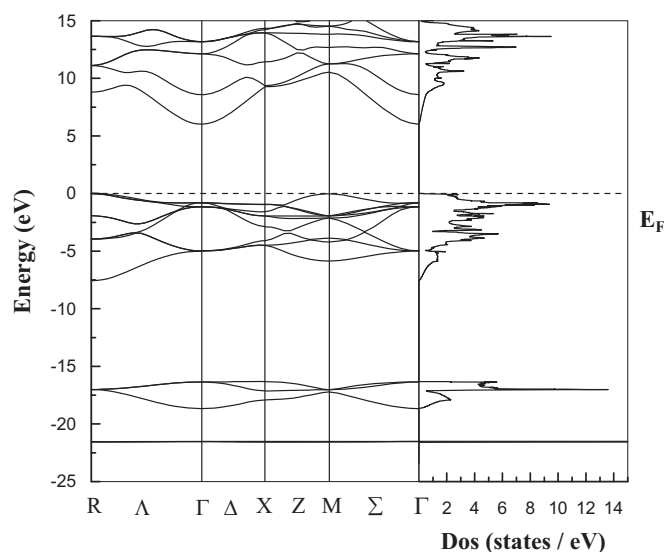


Fig. 4. Total density of states and the band structure for high-symmetry directions in the Brillouin zone. The zero of energy corresponds to the Fermi level *E_F*.

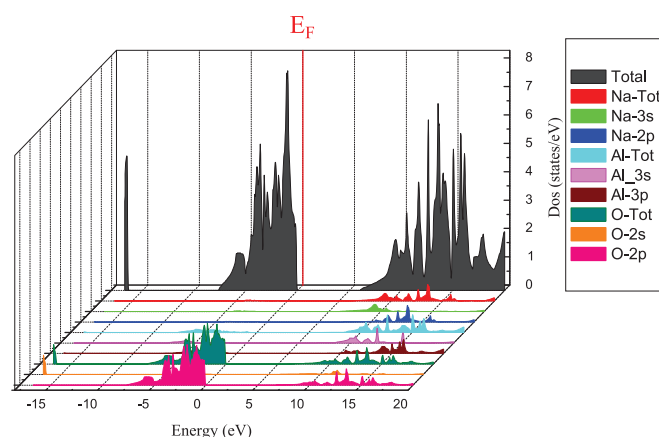


Fig. 5. Calculated partial and total density of states for NaAlO₃.

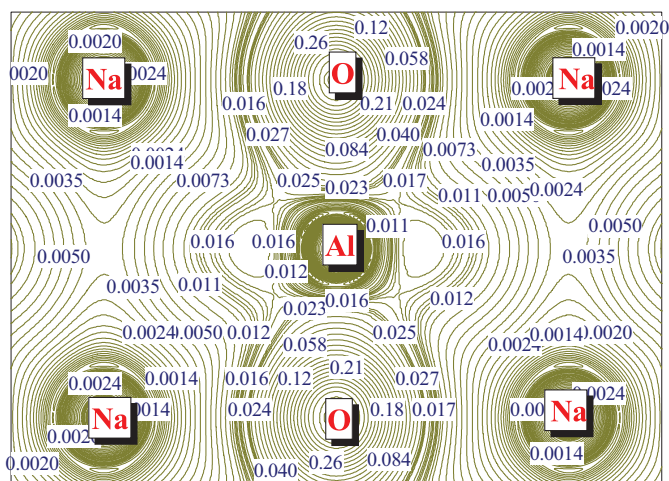


Fig. 6. Calculated charge density along the [1 1 0] direction of NaAlO₃.

3.3. Thermodynamic properties

Initially, we propose a study of the evolution of lattice parameter of NaAlO₃-perovskite under the effect of temperature for different values of pressure as show in Fig. 7. The thermal properties are monitored in the temperature range from 0 to 800 K, where the quasi-harmonic model is probably valid, since we are far from the melting temperature. The pressure effect is studied in the 0–20 GPa range. In this figure, we observe two competitive phenomena involved in this variation. In fact the temperature has tendency to increase the lattice parameter (or volume) and the pressure decrease it. We can note the rate of increase is very moderate. Finally, trough the variation the effect of temperature remains dominant.

In Fig. 8, we present the evolution of bulk modulus as function of temperature in the 0–1200 K range at various pressures from 0 to 20 GPa. The shape of the curve is nearly linear. The increased of bulk modulus following the increase in pressure at given temperature. The results are due to the fact the effect of increasing pressure on material is similar as decreasing temperature of material. It is clear that the increase in temperature on material causes a significant reduction of its hardness.

The specific heat of a metal is due essentially to the vibrational motion of the ions. However a small part of heat is due to the

motion of free electron, which becomes important at high temperature, especially in transition metals with electrons in incomplete shells. The specific heat is another thermal property important in the processing operation of casting of heat treatment, since it determines the amount of heat required in the process. The heat capacity of a substance is a measure of how well the substance stores heat. Whenever we supply heat to a material, it will necessarily cause an increase of temperature. This latter parameter provides us essentially an insight into its vibrational properties that are needed for many applications.

We present in Fig. 9 the relationship between heat capacity at constant volume and temperature in 0–20 GPa range pressure for NaAlO₃. At high temperature, the Debye model joints Dulong–Petit limit [34]. Beyond about 900 K, C_v remains constant and it almost approaches a constant know as the Dulong–Petit, its value is about ~ 124 J/mol K. Then heat capacity varies following form $C_v = 3R$, at low temperature (< 900 K) its variation is proportional to $\sim T^3$.

The coefficient of linear thermal expansion α is a material property that is indicative of the extent to which a material expands upon heating. Different substances expand by different amounts. Over small temperature ranges, the thermal expansion of uniform linear objects is proportional to temperature change. The simultaneous variation of the thermal expansion coefficient α as function of temperature and pressure is shown in Fig. 10 for

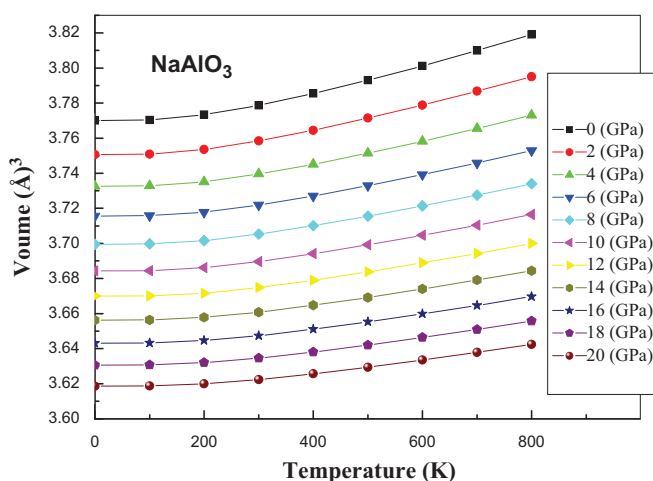


Fig. 7. Variation of lattice parameter as function of temperature for NaAlO₃ at different pressures.

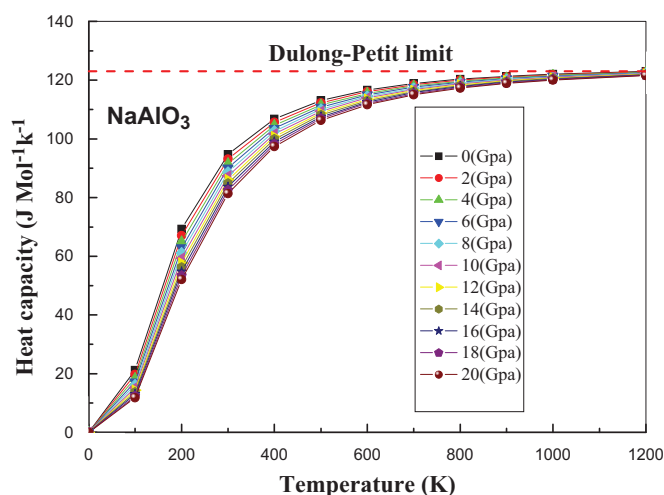


Fig. 9. Variation of the heat capacities C_v versus temperature at different pressures for NaAlO₃-perovskite.

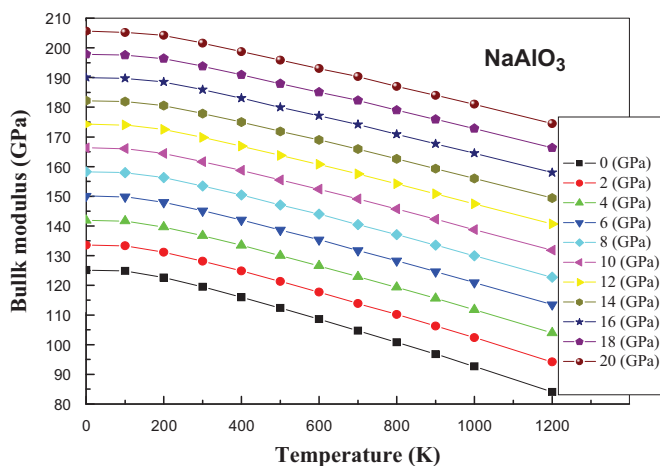


Fig. 8. Variation of the bulk modulus versus temperature at various pressures for NaAlO₃.

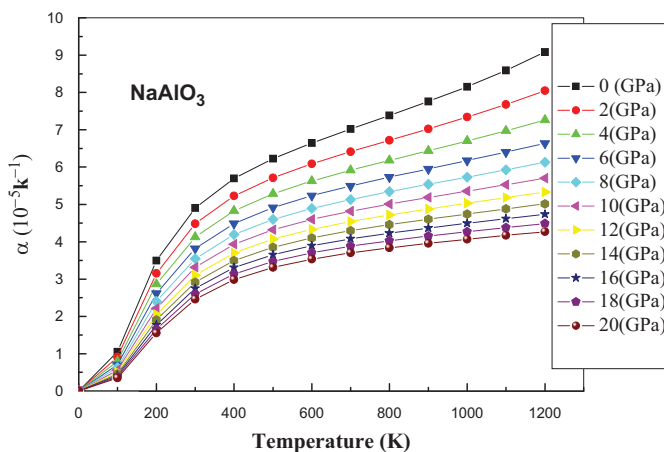


Fig. 10. Variation of the expansion coefficient α versus temperature at various pressures for NaAlO₃-perovskite.

NaAlO₃ compound. It is shown that, for a given pressure, α increase with temperature at low temperatures especially around zero pressure and gradually tends to a linear increase at higher temperatures. As pressure increases, the increasing of α with temperature becomes smaller. While for a given temperature, α decrease strongly with increasing pressure and it is very small at higher temperatures and higher pressures. It can be seen that the thermal expansion coefficient exhibits a similar trend for other perovskite structure.

4. Conclusions

In this study, the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties are investigated using (FP-LAPW)+lo approach based on density-functional theory. The exchange– correlation potential was calculated with the frame of generalized gradient approximation (GGA) and (EV–GGA). Our total energy calculations for ground-state show that NaAlO₃ compound adopt perovskite structure. The calculated lattice parameter is in good agreement with the experimental and theoretical reports. The bulk modulus and its pressure derivative were predicted. All elastic constants calculated obey to stability criteria. The partial contribution from each atom to the total density of states was calculated. From the band structure, NaAlO₃-perovskite exhibits a wide-gap which is an indirect from *R* to Γ point. Finally, to complete the fundamental characterization of this wide-gap insulator NaAlO₃, we have conducted a detail analysis of thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye-model. We deduced that the predicted heat capacity *C_v* of NaAlO₃ material is close to the Dulong–Petit, which is common to all solids at height temperature.

Acknowledgments

We kindly acknowledge Mohammad I. A Abu Hamdieh Palestine Polytechnic University (PPU), Philippe Laguant and G. Vergoten (UGSF) Lille France for their help.

