

*République Algérienne Démocratique et Populaire.
Ministre de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.*



*Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.
Faculté des Sciences Exactes.
Laboratoire des Matériaux Magnétiques.*



THESE DE DOCTORAT

*Présenté par : **Mr . OUDRANE Dawoud***

Département : Matériaux et Développement Durable.

Spécialité : Matériaux et Développement Durable.

Filière : Physique.

Intitulée :

*Etude des propriétés structurales, élastiques, magnétiques,
électroniques et optiques des composés pérovskites EuAlO_3 et
 EuTiO_3 par la méthode FP-LAPW*

Soutenue le : 27 /10 / 2022.

Devant le jury composé de :

<i>Président :</i>	<i>Mr. BENKHETTOU Nour Edd</i>	<i>Pr.Univ-UDL-Sidi Bel Abbès.</i>
<i>Directeur de Thèse :</i>	<i>Mr. ABIDRI Boualem</i>	<i>Pr. Univ-UDL-Sidi Bel Abbès.</i>
<i>Examineur:</i>	<i>Mr. HIADSI Said</i>	<i>Pr. USTO-MB-Oran</i>
<i>Examineur:</i>	<i>Mr. RABAH Mohamed</i>	<i>Pr. Univ-UDL-Sidi Bel Abbès</i>

Année Universitaire : 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mon père (رحمه الله تعالى برحمته الواسعة)

Et

À ma mère

À mes frères et à mes sœurs

À mes amis

À tous ceux qui me sont chères

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études. Je tiens à remercier vivement tous les professeurs du laboratoire des matériaux magnétiques (LMM) de m'avoir accueilli et aussi d'avoir mis à ma disposition tout l'outil nécessaire afin de pouvoir réaliser et achever à bien tous les calculs de mon travail de thèse à temps dans une équipe de recherche de la faculté des sciences exactes de l'université de Djilali Liabes.

Je tiens à remercier Mr ABIDRI Boualem, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien accepté d'encadrer cette thèse et apporter son soutien et me diriger en me donnant son savoir scientifique. Mes remerciements vont aussi à Mr. RABAH Mohamed, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu co-encadrer cette thèse.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements à l'équipe de recherche dirigée par Mr BOUAFIA Hamza professeur à l'université Ibnou Khaldoun de Tiaret pour son aide précieux pour diriger mes calculs sans oublier Mr SAHLI Belgacem (MCA) de la même université à corriger ce manuscrit.

Mes remerciements vont aussi aux membres de jury de cette thèse :

Mr BENKHETTOU Nour-Edinne, professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse,

Mr. ELCHIKH Mokhtar, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mr HIADSI Said, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran. Je voudrais ensuite remercier tous les membres de l'équipe de recherche du laboratoire Matériaux Magnétiques (LMM). Finalement, Je suis profondément reconnaissante à tous les membres de ma famille qui n'ont pas cessé de m'encourager tous le long de mon cursus

Sommaire :

Introduction générale :

Référence d'Introduction :

Chapitre I : Généralités sur les matériaux Pérovskites Oxydes

I.1. Introduction :	02
I.2. Historique	02
I.3. La structure cristalline	03
I.4. Critères de Stabilité	03
I.4.1. Facteur de tolérance	03
I.5. Le déplacement de Cation B dans l'octaèdre	04
I.6. Présentation de matériau EuAlO_3 et EuTiO_3	05
I.7. Applications	06
Références Chapitre I	08

Chapitre II : Méthode de calcul :

II-1. Introduction	10
II-2. Equation de Schrödinger	11
II-3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
II-4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	12
II-4-1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	13
II-4-2. Les équations de Kohn-Sham.....	14
II-4-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	16
II-4-3-1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation	17
II-4-3-1-a. Approximation de la densité locale (LDA).....	17
II-4-3-1-b Introduction du spin (LSDA)	19
II-4-3-1-c. La méthode du gradient généralisé (GGA)	19
II-4-4. Résolution des équations de Kohn-Sham	20
II-5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisé	21
II-5-1. Introduction.....	21
II-5-1-1. La méthode APW	22
II-5-1-2. Principe de la méthode LAPW.....	24
II-5-2. Les rôles des énergies de linéarisation (El).....	25

II-5-3. Développement en orbitales locales	26
II-5-3-1. La méthode LAPW+LO.....	26
II-5-3-2. La méthode APW+lo	27
II-5-3-3. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	28
II-5-3-4.le code wiene2	28
Références Chapitre II	31
Chapitre III : Résultats et Discussions.	
III.1. Introduction	34
III .2. Méthode de calcul	34
III.3. Résultats et discussions	35
III.3.1. Propriétés structurales et magnétiques	35
III.3.1.1.Matériau pérovskite EuAlO_3	35
III.3.1.2. Matériau pérovskite EuTiO_3	36
III.3.2. Propriétés élastiques	41
III.3.3. Propriétés électroniques.....	49
III.3.3.1.Calcul du paramètre d'interaction du potentiel de Hubbard "U".....	49
III.3.3.2.structure de bande et densité d'état de EuAlO_3	49
III.3.3.3.structure de bande et densité d'état de EuTiO_3	52
III.3.4. Propriétés Optiques	56
III.3.4.1. Propriétés optiques du matériau EuAlO_3	56
III.3.4.2. Propriétés optiques du matériau EuTiO_3	60
Références Chapitre III	64
Conclusion générale :	67

Liste des Figures :

Chapitre I : Généralités sur les matériaux Pérovskites Oxydes

Figure I.1 :	03
Figure I.2 :	04
Figure I.3 :	04
Figure I.4 :	05
Figure I.5 :	05

Chapitre II : Méthode de calcul :

Figure II.1 :	16
Figure II.2 :	21
Figure II.3 :	22
Figure II.4 :	30

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Figure.III.1 :	38
Figure.III.2 :	39
Figure.III.3 :	40
Figure.III.4 :	43
Figure.III.5 :	44
Figure.III.6 :	50
Figure.III.7 :	51
Figure.III.8 :	52
Figure.III.9 :	54
Figure.III.10 :	54
Figure.III.11 :	55
Figure.III.12a :	58
Figure.III.13b :	59
Figure.III.14a et 15b :	60
Figure.III.16 :	62
Figure.III.17 :	63

Liste des Tableaux :

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Tableau.III.1 :	37
Tableau.III.2 :	44
Tableau.III.3 :	47
Tableau.III.4 :	48
Tableau.III.5 :	55

Introduction générale

Introduction générale :

La physique des solides demeure un outil très puissant pour investiguer les propriétés physiques des matériaux. Cette branche de la physique reste un domaine inventif qui procure aux chercheurs de nouvelles méthodes et moyens de recherche en développement des matériaux nouveaux possédant des propriétés pertinentes et prometteuses.

Le développement des moyens de recherches dans les laboratoires basé sur des expériences ou de la simulation par des codes de calculs en recherchant de nouvelles propriétés physiques progresse chaque jour d'un grand pas en avant.

En particulier les matériaux semi-conducteur les plus convoités et étudiés dans le monde de la recherche en raison de leur contribution active dans le domaine de la technologie numérique.

Ces matériaux particuliers attirent l'intérêt de nombreuses études et recherches modernes en optoélectronique et photovoltaïque, ainsi que d'autres matériaux composites.

Les matériaux pérovskites ont attiré une grande attention et font l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières années en raison de leur structure cristallines simples et les propriétés physiques fascinantes que possèdent, ils forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Cet intérêt prouve l'immenses richesse de cette famille de matériaux.

La structure pérovskite, c'est celle qui adopte la même structure que par le minéral du même nom : CaTiO_3 . Ce minéral fut exposé pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Petrovski [1], la compréhension d'oxydes fonctionnels de type pérovskite ABO_3 est un domaine de recherche très étendu et capital, ces matériaux, en raison de leurs propriétés telles que la supraconductivité à hautes températures, magnéto-résistance colossale, ferroélectricité, la conductivité ionique et une multitude de propriétés diélectriques qui sont d'une grande importance dans la microélectronique et la télécommunication [2]. Des potentialités des matériaux pérovskites encore inconnues à ce jour et commencent à apparaître avec le progrès de la science. Une profonde connaissance de la structure cristalline est nécessaire et primordiale afin d'accéder et comprendre la physique derrière les phénomènes.