References

- [1] S. Cherian, A. Mehta, T. Thundat, *Langmuir* 18 (2002) 6935.
- [2] J. Kulawik, D. Szwagierczak, B. Gröger, *Bull. Pol. Acad. Sci.* 55 (2007) 3.
- [3] Ahmad Safari, Rajesh K. Panda, and Victor F. Janas, *Ferroelectric. Ceram.: Process., Prop. Appl.*
- [4] W. Wakimo, *Ferroelectrics* 91 (1989) 69.
- [5] G. Rupprecht, R.O. Bell, B.D. Silverman, *Phys. Rev.* 123 (1961) 97.
- [6] R.H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press Inc., Thunder Bay, Ont., Canada, 2002.
- [7] M. Eibschutz, H.J. Guggenheim, S.H. Wemple, I. Camlibel, M. Didomenico, *Phys. Lett.* 7 (1969) 409.
- [8] A.H. Cooke, D.A. Jones, J.F.A. Silva, M.R. Weils, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 8 (1975) 4083.
- [9] R.A. Heaton, C. Lin, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 3538.
- [10] D.K. Sardar, W.A. Sibley, R. Alcalá, *J. Lumin.* 27 (1982) 401.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [12] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [13] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [14] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [15] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [16] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [17] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [18] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [19] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [20] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [21] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [22] R. Hill, *Proc. Phys. Soc London A* 65 (1952) 349.
- [23] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [24] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1617.
- [25] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1531.
- [26] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [27] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311–10323.
- [28] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Willey, New York, 1972.
- [29] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [30] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Ann. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [31] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [32] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 601.
- [33] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 (1989) 7840.
- [34] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Computational Materials Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/commatsciStructural, elastic, electronic and thermodynamic properties of KTaO_3 and NaTaO_3 : Ab initio investigationsH. Bouafia^{a,*}, S. Hiadsi^a, B. Abidri^b, A. Akriche^a, L. Ghalouci^a, B. Sahli^c^aLaboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Département de Physique, BP 1505 El m'naouar, Oran, Algerie^bLaboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabés, Sidi Bel-Abbes 22000, Algerie^cLaboratoire Génie Physique., Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algerie

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 February 2013

Received in revised form 14 March 2013

Accepted 16 March 2013

Available online xxxx

Keywords:

Perovskite

DFT

FP-(L)APW+lo

EV-GGA

LDA-(mbj)

Elastic constants

Thermodynamic properties

ABSTRACT

In this paper, we study the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the cubic ($pm-3m$) NaTaO_3 and KTaO_3 by Density Functional Theory method (DFT) using the full potential linearized augmented plane wave with local orbital (FP-LAPW)+lo. In this approach the Generalized Gradient Approximation (GGA-PBE96, GGA-PBEsol "Perdew et al. 2008", GGA-WC06 "Tran et al. 2007") is used for the exchange–correlation potential. Also we have used the Engel–Vosko GGA and the modified Becke–Johnson potential (mBJ) formalisms which attained considerable success in describing the band structure calculations of many materials. Bulk properties such as equilibrium lattice constants, bulk modulus and its pressure derivative in both compounds are determined and compared to available experimental and theoretical data. Our calculations show that GGA-PBEsol provides an enhancement in lattice parameter prediction of $\sim 0.03\%$ and $\sim 1\%$ respectively compared to GGA-WC06 and GGA-PBE96.

The elastic constants and their related parameters (Young's modulus, shear modulus and Poisson ratio) are calculated for these compounds and compared with available previous results. Finally, we have analyzed the thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye model.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskite materials are the subject of many research works due to their interesting physical properties such as electrical, magnetic and optical behavior and they are used in various applications [1,2], these properties are sensitive to temperature, pressure and phase changes.

Ferroelectrics and related perovskite type materials with a general composition of ABO_3 have been widely applied in catalysts, in particular NaTaO_3 composite ceramics. This compound (NaTaO_3) has attracted considerable attention in recent decades because of their interesting properties and potential applications [3–5]. Wunderlich [6] suggests that NaTaO_3 can be used as material with reasonable high figure of merit in the temperature range from 750 to 1273 K. On the other hand this material is also known for its high photo catalytic performance [7].

The KTaO_3 is a material that has a great interest and it is used in many applications because of dielectric properties (e.g. dielectric strength, dielectric constant, power factor). The pure KTaO_3 adopt cubic structure at all temperatures [8]. The field of application of

this material is very broad such as in electric capacitors for DRAMs, photocatalysts [9], luminescence capacitor [10], fuel cells [11], and microwave tunable devices [12].

Therefore, the aim of this paper is to provide a complementary and comparative study to both experimental and theoretical works by investigating the structural, electronic and thermodynamic properties of both compounds NaTaO_3 and KTaO_3 . Our choice of these two materials was motivated by its industrial and technological importance and the absence of any previous results for some properties.

As part of the DFT the methods of *ab initio* type allow the prediction of physicochemical properties of solid materials in different conditions. Several theoretical models have been proposed in order to interpret recent experimental measurements, also to predict new effects and to design new materials.

This work was carried out using FP-(L)APW+lo which has been successful in the study of many properties in solid state physics area [13].

The perovskite structure of higher symmetry is a structure of cubic symmetry and its space group is $pm-3m$.

The ternary compounds belonging to the group of perovskites, having the general formula ABO_3 , where A and B stands for alkali metals and alkaline earth metals. The ideal cubic perovskite structure for $(\text{K,Na})\text{TaO}_3$ is shown in Fig. 1. This type of material is

* Corresponding author. Tel.: +213 778149030.

E-mail address: hamza.tssm@gmail.com (H. Bouafia).

characterize by one (#221) formula with the Wyckoff positions of the atoms which are A (K,Na) (0,0,0), B (Ta) (0.5,0.5,0.5) and O (0,0,0.5), (0.5,0.5,0.0) (0.5,0.0,0.5). B cations are coordinating by six O anions, while A cations present a coordination number of 12 (also coordinated by O anions). The O anions have coordination number 2, being coordinated by two B cations, since the distance A–O is about 40% larger than the B–O bond distance.

The outline of this paper is as follows. In Section 2, we describe the technique of calculation and give the computational details. In Section 3, we report and discuss our results for the structural,

electronic and thermodynamic properties with respect to previous ones. Finally, the conclusion of this present work is presented in the last section.

2. Computational method

In our calculations we have used the self-consistent full potential linearized augmented plane wave FP-(L)APW+lo method [13] of DFT [14] as implemented in the Wien2k code [15], which is a

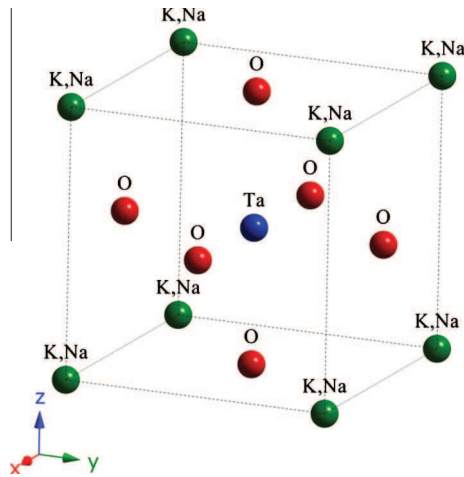


Fig. 1. Perovskite structure.

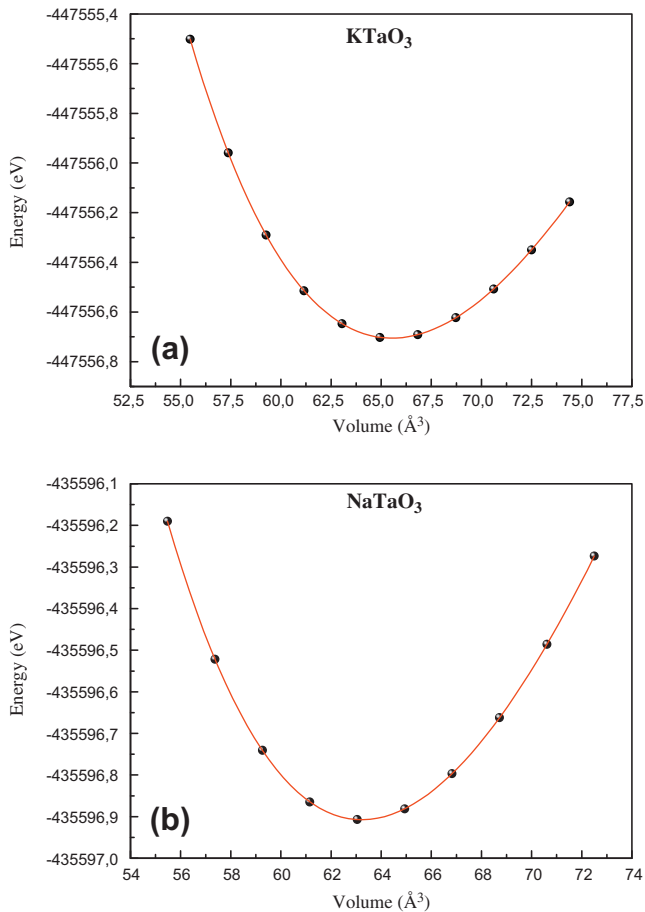


Fig. 2. Total energy versus volume curve for KTaO₃ (a) and NaTaO₃ (b).

Table 1

Calculated lattice parameter a (Å), the cohesive energy (eV/cell), bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivatives B' of KTaO₃ and NaTaO₃, compared to some experimental and other theoretical works.

		KTaO ₃	NaTaO ₃
a_0	Present work: GGA-PBE96	4.031	3.983
	Present work: GGA-PBEsol	3.989	3.9475
	Present work: GGA-WC06	3.996	3.9581
	Experiment	3.988 [24]	3.931 [25]
	Other works	3.950 [27]	3.94 [26], 3.9858 [28]
B	Present work: GGA-PBE96	183.5106	189.782
	Present work: GGA-PBEsol	200.0699	204.4481
	Present work: GGA-WC06	200.9503	205.3864
	Experiment	218 [29]	–
	Other works	224.85 [27]	191.77 [28]
B'	Present work: GGA-PBE96	4.364	4.496
	Present work: GGA-PBEsol	4.5412	4.6089
	Present work: GGA-WC06	4.7137	4.5903
	Experiment	–	–
	Other works	3.695 [27]	–
E_{coh}	Present work: GGA-PBE96	34.231	34.356
	Present work: GGA-PBEsol	38.34	38.30
	Present work: GGA-WC06	35.63	35.67
	Experiment	–	–
	Other works	–	–

Table 2

Calculated elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), the Zener anisotropy factor and Poisson's ratio ν of KTaO₃ and NaTaO₃.

		KTaO ₃	NaTaO ₃
C_{11}	Present work: (GGA-PBE96)	422.113	446.805
	Present work: (GGA-PBEsol)	474.705	494.486
	Experiment	431 [30]	–
	Other works	440.75 [27]	–
C_{12}	Present work: (GGA-PBE96)	64.209	61.2706
	Present work: (GGA-PBEsol)	62.752	59.4286
	Experiment	103 [30]	–
	Other works	65.58 [27]	–
C_{44}	Present work: (GGA-PBE96)	169.27	185.084
	Present work: (GGA-PBEsol)	197.10	208.897
	Experiment	109 [30]	–
	Other works	85.55 [27]	–
E	Present work: (GGA-PBE96)	395.152	424.2622
	Present work: (GGA-PBEsol)	451.06180	473.1458
	Experiment	325.96 [30]	–
	Other works	310.48 [27]	–
G	Present work: (GGA-PBE96)	173.1428	188.1573
	Present work: (GGA-PBEsol)	200.6062	212.3082
	Experiment	131 [30]	–
	Other works	126.36 [27]	–
A	Present work: (GGA-PBE96)	0.945	0.9601
	Present work: (GGA-PBEsol)	0.956	0.9603
	Experiment	0.66 [30]	–
	Other works	0.45 [27]	–
ν	Present work: (GGA-PBE96)	0.14	0.12
	Present work: (GGA-PBEsol)	0.12	0.11
	Experiment	0.24 [30]	–
	Other works	0.22 [27]	–

universal quantum mechanical approach for many body problems. The exchange–correlation potential that we have chosen is the generalized gradient approximation (GGA) [16] (GGA-PBE96, GGA-PBEsol, GGA-WC06). We expand the basis function up to $R_{MT} \cdot K_{MAX} = 8.5$ (R_{MT} denotes the smallest atomic sphere radius and K_{MAX} gives the magnitude of the largest K vector in the plane wave expansion). The maximum value for partial waves inside atomic spheres was $l = 10$ while the charge density was Fourier expanded up to $G_{max} = 12$. The \mathbf{k} integration over the Brillouin zone is performed up to a (12,12,12) grid in the Irreducible Brillouin Zone (IBZ) [17]. The muffin–tin radii of KTaO_3 and NaTaO_3 compounds are taken to be 1.9, 1.7, 1.6 and 2.0 atomic units (au.) for Na, Ta, O and K respectively. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10^{-4} Ry.