Introduction générale

L'utilisation de la modélisation par les méthodes des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a permis d'accéder à de nombreuses propriétés de matériaux dont les pérovskites de type ABO_3 et a fait des preuves dans ce domaine.

Dans ce contexte nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour investiguer les propriétés structurales, élastiques, magnétiques, électroniques et optiques des pérovskites $EuAlO_3$ et $EuTiO_3$.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est réalisé à l'aide du code de calcul FP-LAPW en utilisant les approximations et les approches, GGA+U, mBJ et GGA-PBEsol [3,4] qui une récente fonctionnelle plus précise de GGA -PBEsol

Ce manuscrit est constitué de différents chapitres.

1. Dans le chapitre I nous présentons une brève description de la structure pérovskite ABO_3 tout en rappelons certaines propriétés des ces matériaux.
2. Dans le second chapitre nous donnons un aperçu sur La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW).
3. Dans le chapitre III nous exposons nos résultats et une discussion appropriée des investigations des propriétés structurales, élastiques, magnétiques, électroniques et optiques des pérovskites $EuAlO_3$ et $EuTiO_3$ et enfin nous achevons notre travail en présentons une conclusion générale.

Référence d'introduction

- [1] Ciprian Bogdan JURCA << Synthèse et caractérisation de pérovskites double Magnéto-résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ >> thèse doctorat, Université Paris XI (2004).
- [2] <http://research.chemistry.ohio-state.edu/woodward/>.
- [3] S.Y. Savrasov, phys.Rev. B54, 16470(1996)
- [4] S.Y. Savrasov and D.Y. Savrasov, Phys. Rev. B46, 12181 (1992).

Chapitre I :
Généralités sur les
matériaux Pérovskites
Oxydes.

I.1. Introduction :

L'étude que nous développons dans cette thèse est relative à la famille des matériaux de type pérovskites, puisque les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur ces matériaux, démontrent la richesse de cette famille, elle est aussi à l'origine de nombreuses applications technologiques. Ce présent travail est focalisé sur la famille des oxydes pérovskites EuAlO_3 et EuTiO_3 . La particularité de cette famille réside dans la variété incroyable de propriétés magnétiques élastiques et les propriétés électroniques. Leurs stabilité est acquise dans des états magnétiques de type G-Type. Leurs propriétés élastiques révèlent une sensibilité aux distorsions structurales, et à la composition chimique des cristaux tels que le transport électrique, le magnétisme et l'élasticité. Les propriétés électroniques montrent un comportement semi-conducteur faisant apparaître un gap direct étroit, favorable à leurs utilisations dans les applications photovoltaïques

I.2.Historique :

La structure de type pérovskite désigne à l'origine le minéral CaTiO_3 , décrit par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Par extension, le nom de pérovskite désigne un type structural dérivé de celui de CaTiO_3 . Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale ABX_3 . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...). Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^- . Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- ✓ Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme : PbTiO_3 , EuTiO_3 , BaTiO_3 , EuAlO_3 , CaTiO_3 ...
- ✓ les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type

structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BX_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordinence 6 et les cations A localisés dans la cavité cube octaédrique formée par 8 octaèdres BX_6 [1].

I.3.La structure cristalline :

La structure pérovskite ABO_3 de plus haute symétrie est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, (n°221). Figure I.1. Où A est un cation alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un cation de transition de rayon atomique plus petit que celle de site A; respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres d'oxygènes et au centre de chaque octaèdre d'oxygènes BO_6 . On présente sur la figure 1 une structure pérovskite idéale de type ABO_3 .

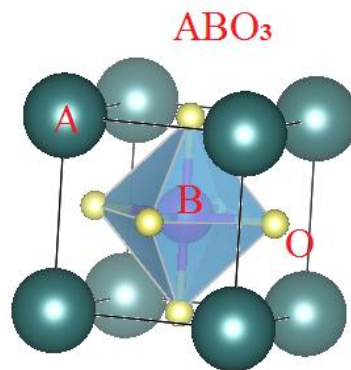


Figure : I.1 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 idéale.

I.4.Critères de Stabilité :

I.4.1.Facteur de tolérance :

La plupart des structures d'oxyde pérovskite ne sont pas cubiques parfaites. En raison de la différence de taille entre les cations A et B, la structure présente souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques Figure I.2. [2]. En effet, le déplacement des cations B dans les octaèdres, la déformation des octaèdres et l'inclinaison et/ou la rotation des octaèdres sont des distorsions courantes dans la structure pérovskite.

Ces distorsions sont traduites par une structure d'équilibre avec une symétrie inférieure par rapport à une structure cubique parfaite.

Pour décrire la distorsion des structures pérovskites, le facteur de tolérance (Goldschmidt 1926) est introduit et défini comme l'écart de taille entre A et B comme suit [3] :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \quad (I.1)$$

Tel que :

r_A , r_B et r_O sont des rayons ioniques des éléments des sites A, B et de l'oxygène.

De point de vue théorique t doit être égale à 1, mais expérimentalement, on trouve que les composés pérovskite adoptent l'arrangement cubique idéal pour $0,97 < t < 1,03$. Un grand nombre d'éléments peuvent former des structures pérovskite déformé pour des valeurs de t inférieures ou supérieures :

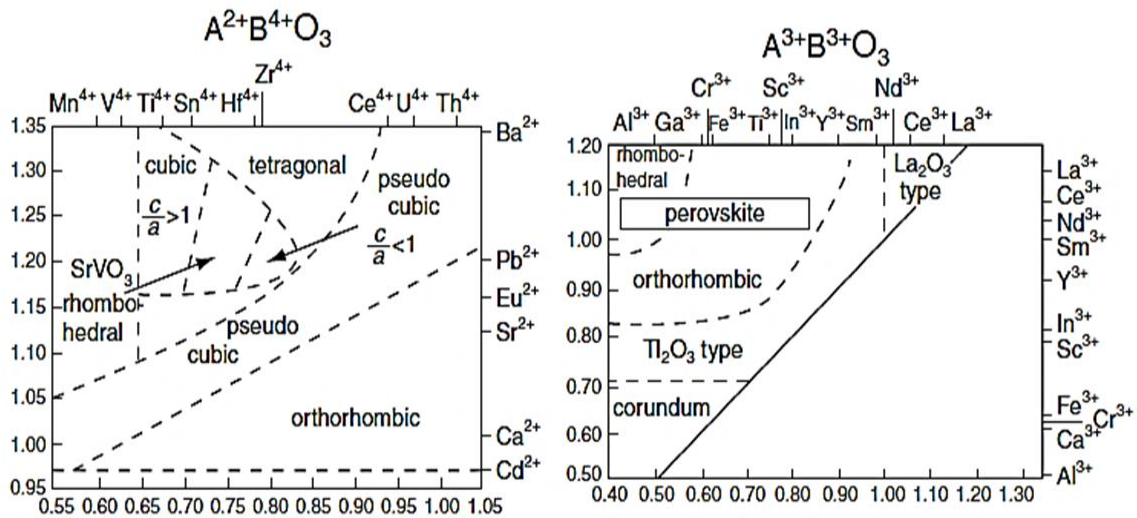


Figure : I.2 : L'effet de la taille ionique des cations A et B sur les distorsions de La structure pérovskite [2].

$t > 1$: L'instabilité est dominée par les sites B : le cation A remplit intégralement la cavité cube-octaédrique et le cation B est plus petit que la cavité octaédrique. Ceci résulte à un déplacement des cations B du barycentre de la cavité octaédrique.

$t < 1$: L'instabilité est dominée par le site A. Il en résulte généralement à une rotation et/ou une inclinaison des BO_6 , qui favorisent des distorsions anti-ferroélectriques.

I.5. Le déplacement de Cation B dans l'octaèdre :

Le déplacement de Cation métallique du barycentre de l'octaèdre est attribué à l'effet Jahn-Teller de second ordre. Ce mécanisme s'applique à des molécules non linéaires avec un état fondamental électronique non dégénéré d^0 .

Pour préserver un degré maximum de symétrie, le déplacement de cations doit être suivant l'un des axes de symétrie de l'octaèdre [Figure I.3](#). En effet le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O), ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite.