3. Results and discussion

3.1. Structural and elastic properties

The fitting of the Murnaghan equation of state [18] to the total energies versus lattice parameters is presented in Fig. 2, yields to the equilibrium lattice parameter (a_0), bulk modulus B_0 , and its

pressure derivative B' . In Table 1, we summarize our calculated structural properties such as lattice constant, cohesive energy, bulk modulus and its pressure derivative of both compounds KTaO_3 and NaTaO_3 . For our compounds, the equilibrium lattice constant is overestimated than the experimental value as is evident with the use of GGA method. PBEsol greatly reduces this overestimate, this is apparent in our results and confirms the tests made on this functional by Csonka et al. [19]. We notice that obtained results by GGA-PBEsol are the closest in a comparison with those of the experimental for our compounds. Compared with other works, our obtained results are in good agreement with experimental [25] and theoretical study [26,28] in the case of NaTaO_3 . Unfortunately in the literature we do not have a value of B' and E_{coh} . The same for KTaO_3 , ours calculated results are in agreement with the experimental [24,29] and theoretical study [27].

The knowledge of the elastic properties plays an important part in providing valuable information about the mechanical and dynamical properties, such as inter atomic potentials, equation of state, the binding characteristic between adjacent atomic planes, anisotropic character of binding and structural stability. The study of elasticity is to define the properties of material that undergoes stress, deforms, and then recovers and returns to its original shape after stress ceases. Hence, to study the stability of these compounds in their perovskite structure, we have calculated the elastic

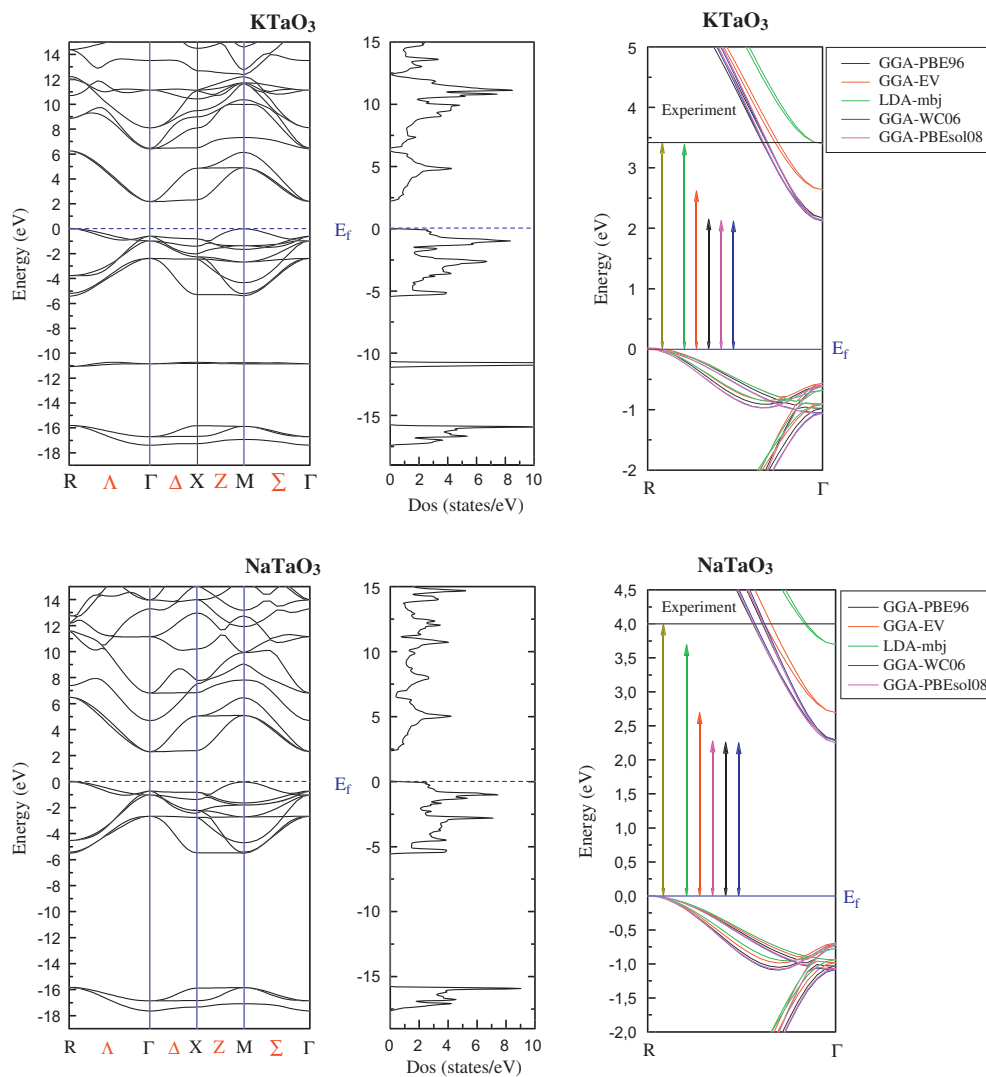


Fig. 3. The total density of states and the band structure for KTaO_3 and NaTaO_3 . The zero of energy corresponds to the Fermi level.

constants at equilibrium lattice parameter within GGA-PBE96 and GGA-PBEsol. The elastic moduli require knowledge of the derivative of the energy as a function of the lattice strain. It is possible to choose this strain in such a way that the volume of the unit cell is preserved. In the case of cubic system, there are three independent elastic constants, namely, C_{11} , C_{12} , and C_{44} . Thus for the calculation of them, we have used the Mehl method [20]. To calculate the coefficients C_{11} and C_{12} , we have used the volume-conserving orthorhombic strain tensor [21]:

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (1)$$

The application of this strain changes the total energy from its unstrained value to $E(\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2$, where $E(0)$ is the energy of the unstrained lattice at the equilibrium volume.

For the calculation of the elastic constant C_{44} , we used the volume-conserving monoclinic strain tensor:

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Which changes the total energy to $E(\delta) = E(0) + 1/2(C_{44}) V\delta^2$. In the present study, $\delta = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ and 0.05 are applied for all the cases. The Zener anisotropic factor A , Young's modulus E , and Poisson's ratio ν which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. These quantities are related to the bulk modulus B and the shear modulus G by the following relations:

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (3)$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (4)$$

$$\nu = (3B - E)/6B \quad (5)$$

The traditional mechanical stability conditions ($P = 0$ GPa) in cubic crystals on the elastic constants are known as: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$ [22]. In our knowledge there are no calculations or experimental data for NaTaO₃. Our calculated elastic constants in Table 2 obey these stability conditions. We note that the results calculated by GGA-PBE are closest to those of experience.

The elastic anisotropy of crystals has an important implication in materials science since it is highly correlated with the possibility to induce microcracks in the materials. To quantify the elastic anisotropy of the KTaO₃ and NaTaO₃ compounds, we have computed the anisotropy factor A from the present values of the elastic constants using Eq. (3). For a completely isotropic material, A is equal to "1", while any value smaller or larger than "1" indicates anisotropy. The magnitude of the deviation from "1" is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal. The obtained anisotropy parameter values are A of 0.9601 with GGA-PBE96 and 0.9603 with GGA-PBEsol for NaTaO₃, for KTaO₃ the values are 0.945 with GGA-PBE96 and 0.956 with GGA-PBEsol. It is interesting to note that our calculations give A values close to unity KTaO₃ and NaTaO₃ (a characteristic of highly isotropic systems).

From the perspective of ductility and brittleness, a simple relationship, which empirically links the plastic properties of materials with their elastic moduli, was proposed by Pugh [23]. A high B/G ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to the brittle nature. The critical value which separates ductile and brittle materials is around 1.75; i.e. (brittle $< 1.75 <$ ductile). The B/G ratios calculated for KTaO₃ and NaTaO₃ are respectively 1.059

Table 3
Calculated bandgap and the valence band widths of KTaO₃ and NaTaO₃.

	KTaO ₃	NaTaO ₃
<i>E_g</i> (eV)		
Present work		
GGA-PBE96	2.151	2.2583
GGA-PBEsol	2.1355	2.2832
GGA-WC06	2.1186	2.2549
GGA-EV	2.6164	2.6958
LDA-mbj	3.3981	3.6942
Experiment		
	3.75 [35] 3.42 [37]	4.0 [36], 3.96 [38]
Other works		
	2.158 [27]	2.3 [25], 2.29043
	2.13896 [28], 2.16 [39],	[28], 2.65 [40]
<i>UVBW</i>		
Present work		
GGA-PBE96	5.4375	5.5107
GGA-PBEsol	5.5617	5.6179
GGA-WC06	5.5436	5.5994
GGA-EV	5.1358	5.3116
LDA-mbj	5.4096	5.5727
Experiment		
	5.5 [41]	-
Other works		
	5.637 [27]	-

with GGA-PBE96 and 0.9973 with GGA-PBEsol, 1.0086 with GGA-PBE96 and 0.9629 with GGA-PBEsol, which allows us to classify these compounds as brittle materials.

3.2. Electronic properties

The calculated electronic band structure for KTaO₃ and NaTaO₃ along high-symmetry directions in the BZ and total (TDOS) densities of states are shown in Fig. 3., where symmetry points $\Gamma(0,0,0)$, $X(1,0,0)$, $M(1,1,0)$ and $R(1,1,1)$ are indicated in units of π/a along with the symmetry axes: $A(x,0,0)$, $Z(1,x,0)$, $\Sigma(x,x,0)$ and $A(x,x,x)$, x being in the range $0 < x < 1$. We found that they have an indirect band gap with the maximum of the valence band lying at the R -point and the minimum of the conduction band lying at the Γ -point. It is well known that the GGA usually underestimate the energy gap [31–33]. The important features of the band structure (main band gaps and valence band widths) and a comparison of our results with the experimental and other theoretical data are given in Table 3. For KTaO₃, our calculated energy gaps are about 37% smaller than the experimental ones for the GGA-PBE96, 38% for GGA-WC06, 23% for the GGA-EV, 37% for the GGA-PBEsol and 0.8% for The modified Becke–Johnson potential (mBJ) as proposed by Tran and Blaha [34].

For NaTaO₃, the energy gaps of our work are about 43% smaller than the experimental ones for the GGA-PBE96, GGA-WC06, GGA-PBEsol, and 32% for the GGA-EV and 7.75% for LDA-mbj. We notice that the LDA-mbj gives us unexpected results.

Our results for the valence band widths are similar to those previously found in the experimental and other works. There are no calculations or experimental data for NaTaO₃.

The total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) for KTaO₃ and NaTaO₃ are shown in Fig. 4. Where the top of the valence band was set to 0 eV. From the figure of the density of states (-19 to 15 eV), there are three regions for NaTaO₃ and four regions for the KTaO₃.

For NaTaO₃ The bands with the lowest energy in Fig. 4 between -15.74 and -17.68 eV are mainly the contribution of $O 2s$, $Ta 6s$ and $Ta 5d$. The valence bands lying between -5.60 eV and the Fermi level are mainly due to $O 2p$ states hybridized with $Ta 5d$, so

there is a covalent bond between the O and the Ta and finally, the conduction bands are mainly the contribution of Na 3s, 3p and Ta 5d, 6p and O 2p.