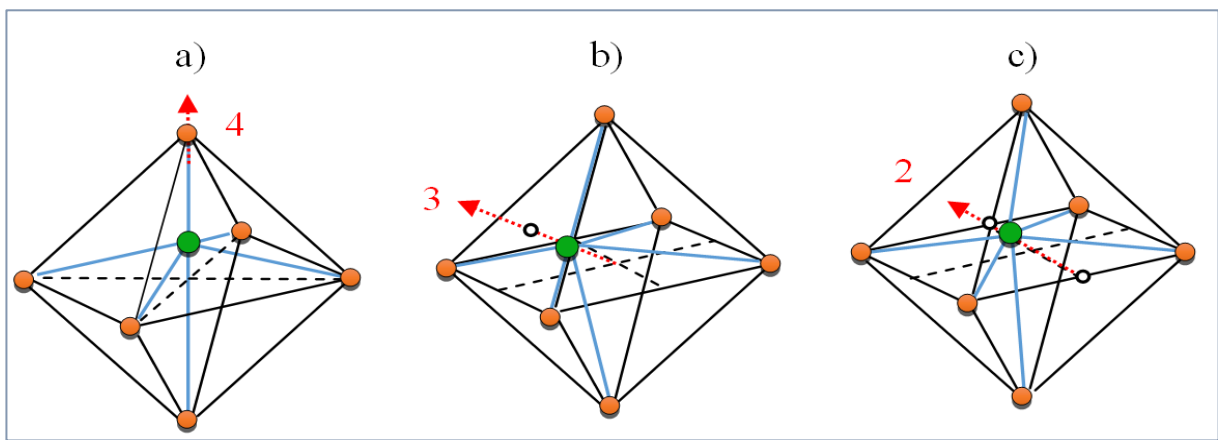


Figure : I.3 : Déplacement des cations B suivants : a) un axe de tétrade $\frac{II}{2}$, b) un axe de triade $\frac{II_2}{3}$, c) un axe dyade II .

I.6. Présentation de matériau EuAlO_3 et EuTiO_3

L'aluminate de terre rare (RAlO_3) cristallise en structure cubique, ayant le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ($n= 221$ dans le tableau cristallographique), où un atome R prend le position atomique (0.0, 0.0, 0.0) et les atomes métalliques situé à (0.5, 0.5, 0.5), tandis que les atomes O sont situés au positions de (0.0, 0.5, 0.5), (0.5, 0.0, 0.5) et (0.5, 0.5, 0.0).

EuAlO_3 et EuTiO_3 sont parmi les oxyde d'aluminate de terre rare avec 4 indépendant et 20 atomes au total dans sa maille élémentaire. Le cristal structure telle que générée à l'aide de XCrystDen est illustrée à la figure :

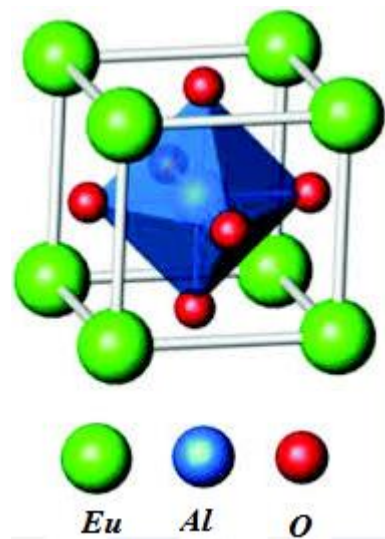


Figure : I.4 : Représentations de la structure pérovskite cubique EuAlO_3 .

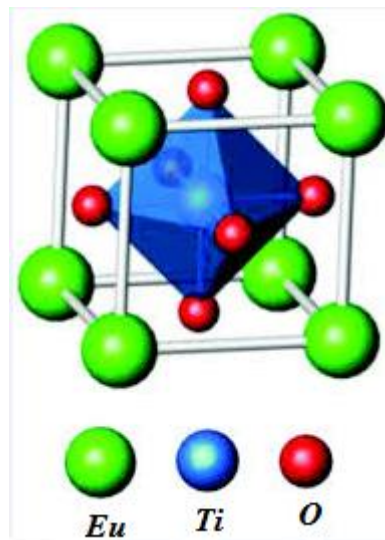


Figure : I.5 : Représentations de la structure pérovskite cubique EuTiO_3 .

Les coordonnées de position des atomes restants dans les cellules unitaires sont déterminées par des opérations de symétrie associées avec le groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Nous avons effectué le calcul en utilisant mBJ ainsi que GGA +U pour le potentiel d'échange et corrélation dans (FP-LAPW) telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. Pour chaque calcul, les critères de convergence énergétique ont été fixés à 0,00001Ry et facturés 0,00001e.

Les potentiels auto-cohérents ont été calculés sur une maille $14 \times 14 \times 14$ k en la zone Brillouin, qui correspond à 3000 k points dans la zone de Brillouin irréductible. L'expansion

multipolaire de la vague fonction ainsi que la densité électronique avec le potentiel à l'intérieur des sphères de moule à muffins (MT) a été coupé à $l = 10$. Non contributions sphériques à la densité de charge et au potentiel dans les sphères MT ont été considérées jusqu'à $l_{\max} = 10$.

le paramètre de coupure de l'onde plane était $R_{MT} \times K_{\max} = 8.5$ (où $K_{\max}$ est la valeur maximale du vecteur d'onde $K = k + G$, R_{MT} est le plus petit rayon MT). Dans la région interstitielle, les frais la densité et le potentiel ont été élargis en une série de Fourier avec des vecteurs d'onde jusqu'à $G_{\max} = 12$ a.u. Les différents MT Les rayons des sphères (R_{MT}) utilisés étaient de 2,25 a.u, 1,85 a.u et 1.65a.u pour les atomes Eu, Al et O, respectivement. Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques de nos composés EuAlO_3 et EuTiO_3 sont calculées selon les premiers principes du plein potentiel Méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Approximations: mBJ et La répulsion GGA +U. Coulomb (U) a été calculée en utilisant des calculs de super-cellules pour EuAlO_3 et EuTiO_3

I.7. Applications :

Les pérovskites trouvent une large application dans l'électronique moderne en raison de leur forte permittivité diélectrique, de leur coefficient piézoélectrique élevé [4,5], de leur ferroélectricité [6,7], de leur semi-conductivité [8], de leur activité catalytique [9] et de leur thermoélectricité [10].

Ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications technologiques dont les guides d'ondes optiques, les sondes à oxygène à haute température, les dispositifs d'onde acoustique de surface, les mémoires dynamiques à accès sélectif, les doubleurs de fréquence, les matériaux piézoélectriques déclencheurs et les condensateurs high-K [11,12]. Dans le domaine énergétique, médicale et de l'optoélectronique, une utilisation en tant que diélectrique pour la fabrication des condensateurs multicouches, des thermistances, des transducteurs, et aussi en tant que capacité intégrée dans le circuit CMOS (Complementary Metal Oxyde Semi-conductor) pour gagner en compacité dans les téléphones mobiles, GRM, les microsystèmes résonants pour scanners optiques, résonateur acoustique pour les communications, capteur infrarouge pour caméras nocturnes ou encore

mémoires de stockage non volatiles ,mais aussi dans les appareils à micro-ondes, et les manomètres.

Dans les majorités des payer au monde (France, Almonde, USA, Alger,... etc. Par exemples le Japon, un train à sustentation magnétique et des câbles électriques de réseaux de distribution urbains (énergie électromagnétique) utilisent déjà les propriétés supraconductrices des pérovskites [13]. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants **PLZT** (lead-Lanthanum-Zirconate-Titanate), cellules photovoltaïques ou notamment le cout est réduit également dans les piles à combustible. Les pérovskites avec des possibilités d'utilisation quasi universelles sont appelés les caméléons chimiques.

Ces oxydes à structure pérovskite sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux ; toutefois avec certaines limitations tel que des courants de fuite élevés, une forte dépendance de la température et de la tension appliquée pour la capacité électronique, une température d'élaboration élevée, généralement supérieure à **400 °C**, quelle que soit la technique de dépôt [14].