For KTaO_3 , the bands between $-17,45$ and $-15,72$ eV are mainly the contribution of O 2s, Ta 6s and Ta 5d, the second region below the Fermi level is between $-11,19$ and $-10,65$ eV is only the contribution of K 3p, The valence bands lying between $-5,51$ eV and the Fermi level are mainly due to O 2p states hybridized with Ta 5d, which means the existence of a covalent type bond between the O and the Ta.

The charge density plot for [110] direction in Fig. 5 indicates that there is a strong ionic character as can be seen along the (K,Na)-O bond while the Ta-O bond has strong covalent character.

3.3. Thermodynamic properties

The calculation of the thermodynamic properties of materials is very important in the field of solid-state physics and industrial applications. Furthermore, investigate these properties is of great interest to extend our knowledge on their specific behavior when submitted to the effect of high-pressure and high-temperature environments. Since the coming of modern technologies (geophysics, astrophysics, particle accelerators and fusion reactors), from

which we hope access to new advances and innovations in material science to reach higher performances.

To investigate the thermodynamic properties of KTaO_3 and NaTaO_3 , we apply the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program [42]. The quasi-harmonic Debye model allows us to obtain all thermodynamics quantities from the calculated energy-volume points, in which the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P; T)$ is expressed as follows:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (6)$$

where $E(V)$, is the total energy per unit cell, PV corresponds to the constant hydrostatic pressure condition, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib} is the vibrational Helmholtz free energy. According to the quasi-harmonic Debye model of phonon density of states, one can write A_{vib} as [43]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (7)$$

where n , is the number of atoms per formula unit, K_B is Boltzmann's constant, $D(\theta_D/T)$ represents the Debye integral. For an isotropic solid, θ_D is expressed as [43,44]:

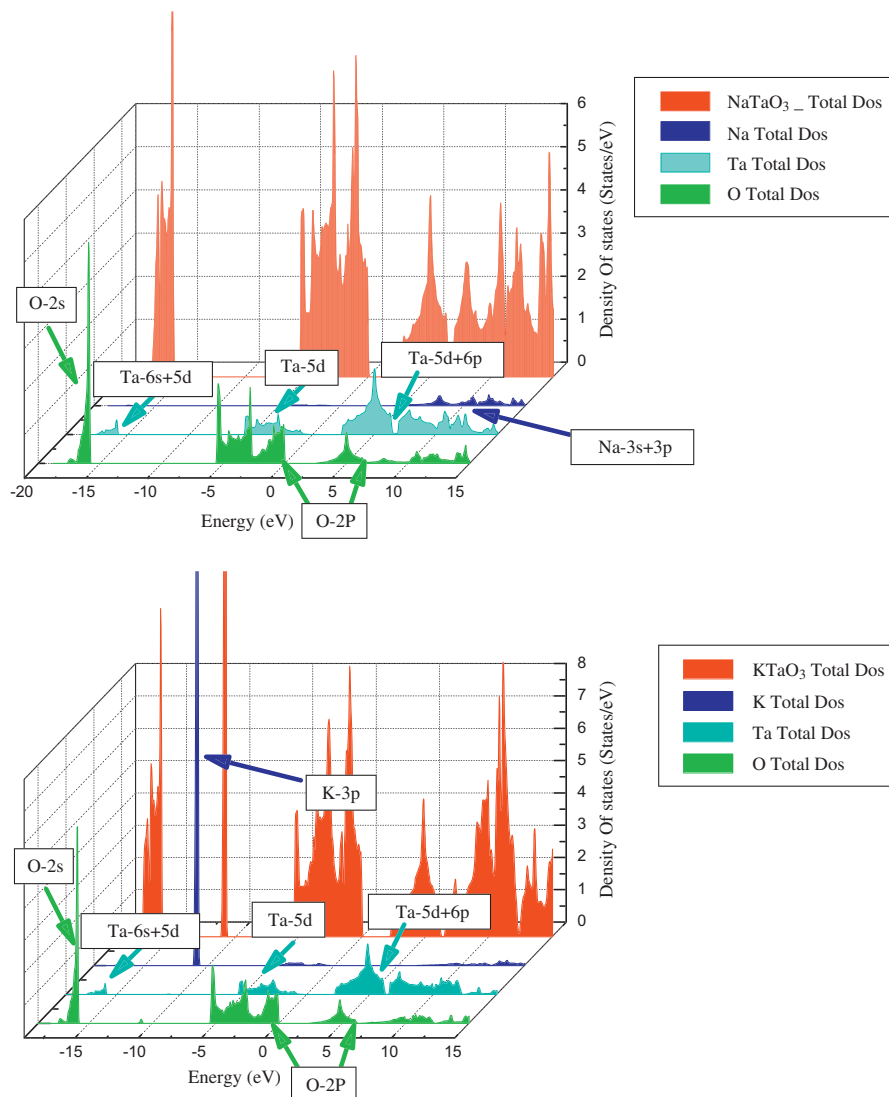


Fig. 4. Calculated partial and total density of states of KTaO_3 and NaTaO_3 .

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (8)$$

where M , is the molecular mass per unit cell; B_S is the adiabatic bulk modulus measuring the compressibility of crystal, which is approximated by static compressibility as [42]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (9)$$

$f(\sigma)$ and B_S are given by Refs. [45,46], the Poisson ν is taken as 0.25 [47]. Therefore, the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P; T)$ as a function of $(V; P; T)$ can be minimized with respect to volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (10)$$

By solving Eq. (10), we get the thermal equation (EOS) $V(P, T)$. Heat capacity at constant volume C_V and thermal expansion coefficient α are given by [48]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (12)$$

where γ is the Grüneisen parameter, which is defined as

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (13)$$

Through the quasi-harmonic Debye model, it is possible to calculate the thermodynamic quantities of any temperatures and pressures of KTaO_3 and NaTaO_3 , from the calculated $E-V$ data at $T = 0$ and $P = 0$.

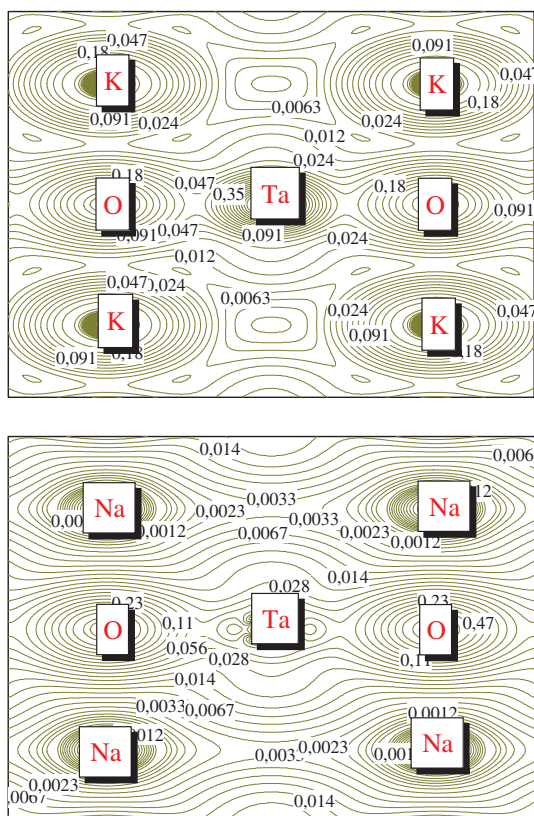


Fig. 5. Calculated charge density along the [110] direction of NaTaO_3 and KTaO_3 .

The temperature and pressure dependences of the lattice parameter of KTaO_3 and NaTaO_3 are shown in Fig. 6. The thermal properties are monitored in the temperature range from 0 to 800 K, where the quasi-harmonic model is probably valid, since we are far from the melting temperature. The pressure effect is studied in the 0–20 GPa range. In this figure, we observe two competitive phenomena involved in this variation. In fact the temperature has tendency to increase the lattice parameter (or volume) and the pressure decrease it. We can note the rate of increase is very moderate. Finally, through this variation, the effect of temperature remains dominant.

The Fig. 7, shows the evolution of bulk modulus as function of temperature in the 0–1200 K range at various pressures from 0 to 20 GPa. We can see that the bulk modulus is nearly constant from 0 to 100 K. From $T > 100$ K, the compressibility increases with the increasing of temperature at a given pressure and decreases with Pressure at a given temperature and the shape of the curve is nearly linear. The results are due to the fact the effect of increasing pressure on material is similar as decreasing temperature of material, which means that the increase in temperature on material causes a reduction of its hardness.

The specific heat of a material is due essentially to the vibrational motion of the ions. However a small part of heat is due to the motion of free electron, which becomes important at high temperature, especially in transition metals with electrons in incomplete shells. The specific heat is another thermal property important in the processing operation of casting of heat treatment, since it determines the amount of heat required in the process. The heat capacity of a substance is a measure of how well the

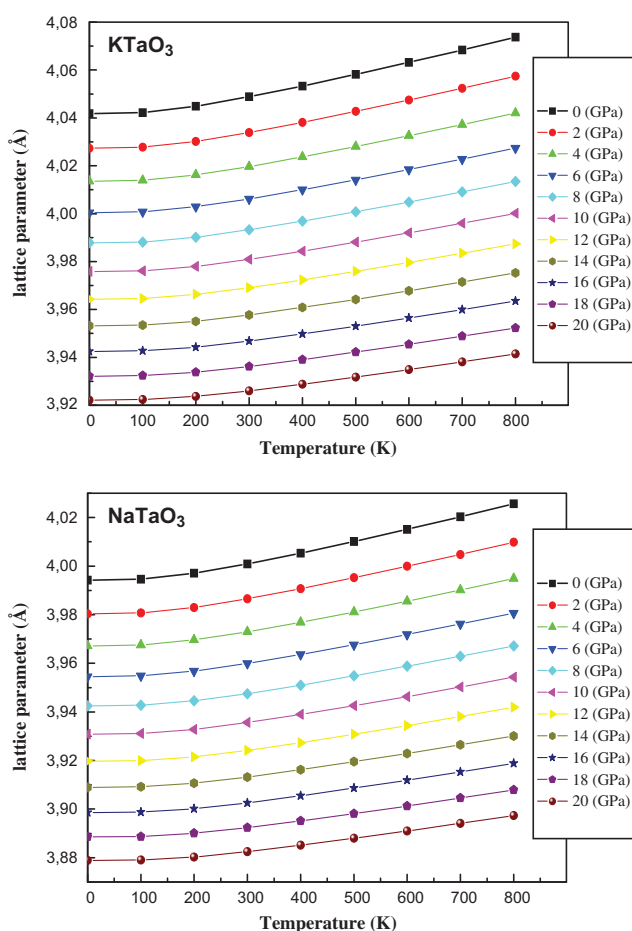


Fig. 6. Variation of lattice parameter as function of temperature for KTaO_3 and NaTaO_3 at different pressures.