Référence chapitre.I :

- [1] A. M. Glazer, « The classification of tilted octahedra in perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 28, no 11, p. 3384-3392, nov. 1972.
- [2] R. S. Roth, Classification of perovskite and other ABO_3 -type compounds. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 58(2):75-88, 1957.
- [3] G. Beskow, « V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente », *Geol. Föreningens Stockh. Föreläsningar*, vol. 46, no 6-7, p. 738-743, déc. 1924.
- [4] E. Scheriber and O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurement, (1973) 82-125.
- [5] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger and S.-E. Park, « Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 40 », 5999, (2001).
- [6] S. J. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. R. Duan, and R. F. Speyer, « J. Mater. Res. 20 », 2067, (2005).
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller, « Phys. Rev. Lett. 52 », 2289, (1984).
- [8] C. B. Samantaray, H. Sim, and H. Hwang, « Physica B 351 », 158, (2004).
- [9] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, and W. R. Hosler, « Phys. Rev. 134 », A442, (1964).
- [10] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, « Phys. Rev. 163 », 380, (1967).
- [11] V. E. Henrich, « Rep. Prog. Phys. 48 », 1481, (1985).
- [12] V. E. Henrich and P. A. Cox, *The Surface Science of Metals Oxides*, Cambridge University Press, New York, (1994).
- [13] E. Mete, R. Shaltaf, and S. Ellialtıoglu, « Phys. Rev. B 68 », 035119, (2003).
- [14] EMPA Dübendorf, « St-Gall », *Thoune*, 7 septembre 2005.

Chapitre II :

Méthode de Calcul

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous donnerons les ingrédients nécessaires à une bonne compréhension de la méthode de la fonctionnelle de la densité électronique DFT. Pour cela, nous rappellerons brièvement les approximations successives permettant de simplifier la résolution d'un système à N-corps en interaction tel qu'il apparaît en physique du solide. Le développement rapide du calcul numérique sur ordinateur a considérablement modifié la vie des physiciens. Il est donc important de pouvoir formuler un problème physique donné en des termes permettant un calcul numérique - susceptible de répondre aux questions posées - puis utiliser efficacement les nombreux résultats fournis par l'ordinateur.

La simulation a une grande importance dans le monde d'aujourd'hui. Le développement technologique dans les domaines les plus disparates demande souvent des simulations à grande échelle qui se révèlent essentielles pour la conception de projets ou la mise en place de stratégies d'action. C'est pourquoi elle est enseignée dans les plus prestigieuses universités et écoles polytechniques de la planète.

La physique numérique (ou parfois physique informatique) est l'étude et l'implémentation des algorithmes numériques afin de résoudre des problèmes physiques pour laquelle une théorie existe déjà. Elle est souvent considérée comme une sous-discipline de la physique théorique mais certains la considèrent comme une branche intermédiaire entre la physique théorique et la physique expérimentale.

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [1], équation fondamentale de la mécanique quantique. Lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique

permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et ce pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites ab-initio [2] proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable.

Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post – Hartree - Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) plus utilisées par les physiciens.

II.2. Equation de Schrödinger :

Au 17^{ième} siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique dont les lois régissent le déplacement des objets macroscopiques. Au début du 20^{ième}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale de cette dernière, dite l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Tel que :

E : est l'énergie totale du système.

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre).

H : son hamiltonien.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction :

soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.) [1].

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: L'énergie cinétique des électrons.

$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2$: L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{n-e} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux – électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de $N_e + N_n$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [3] :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

Avec :

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul ab-initio diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à N_e électrons, définie sur un espace à $3N_e$ dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique ρ définie sur l'espace usuel R_3 : La densité électronique $\rho(r)$: étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en $\mathbf{r}$. On a :

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ avec : } \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.7})$$

Et:

$$\int_{R^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (\text{II.8})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, à été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998 [3]).

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

L'étude de Hohenberg-Kohn [4] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ^{fond} . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien), si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle $E[\rho]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ . La densité électronique qui minimise ce fonctionnel est la densité électronique exacte de l'état fondamentale ρ^{fond} .

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{n-e}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.10})$$

Avec : $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ l'énergie cinétique et $V[\rho]$ l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système de N_e électrons interagissant.