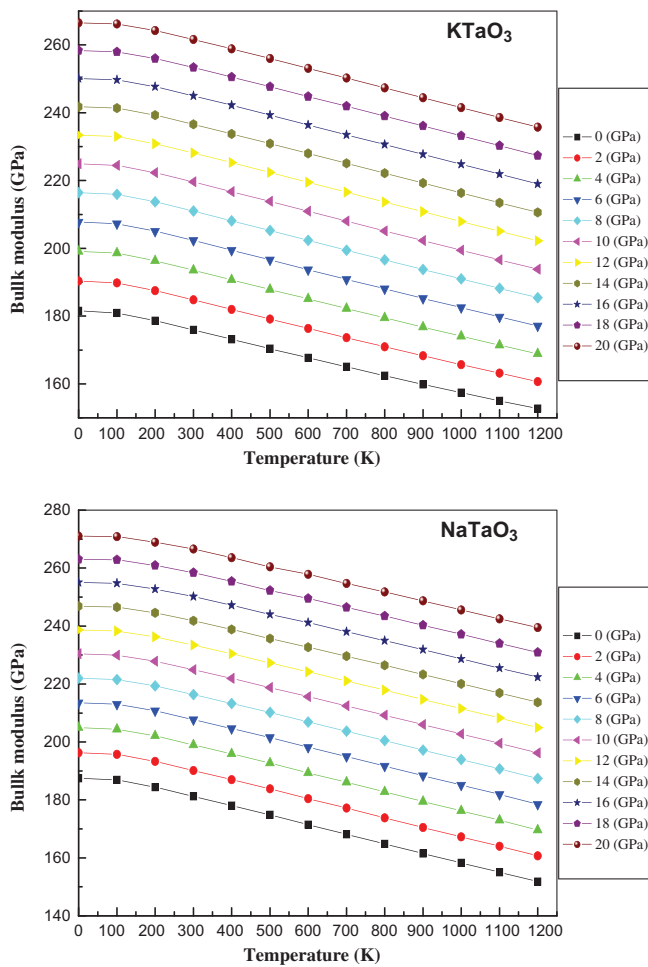


Fig. 7. Variation of the bulk modulus versus temperature at various pressures for KTaO_3 and NaTaO_3 .

substance stores heat. Whenever we supply heat to a material, it will necessarily cause an increase of temperature. This latter parameter provides us essentially an insight into its vibrational properties that are needed for many applications.

We present in Fig. 8 the relationship between heat capacity at constant volume and temperature in 0–20 GPa range pressure for KTaO_3 and NaTaO_3 . At high temperature, the Debye model joints Dulong–Petit limit [49]. Beyond about 900 K, C_V remains constant and it almost approaches a constant known as the Dulong–Petit, its value is about $\sim 124 \text{ J/mol K}$. Then heat capacity varies following form $C_V \sim 3R$, at low temperature ($< 900 \text{ K}$) its variation is proportional to $\sim T^3$.

4. Conclusions

In this paper, we have applied a FP-(L)APW+lo method to study structural, electronic and thermodynamic properties of KTaO_3 and NaTaO_3 . For the two compounds, the calculated structural parameters are in good agreement with the experimental and the theoretical reports. The analysis of electronic properties shows that KTaO_3 and NaTaO_3 are indirect gap compounds. The calculated elastic constants obey to the cubic stability conditions. Finally, we have conducted a detail analysis of thermodynamic properties using the quasi-harmonic Debye-model. We deduced that the predicted heat capacity C_V of NaTaO_3 and KTaO_3 material is close to the Dulong–Petit, which is common to all solids at high temperature.

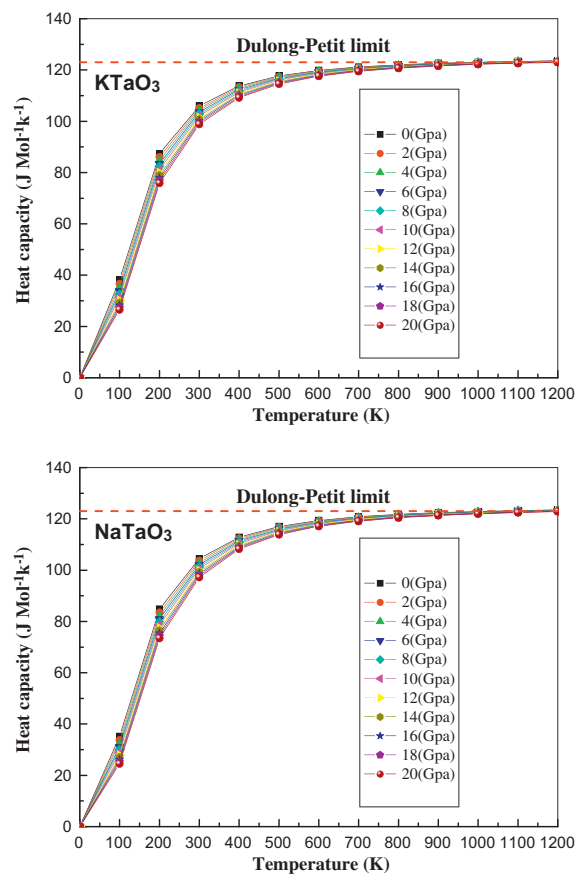


Fig. 8. Variation of the heat capacities C_V versus temperature at different pressures for KTaO_3 and NaTaO_3 .

Acknowledgments

We kindly acknowledge Mohammad I.A. AbuHamdi Palestine Polytechnic University (PPU), G. Vergoten Lille France for their help.

References

- [1] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, Phys. B 351 (2004) 158.
- [2] H. Bouafia et al., Phys. B 407 (2012) 2154–2159.
- [3] G. Suyal, E. Colla, R. Gysel, M. Cantoni, N. Setter, Nano Lett. 4 (2004) 1339.
- [4] H. Kato, A. Kudo, Chem. Phys. Lett. 295 (1998) 487.
- [5] A. Kudo, H. Kato, I. Jsuji, Chem. Phys. Lett. 33 (2004) 1534.
- [6] Wilfried Wunderlich, J. Nucl. Mater. 389 (2009) 57.
- [7] H. Kato, A. Kudo, Chem. Phys. Lett. 295 (5&6) (1998) 487.
- [8] B. Rechav, Y. Yacoby, E.A. Stern, J.J. Rehr, Phys. B 208–209 (1995) 325–326.
- [9] A. Kudo, H. Kato, Chem. Phys. Lett. 331 (2000) 373–377.
- [10] V. Vikhmin, S. Eden, M. Aulich, S. Kapphan, Solid State Commun. 113 (2000) 455–460.
- [11] K. Nakamura, K. Imai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08196328, 1996.
- [12] A. Tagantsev, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1182–1184.
- [13] D.D. Koelling, B.N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (1977) 3107.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [17] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [18] F.D. Murnaghan, Prot. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [19] G.I. Csonka, J.P. Perdew, et al., Phys. Rev. B 79 (2009) 155107.
- [20] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493.
- [21] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys. Rev. B 41 (1990) 10311–10323.
- [22] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, 1972.
- [23] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [24] S. Cabuk, H. Akkus, A.M. Mamedov, Phys. B 394 (2007) 81–85.
- [25] B.J. Kennedy, A.K. Prodjosantoso, C.J. Howard, J. Phys. Condens. Matter 11 (1999) 6319.

- [26] E. Ece Eyi, Suleyman Cabuk, *Philos. Mag.* 90 (21) (2010) 2965–2976.
- [27] Suleyman Cabuk, *Phys. Status Solidi B* 247 (1) (2010) 93–97.
- [28] Na Zhao, Yue-Hua Wang, Qing-Xi Wang, Wen-Jing Hu, *J. Solid State Chem.* 194 (2012) 37–42.
- [29] R. Comes, G. Shirane, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 1886.
- [30] Y. Shiozaki, E. Nakamura, T. Mitsui (Eds.), *Ferroelectrics and Related Substances*. Landolt–Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 36: Oxides, Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [31] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [32] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [33] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 (1989) 7840.
- [34] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401(1)–226401(4).
- [35] U. Hiromoto, T. Sakudo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 38 (1975) 183.
- [36] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4285.
- [37] J.W. Liu et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2269.
- [38] J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, Z.G. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2269–2272.
- [39] Karoliina Oksanen Screened hybrid functional study of. SrTiO₃ and KTaO₃ perovskites. Faculty of Information and Natural Sciences. Bachelor's thesis. Espoo 27.9.2010.
- [40] Pushkar Kanhere, Jawad Nisar, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22767–22773.
- [41] K. Kuepper et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 8213.
- [42] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [43] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [44] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [45] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [46] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [47] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [48] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.
- [49] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.



Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices



Theoretical investigation of structural, elastic, electronic, and thermal properties of KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 Perovskites



H. Bouafia ^{a,c,*}, B. Sahli ^a, S. Hiadsi ^c, B. Abidri ^b, D. Rached ^b, A. Akriche ^c, M.N. Mesli ^c

^a Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria

^b Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabès, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria

^c Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Département de Physique, BP1505 El m'naouar, Oran, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 August 2014

Received in revised form 28 February 2015

Accepted 5 March 2015

Available online 13 March 2015

Keywords:

Fluoride-Perovskites

DFT

FP-(L)APW+lo

GGA-PBEsol

LDA-(mBJ)

Elastic constants

Electronic properties

ABSTRACT

All-electron self consistent Full Potential Augmented Plane Waves plus local orbital (FP-APW+lo) method within PBE and PBEsol Generalized Gradient density approximations are used to investigate structural, elastic, electronic and thermal properties of the cubic KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ Perovskites. The calculated structural parameters such as equilibrium lattice constants, bulk moduli and their pressure derivatives are well consistent with the experimental and theoretical data. Using Mehl method, the elastic constants and their related parameters such as Young modulus, shear modulus and Poisson ratio are calculated for these materials. Electronic band structure investigation shows that LDA approximation within mBJ potential provides an enhancement band gap value of 55.49%, 43.64% and 47.81% respectively for KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ compared to GGA-PBE. Therefore, these compounds exhibit clearly an indirect wide-gaps from R to Γ for both KCaF_3 , NaCaF_3 and from M to Γ for $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$. Furthermore we have analyzed the thermodynamic properties by using the quasi-harmonic Debye model. We have also, predicted the dependent-temperature behavior of heat

* Corresponding author at: Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria. Tel.: +213 778149030.

E-mail address: hamza.tssm@gmail.com (H. Bouafia).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.004>

0749-6036/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

capacities and the volume of unit cell in wide range temperatures for these compounds.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fluoride-Perovskites crystals are becoming increasingly useful and have been the subject of many research works adapted to some specific needs, because of their relatively simple crystal structure and their wide band gaps [1,2]. The physical properties of these materials have attracted new application domains and new fields of science [3]. An important area of applications [4] such as piezoelectric system [5], optical property [6–9], magnetic and elastic properties [10–12], ionic conducting [13], super conducting [14,15] and luminescence capacitor [16].

The KCaF_3 compound particularly arouses a large industrial and technological interest because of its interesting optical property [17] in the field of lens technology and transparent optical coatings [18]. An experimental study on KCaF_3 compound carried out by Liu and Shi [19] shows that this latter material exhibits a cubic symmetry of perovskite structure at ambient conditions despite incorporation of the Eu^{2+} ; its structure remains not appreciably affected. In addition, Chadwick et al. [20] report the results of ionic conductivity and a fast-ionic conduction at higher temperatures for KCaF_3 compound. However, Murtaza et al. [21] have predicted for the first time the rigidity of this compound (bulk modulus and its pressure derivative) as well as the electronic and optical properties through several functional including EV-GGA and WC-GGA. Expected results confirm the technological and physical importance of this compound. This achievement has motivated us to undertake further study of this work.

On the other hand Edwardson et al. [22] performed molecular dynamic simulations for NaCaF_3 to predict their electronic, structural and vibrational properties and they predicted that NaCaF_3 will have the same importance if it could be formed experimentally. Using pulsed laser, recently, Smith et al. [23] make an attempt to produce NaCaF_3 in the form of thin film samples. Unfortunately, in the available literature there are a few experimental and theoretical studies devoted to study the physical properties of KCaF_3 and NaCaF_3 compounds. Therefore, many properties of these compounds remain unknown, in particular, there are no experimental and theoretical calculations exploring their mechanical properties including their elastic constants.

We considered useful to provide in this paper, a complementary and comparative study of some theoretical works by examining the structural, elastic, electronic and thermal properties of KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ compounds. The lack of available results concerning some properties of these materials has strongly motivated our choice of these compounds. Using ab initio approach, we plan to investigate their physical properties.

Fluoride-Perovskites are among the most symmetrical cubic structures. These compounds are conventionally represented by the general formula ABF_3 , in which the atoms Wyckoff positions are A (0,0,0), B (0.5,0.5,0.5) and F (0.0,0.5,0.5), (0.5,0.5,0.0) (0.5,0.0,0.5) [24], where A and B stand for alkali metals and alkaline earth metals respectively.

Sections are organized as follows: Section 2 describes calculation technique which gives computational details. Section 3 presents results with discussions of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties and all available results are compared. The last section concludes the work.

2. Computational method

We use in the present paper the generalized gradient approximation method (GGA-PBE and GGA-PBEsol) [25] for exchange–correlation potential using the self-consistent full potential linearized augmented plane wave FP-(L)APW+lo method [26] of DFT [27] as implemented in the Wien2k code [28], which is one of the most successful quantum mechanical approaches to matter. The basis function is raised up to $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 8.5$ (R_{MT} is the smallest atomic sphere radius; K_{MAX} gives the

magnitude of the largest K vector in the plane wave expansion). Inside atomic spheres, the maximum value of the partial wave is $l = 10$ while charge density is Fourier expanded up to $G_{\max} = 12$. In the Brillouin Zone, the \mathbf{k} integration is performed up to a (12,12,12) grid in the Irreducible Brillouin Zone (IBZ) [29]. For our compounds, Muffin–tin radii values of K, Na, Ca and F are respectively 2.1, 2.0, 1.9, and 1.7 atomic units (a.u.). We argue that the self-consistency calculations converge when the difference of the total energy is stable inside 10^{-4} Ry.

3. Results and discussions

3.1. Structural and elastic properties

Firstly, we have computed the equilibrium lattice parameter, by minimizing the crystal total energy calculated for different values of lattice constant by means of Murnaghan state equation [30] as illustrated in Fig. 1a–c.

The bulk modulus (which is generally considered as the resistance of a material when its volume changes under the influence of pressure) and its pressure derivative are also calculated based on the same Murnaghan state equation for KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{CaF}_3$ materials. The results are given in Table 1 along with experimental and other theoretical values available in literature.

Using GGA–PBE method, the present value of optimize lattice parameter for KCaF_3 compound in Perovskite structure is roughly 1.73% higher than available experimental results. On the other hand, using GGA–PBEsol method the obtained result is quite accord with the experimental value. Also it confirms tests made on this functional by Csonka et al. [31]. Concerning the bulk modulus and its derivative of the latter material, our results are in a good agreement with other theoretical studies. For NaCaF_3 , our obtained result for the lattice parameter is in good agreement with available theoretical study.

We emphasize that to our best of knowledge there is no experimental data in literature for NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{CaF}_3$ compounds; therefore future measurements will testify to all calculated results. We obviously note that the lattice constant increases with increasing atomic size of A cation for all compounds.

Elastic constants are significant parameters that provide important information concerning dynamical and mechanical behaviors of a material submitted to an externally applied stress. They are often used to characterize resist deformation capacity. Therefore, it is essential to study elastic constants to understand many of their physical properties such as the elasticity, mechanical stability and stiffness material. Through geometric optimization the elastic constants can be obtained for single crystal.

It is well know that the cubic structure has three independent elastic constants, i.e., C_{11} , C_{12} and C_{44} . Using standard Mehl method [32], we have calculated these parameters at zero pressure for KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{CaF}_3$ materials and are tabulated in Table 2.

In order to study material stability in Perovskite structure, strain energy of a crystal should be positive that's the criteria for mechanical stability. For a cubic crystal it means that the elastic constants should satisfy: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$ [33]. Table 2 contains calculated elastic constants satisfying these stability conditions.

To investigate polycrystalline materials hardness, we usually measure the Zener anisotropic factor A , Young's modulus E , and Poisson's ratio ν . Bulk modulus B and shear modulus G are expressed in terms of these quantities by relations:

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (1)$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (2)$$

$$\nu = (3B - E)/6B \quad (3)$$

When micro cracks occur, they can cause significant damages in materials. That is why elastic anisotropy of crystals is important in materials science. We have used Eq. (1) to compute the anisotropy factor A from the available values of the elastic constants; we can then quantify the elastic anisotropy

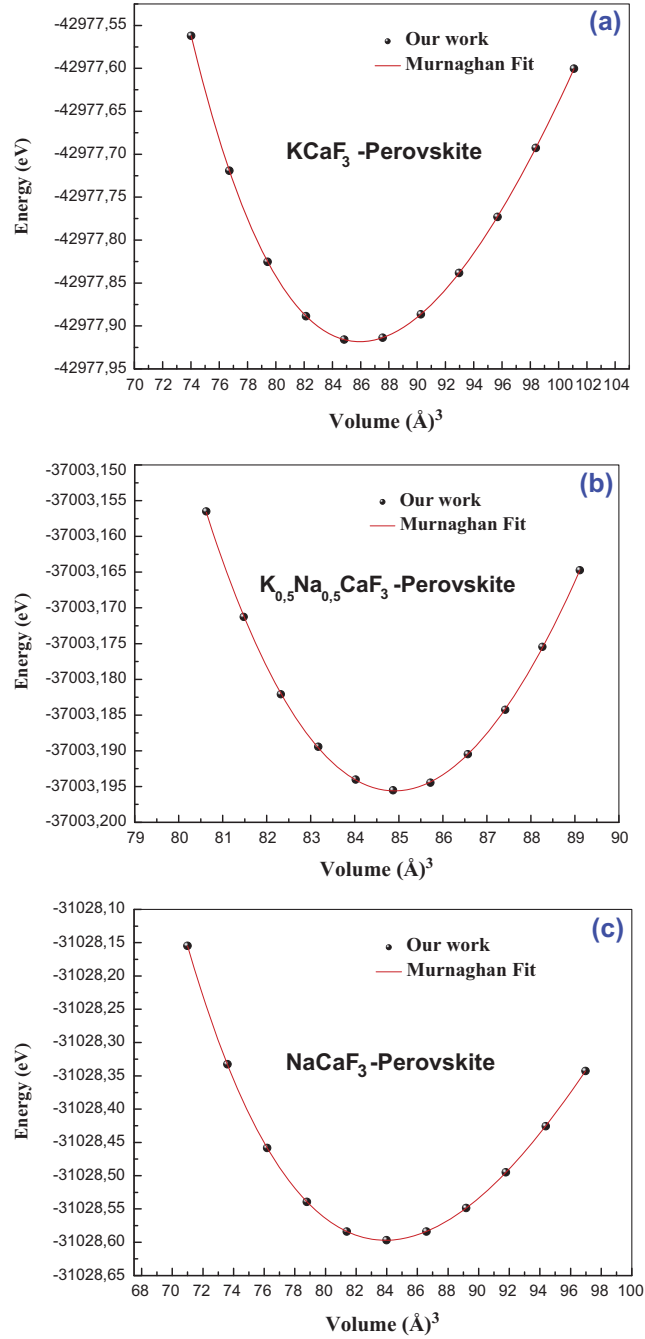


Fig. 1. Total energy versus volume curve for KCaF₃ (a), K_{0,5}Na_{0,5}CaF₃ (b) and NaCaF₃(c).

Table 1

Calculated lattice parameter a (Å), bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B' of KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$, compared to some available data.

Materials	References	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'
KCaF_3	Present work: GGA-PBE	4.4866	46.4373	4.5092
	Present work: GGA-PBEsol	4.4131	51.3758	4.6725
	Theory [21]	4.424	49.0	4.038
	Experimental [38]	4.41	–	–
$\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{CaF}_3$	Present work: GGA-PBE	4.4607	47.6945	3.9081
	Present work : GGA-PBEsol	4.3946	51.7352	4.2405
	Theory	–	–	–
	Experimental	–	–	–
NaCaF_3	Present work: GGA-PBE	4.4387	47.3636	4.3813
	Present work: GGA-PBEsol	4.3783	51.8842	4.4656
	Theory [22]	4.316	–	–
	Experimental	–	–	–

Table 2

Calculated elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} (in GPa).

Materials	References	C_{11}	C_{12}	C_{44}
KCaF_3	Present work: GGA-PBE	104.5022	17.4048	42.5742
	Present work: GGA-PBEsol	121.3971	16.3651	52.7411
$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$	Present work: GGA-PBE	109.3993	16.8420	45.8185
	Present work: GGA-PBEsol	122.7013	16.2521	52.6108
NaCaF_3	Present work: GGA-PBE	113.4002	14.3452	48.6233
	Present work: GGA-PBEsol	126.2181	14.7172	59.8453

Table 3

Calculated shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Zener anisotropy factor A , and Poisson's ratio ν .

Materials	References	E	G	A	ν
KCaF_3	Present work: GGA-PBE	98.5111	42.9640	0.9776	0.1464
	Present work: GGA-PBEsol	117.7343	52.6511	1.0042	0.1180
$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$	Present work: GGA-PBE	104.4319	46.0025	0.9900	0.1350
	Present work: GGA-PBEsol	118.2859	52.8563	0.9884	0.1189
NaCaF_3	Present work: GGA-PBE	109.2809	48.9849	0.9817	0.1154
	Present work: GGA-PBEsol	127.0943	58.2073	1.0734	0.0917

of the KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$. Factor A is equal to “1” only if the material is totally isotropic otherwise material is anisotropic (A is less or greater than “1”). Crystal is characterized by an elastic anisotropic parameter which degree measurement defines the magnitude of the deviation from “1”. Table 3 contains founded anisotropy parameter values.

Pugh [34] proposed a simple relationship characterizing ductility and fragility. This relation relates empirically plastic materials properties with their elastic moduli. A high B/G ratio and a low value are assigned respectively to ductility and brittleness. A critical value of about 1.75 is the boundary between ductile and brittle materials: brittle $< 1.75 <$ ductile. B/G ratios calculated for KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 are 1.0808, 1.0367 and 0.9669 using GGA-PBE and respectively 0.9757, 0.9787 and 0.8913 using GGA-PBEsol. Following these results, we can classify these compounds as brittle materials.

It is worth mentioning an important parameter which is the Debye temperature. This temperature is closely linked to several physical properties such as the elastic constants and specific heat temperature. In order to calculate the Debye temperature, we use the standard method of elastic constants giving the classical relations [35]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (4)$$

where h is Planck's constants, k is Boltzmann's constant, n is the number of atoms per formula unit, N_a is Avogadro's number, $\rho = M/V$ is the density, M is the molecular mass per formula unit and V_m is the average wave velocity which is obtained from [36]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5)$$

V_l and V_t stand for longitudinal and transverse elastic wave velocities, respectively. They are obtained from Navier's equations [37]:

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (6)$$

and

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Table 4 contains computed average longitudinal, transverse elastic wave velocities and Debye temperature for KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$. Concerning these compounds, we unfortunately know that there are no theoretical or experimental data available in literature for these properties.

3.2. Electronic properties

From the calculations of band structures of KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 we deduce that KCaF_3 and NaCaF_3 contain an indirect band gap with maximum valence band and minimum conduction band lying respectively at the R -point and the Γ -point. Calculations have been made using GGA-PBE, GGA-PBEsol and The modified Becke–Johnson potential (mBJ) as stated by Tran and Blaha [39]. Similarly, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ band gap is indirect with the maximum valence band and minimum conduction band lying respectively at the M -point and the Γ -point. Fig. 2 shows KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ band structures. It should be noted that generally GGA underestimates the energy gap [40–42]. Table 5 shows founded band structure results (main band gaps and valence band widths). As there are no experimental data available for the band gap and the valence band widths in literature, a comparison of our results with other theoretical data is also given in the same table.

Using LDA-mBJ for KCaF_3 and NaCaF_3 , we have found results of calculated energy gaps in a good agreement with Murtaza et al. [21] and Edwardson et al. [22] results respectively with an enhancement of 55.49% and 43.64% compared to GGA-PBE. For $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ there is a difference of about 47.81% between the two values founded by LDA-mBJ and GGA-PBE respectively. There are no calculations or experimental data, nevertheless our data results for the valence band widths are similar to each other.

Fig. 3 shows total density of states (DOS) and partial density of states (PDOS) for KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$. Three energetically separated bands exist for KCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ while there are

Table 4

Calculated longitudinal, transverse and average sound velocity V_l , V_t , V_m (in m s^{-1}) and the Debye temperature θ_D (in K).

Materials	References	V_l	V_t	V_m	θ_D
KCaF_3	Present work: GGA-PBE	6436.4332	4142.4851	4548.2423	515.9477
	Present work: GGA-PBEsol	6797.8916	4473.5450	4898.5100	564.9365
$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$	Present work: GGA-PBE	6744.5314	4380.9406	4804.7829	548.2140
	Present work: GGA-PBEsol	6982.4000	4591.9736	5028.5970	582.3806
NaCaF_3	Present work: GGA-PBE	7030.2709	4635.3878	5074.5048	581.8584
	Present work: GGA-PBEsol	7383.3611	4950.1490	5407.5042	628.5948

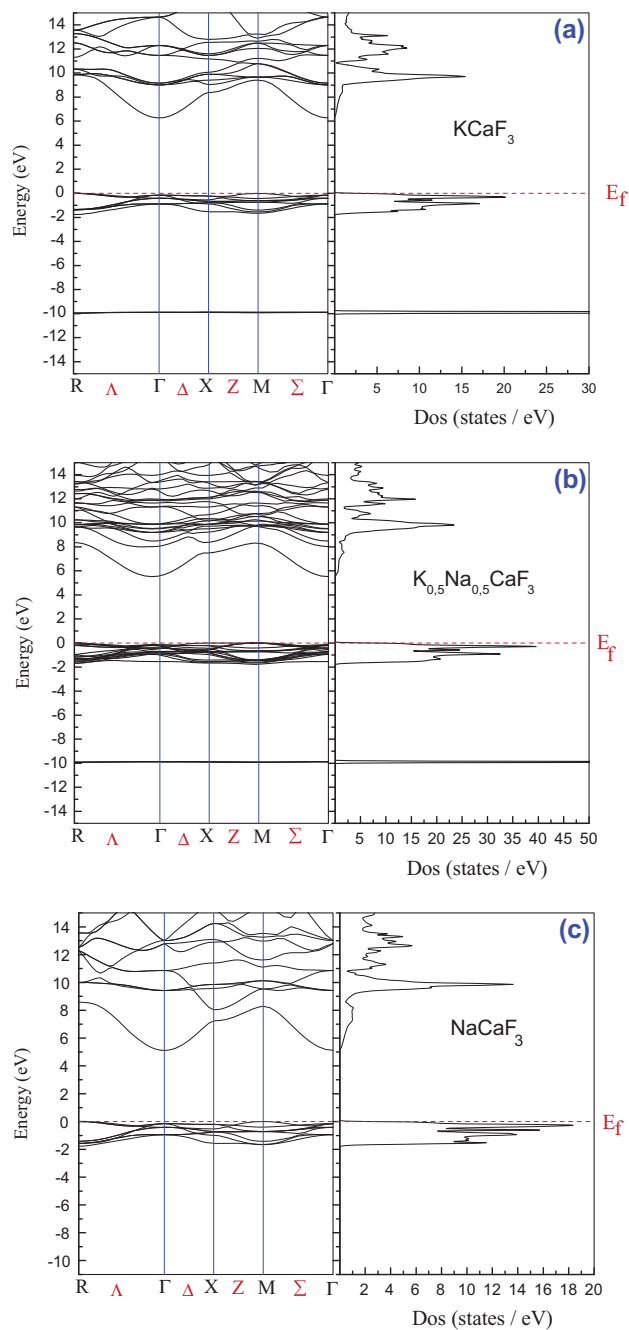


Fig. 2. The total density of states and the band structure for KCaF_3 (a), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ (b) and NaCaF_3 (c). The zero of energy corresponds to the Fermi level.

two energetically separated regions for NaCaF_3 . The bands with the lowest energy in Fig. 3(a) and (b) are mainly due to K 3p (For our compounds), these bands do not appear in the case of NaCaF_3 Fig. 3(c). The F 2p states hybridized with Ca 3p and Ca 4s are the main reason for the existence of the valence

Table 5Calculated band gap “Eg” (eV) and the valence band widths “VBW” (eV) of KCaF₃, NaCaF₃ and K_{0.5}Na_{0.5}CaF₃.

Materials	References	Eg	VBW
KCaF ₃	Present work: GGA-PBE	6.15169 (R-I)	1.70106
	Present work: GGA-PBEsol	6.27089 (R-I)	1.76515
	Present work: LDA-mBJ	11.08549 (R-I)	1.26021
	Theory [21]	8.50 (WC-GGA), 10.10 (EV-GGA)	–
	Experimental	–	–
Na _{0.5} K _{0.5} CaF ₃	Present work: GGA-PBE	5.39935 (M-I)	1.70279
	Present work: GGA-PBEsol	5.51870 (M-I)	1.76792
	Present work: LDA-mBJ	11.29287 (M-I)	1.24767
	Theory	–	–
	Experimental	–	–
NaCaF ₃	Present work: GGA-PBE	5.00572 (R-I)	1.71155
	Present work: GGA-PBEsol	5.11560 (R-I)	1.76885
	Our work LDA-mBJ	11.46812 (R-I)	1.24651
	Theory [22]	9.2	–
	Experimental	–	–

bands and then there is a covalent bond between the F and the Ca. Generally, we can say that conduction bands are derived from a mixture of all states of all elements with different contributions.

Fig. 4 shows the charge density plotting for [1 1 0] direction which denotes a strong ionic character over the (K, Na)–F bond. The Ca–F bond has strong covalent character.

3.3. Thermodynamic properties

The thermodynamic properties of materials are among the factors that are at the origin of the development of solid-state physics, chemistry and industrial applications. We must therefore unravel these properties to better understand our compounds behavior when they are subject to specific high temperature and high pressure conditions.

Thermodynamic properties of KCaF₃, K_{0.5}Na_{0.5}CaF₃ and NaCaF₃ are determined using quasi-harmonic Debye model [43]. Through this model, we can get all thermodynamic quantities from the calculated energy–volume. Thus, we can express the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V; P; T)$:

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (8)$$

$E(V)$: Total energy per unit cell.

PV : Constant hydrostatic pressure condition.

$\theta_D(V)$: Debye temperature.

A_{vib} : Vibrational Helmholtz free energy.

A_{vib} can be written according to the quasi-harmonic Debye model of phonon density states as [44]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (9)$$

Quantities n , K_B and $D(\theta_D/T)$ represent the number of atoms per formula unit, Boltzmann's constant and Debye integral respectively. θ_D can be expressed, for an isotropic solid, as [44,45]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (10)$$

where M stands for molecular mass per unit cell, and B_S stands for adiabatic bulk modulus measuring the compressibility of crystal. The latter one is approximated by static compressibility as [43]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (11)$$

Refs. [46,47] provide $f(\sigma)$ and B_S and the Poisson ν is taken as 0.25 [48].

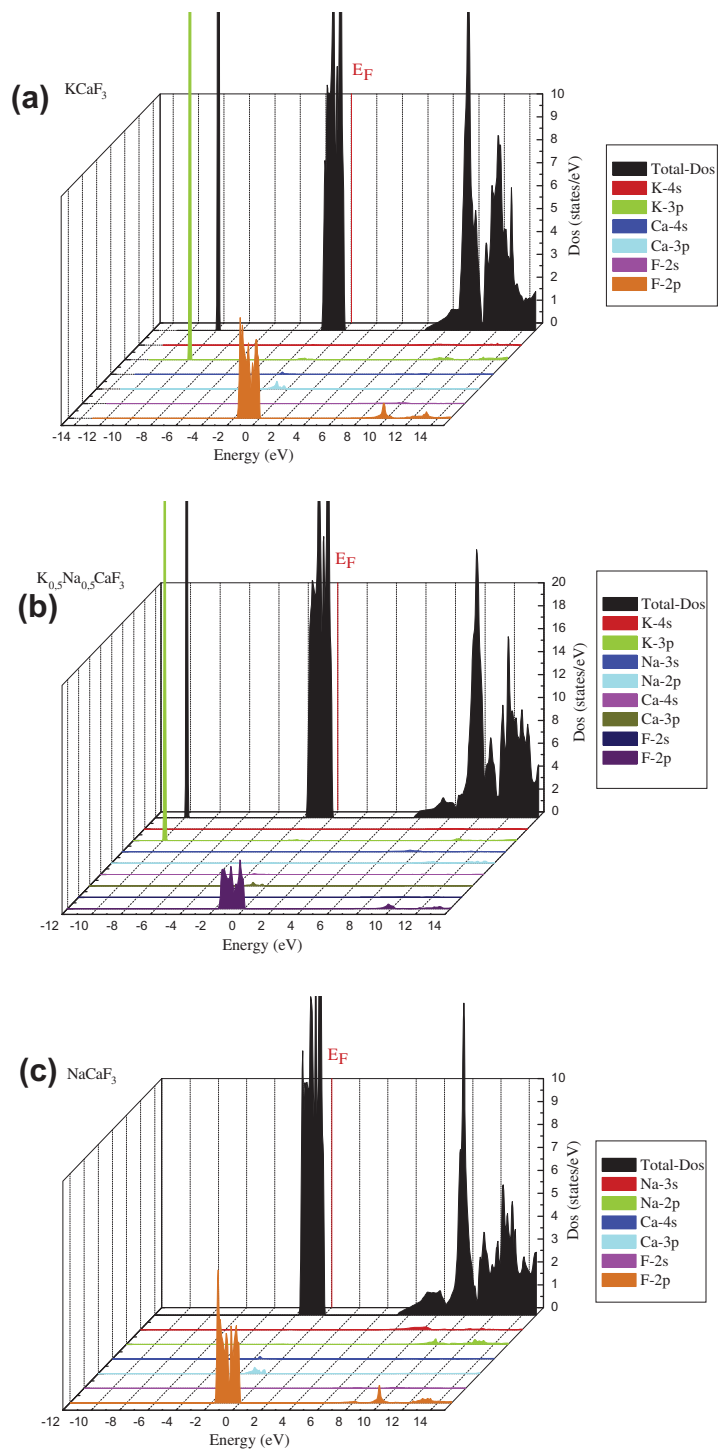


Fig. 3. Calculated partial and total density of states of KCaF_3 (a), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ (b) and NaCaF_3 (c).

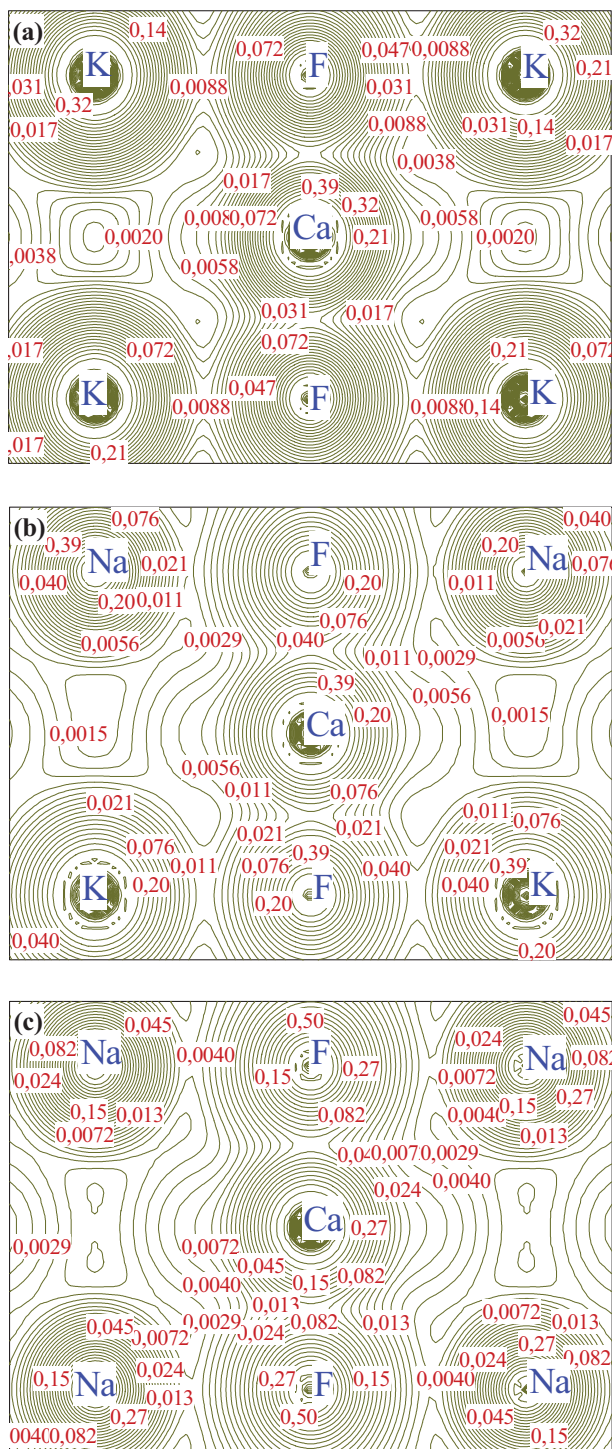


Fig. 4. Calculated charge density along the [110] direction of KCaF₃ (a), K_{0.5}Na_{0.5}CaF₃ (b) and NaCaF₃ (c).

Thus, the non-equilibrium Gibbs function G^* can be minimized compared to the unit cell volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (12)$$

The thermal equation (EOS) $V(P, T)$ is obtained by solving Eq. (12). We can obtain Heat capacity at constant volume C_V , and thermal expansion coefficient α as the following [49]:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (14)$$

where γ is the Grüneisen parameter, which is defined as:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (15)$$

The quasi-harmonic Debye model gives us the opportunity for calculating the thermodynamic quantities [50] of any temperatures for KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 from calculated E - V data at $T = 0$ and $P = 0$.

The vibratory motion of ions is the major cause of the specific heat of a material. Nevertheless, free electron motion could also be the cause of a small heat release that becomes important at high temperature, particularly when electrons occupy incomplete shells in transition metals. Another important thermal property in heat processing operation of casting is the specific heat for the fact that gives the amount of heat required in the process. A measure that indicates the proper way to store heat by a substance is the heat capacity. An increase of the heat of a material causes necessarily an increase of its temperature. This latter parameter provides us essentially an insight into vibrational properties that are needed for many applications.

The increase of temperature effect on the heat capacity of KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 compounds is shown in Fig. 5. Debye model is closer to that of Dulong-Petit limit [51] at high temperature. Above 900 K, C_V is almost constant and tends to a constant known as Dulong-Petit whose value is approximately ~ 124.72 J/mol K. Therefore heat capacity changes according to the form $C_V \sim 3NR$. At low temperature (< 900 K) its variation is proportional to $\sim T^3$. We notice that for any temperature between 0 K and 1200 K, the heat capacity value is the smallest for NaCaF_3 and the largest for the

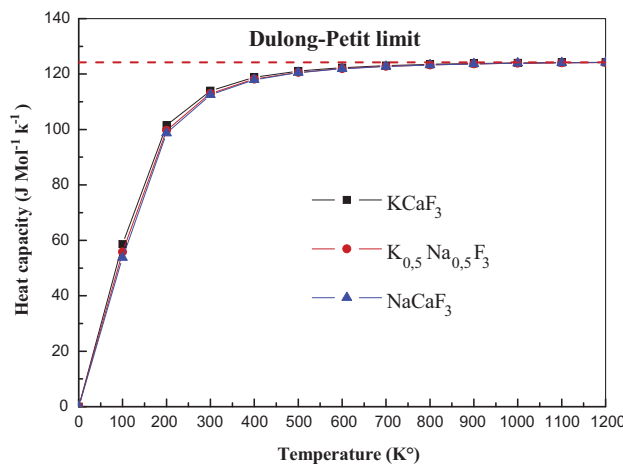


Fig. 5. Variation of the heat capacities C_V versus temperature for KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 .

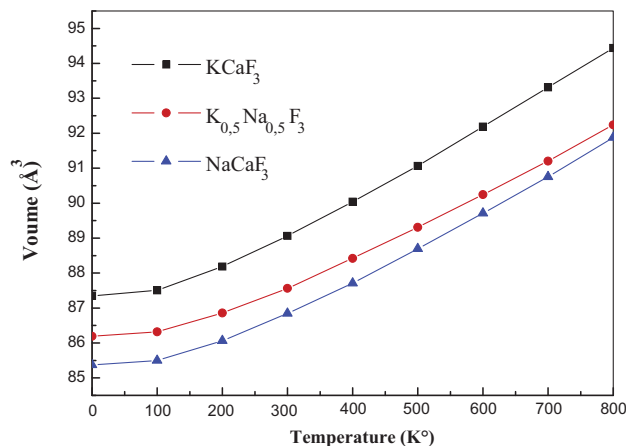


Fig. 6. Variation of the unit cell volume versus temperature of KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 .

KCaF_3 for the fact that this quantity depends on the volume of the unit cell and the molar mass of materials. Similarly we can observe that at a given temperature for our compounds, the difference between the heat capacity values decrease with increasing temperature except for $T = 0$.

Fig. 6 shows the effects of temperature on the volume of KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 unit cell. The thermal properties are represented in the temperature range between 0 K and 800 K only where the quasi-harmonic model is probably valid. Note that the unit cell volume tends to increase with temperature. The curve evolution $V = f(T)$ is almost linear between 100 K and 800 K with a very small increase between 0 K and 100 K. For a given temperature, the volume value of compounds KCaF_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ and NaCaF_3 decreases respectively in a descending order. This is due to the decrease of the molar mass of these materials.

4. Conclusions

For the first time, structural properties of the cubic KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ Perovskites are investigated in this paper. FP-(L)APW+lo method is applied to study structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of these compounds. The lattice parameters calculated results are aligned with the theory. The cubic stability conditions are fulfilled when analyzing elastic properties and calculating constants. Detailed analyzes of electronic properties show that KCaF_3 , NaCaF_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaF}_3$ have a wide indirect band gap. Finally, we have used the quasi-harmonic Debye-model to study the thermodynamic properties. We conclude that the predicted heat capacity C_V of our studied compounds is closer to the Dulong–Petit, which is common to all solids at high temperature.

Acknowledgments

The author B. Abidri kindly acknowledge Mohammad I.A. AbuHamdieh Palestine Polytechnic University (PPU) and Hamid Oughaddou, Cergy-Pontoise University France for their help.

References

- [1] G. Murtaza et al, *Physica B: Condens. Matter* 406 (2011) 4584–4589.
- [2] G. Murtaza, Iftikhar Ahmad, M. Maqbool, H.A. Rahnamaye Aliabad, A. Afaq, *Chin. Phys. Lett.* 28 (11) (2011) 117803.
- [3] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, *Physica B* 351 (2004) 158.
- [4] H.A. Rahnamaye Aliabad, I. Ahmad, *Phys. B: Condens. Matter* 407 (2012) 368–377.
- [5] M. Eibschutz, H.J. Guggenheim, S.H. Wemple, I. Camlibel, M. Didomenico, *Phys. Lett.* 7 (1969) 409.
- [6] G. Murtaza, I. Ahmad, *Phys. B: Condens. Matter* 406 (2011) 3222–3229.
- [7] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1584.

- [8] K. Rao, K. Yoon, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 391.
- [9] Z. Mazurak, A. Ratuszna, P. Daniel, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 375–380.
- [10] A.H. Cooke, D.A. Jones, J.F.A. Silva, M.R. Weils, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8 (1975) 4083.
- [11] R.H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*, Almaz Press Inc., Thunder Bay, Ont., Canada, 2002.
- [12] H. Bouafia et al, *Comput. Mater. Sci.* 75 (2013) 1–8.
- [13] K. Huang, M. Feng, J. Goodenough, C. Milliken, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3620.
- [14] Zahid Ali, Iftikhar Ahmad, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 438–444.
- [15] J. Ihringer, J. Maichle, W. Prandl, A. Hewat, T. Wroblewski, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* 82 (1991) 171.
- [16] V. Vikhmin, S. Eden, M. Aulich, S. Kapphan, *Solid State Commun.* 113 (2000) 455–460.
- [17] N.S. Altshuler, S.A. Basoon, A.A. Karamy, *Phys. Status Solidi (b)* 70 (1975) 127.
- [18] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, D.A. Pawlak, K. Shimamura, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 365.
- [19] Y.L. Liu, C.S. Shi, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 689.
- [20] A.V. Chadwick, J.H. Strange, G. Ranieri, M. Terenzi, *Solid State Ionics* 9–10 (1983) 555.
- [21] G. Murtaza et al, *Solid State Sci.* 16 (2013) 152–157.
- [22] P.J. Edwardson, L.L. Boyer, R.L. Newman Flocken, D.H. Fox, J.R. Hardy, J.W. Flocken, R.A. Guenther, W.N. Mei, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 9738.
- [23] R.W. Smith, J.S. Horwitz, S.B. Qadri, H. Daw-Wu, L.L. Boyer, *Unpublished*.
- [24] B.V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* 44 (2003) 885.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [26] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 3107.
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [29] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [30] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [31] G.I. Csonka, J.P. Perdew, et al, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 155107.
- [32] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [33] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, 1972.
- [34] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [35] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Stricht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [36] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [37] E. Schreibe, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [38] R.E. Boyett, G. Ford, P.A. Cox, *Solid State Ionics* 81 (1995) 61.
- [39] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401(1)–226401(4).
- [40] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.
- [41] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [42] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M. L. Cohen *Phys. Rev. B* 35 (1989) 7840.
- [43] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [44] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [45] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [46] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [47] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [48] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [49] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.
- [50] H. Bouafia et al, *Physica B* 407 (2012) 2154–2159.
- [51] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

الملخص :

في عمل هذه الأطروحة، درسنا الخصائص الهيكلية، المرنة والإلكترونية والحرارية الحركية من مجموعة واسعة من Perovskites. هذه المواد هي ذات أهمية تكنولوجية وصناعية كبرى. ويتضمن هذا العمل أيضا نتائج المنشور التي تنبأنا بها اولاً من الخواص الفيزيائية للمادة Perovskite على أساس السترونتيوم واليورانيوم "SrUO₃". الطريقة المختارة هي طريقة الأمواج الخطية المسطحة المتزايدة مع شدة شاملة تنفذ في الرمز WIEN2k. نتائجنا هي في تطابق جيد مع النظري. وقد مكنتنا موثوقية هذه الطريقة "FP-LAPW" القول بأن نتائج المواد المختارة، والتي لم يتم تصنيعها بعد، هي أيضا نتائج مرضية وسوف تكون موضوع المنشورات في المستقبل.

Résumé :

Dans le travail de cette thèse, on a étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamique d'une large gamme de pérovskites. Ces matériaux ont une très grande importance technologique et industrielle. Ce travail contient également les résultats d'une publication où on a fait une première prédiction des propriétés physiques d'un matériau pérovskite à base de strontium et d'Uranium « SrUO₃ ». La méthode choisie est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total implémenté dans le code Wien2k. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux disponibles dans la littérature. La fiabilité de cette méthode « FP-LAPW » nous a permis de dire que les résultats des autres matériaux choisis, et qui ne sont pas encore synthétisés, sont aussi satisfaisants et feront l'objet de futures publications.

Abstract :

This work intends to provide a basis for studying the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of a wide range of perovskites. These materials are of great technological and industrial importance. This work also contains the results of a publication in which we made a first prediction of the physical properties of a perovskite material based on strontium and uranium "SrUO₃". The chosen method is the method of linearized augmented plane wave with a full potential implemented in the WIEN2k code. Our results are in good agreement with those available in the literature. The reliability of this method "FP-LAPW" enabled us to say that the results of other selected materials, which are not yet synthesized, are also satisfactory and will be the subject of future publications.