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham :

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [5] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e 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 N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono-électroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn-Sham. On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (II.11)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(\rho)\rho(r)dr \quad (II.12)$$

Et:

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (II.13)$$

Avec $E_{xc}[\rho]$ est 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.

$$E_{xc} = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II.14})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information 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-12)** on obtient l'équation d'Euler:

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r') dr'}{|r - r'|} + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II.15})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II.16})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation **(II-15)** est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham:

$$V_{eff}[\rho] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.17})$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r') dr'}{|r - r'|} \quad (\text{II.18})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.19})$$

Avec **(II-15)** et **(II-17)** vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn-Sham $\Phi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}^2) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \text{ avec: } i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{II.20})$$

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 :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{II.21})$$

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

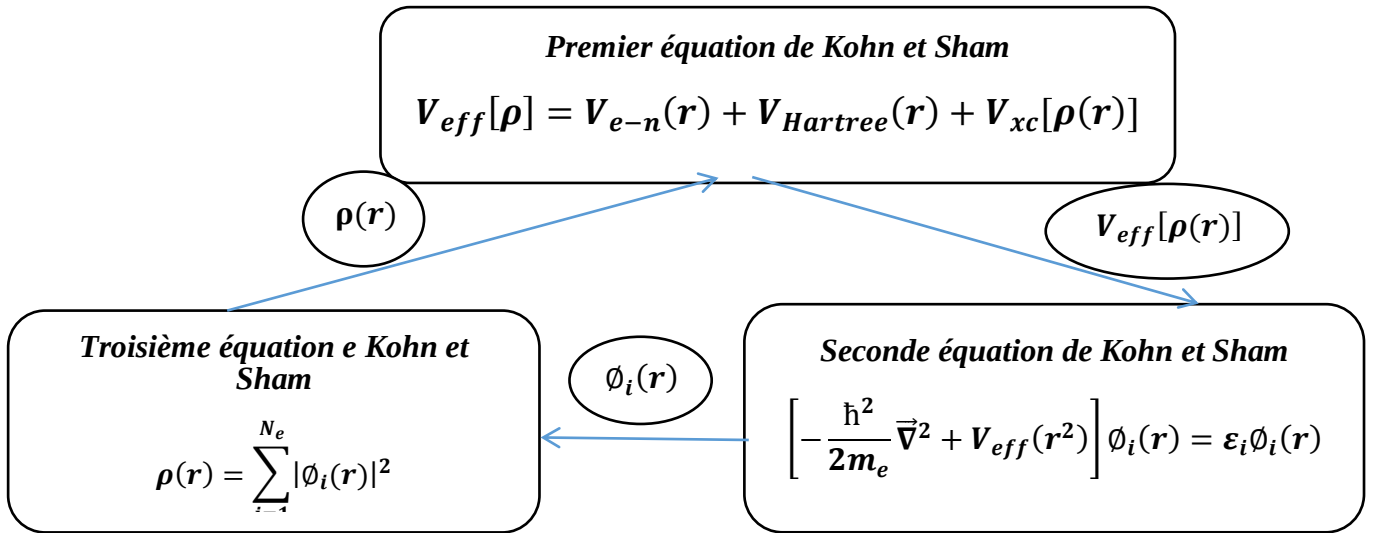


Figure: II.1: Interdépendance des équations de Kohn et sham.

II.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de *Kohn et Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn et Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements

électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$.

Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.4.3.1. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [6], parmi lesquelles on cite les suivantes :

II.4.3.1.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_e]$ s'écrit [7] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.22})$$

Où ε_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II-19) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II.23})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.24})$$

La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho_e)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\varepsilon_{xc}(\rho_e) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad (\text{II.25})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [8] :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II.26})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [9]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [10].

En utilisant la LDA (II-22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange- corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr$ donne une valeur approchée de l'échange- corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [11,12], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978)[13].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [14] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{x\alpha}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.27})$$

Avec le potentiel local $V_{x\alpha}$:

$$V_{x\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

Dans l'équation (II-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [15]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par :

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{1/3} d\mathbf{r} \quad (\text{II.29})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-28).

II.4.3.1.b Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ε_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [16,17]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow \rho \downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.30})$$

Où $(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II.4.3.1.c. La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [18,19] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.31})$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [19,20].

Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [21].

II.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (II-20) 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 :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

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 :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.33})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est 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-21).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.34})$$

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

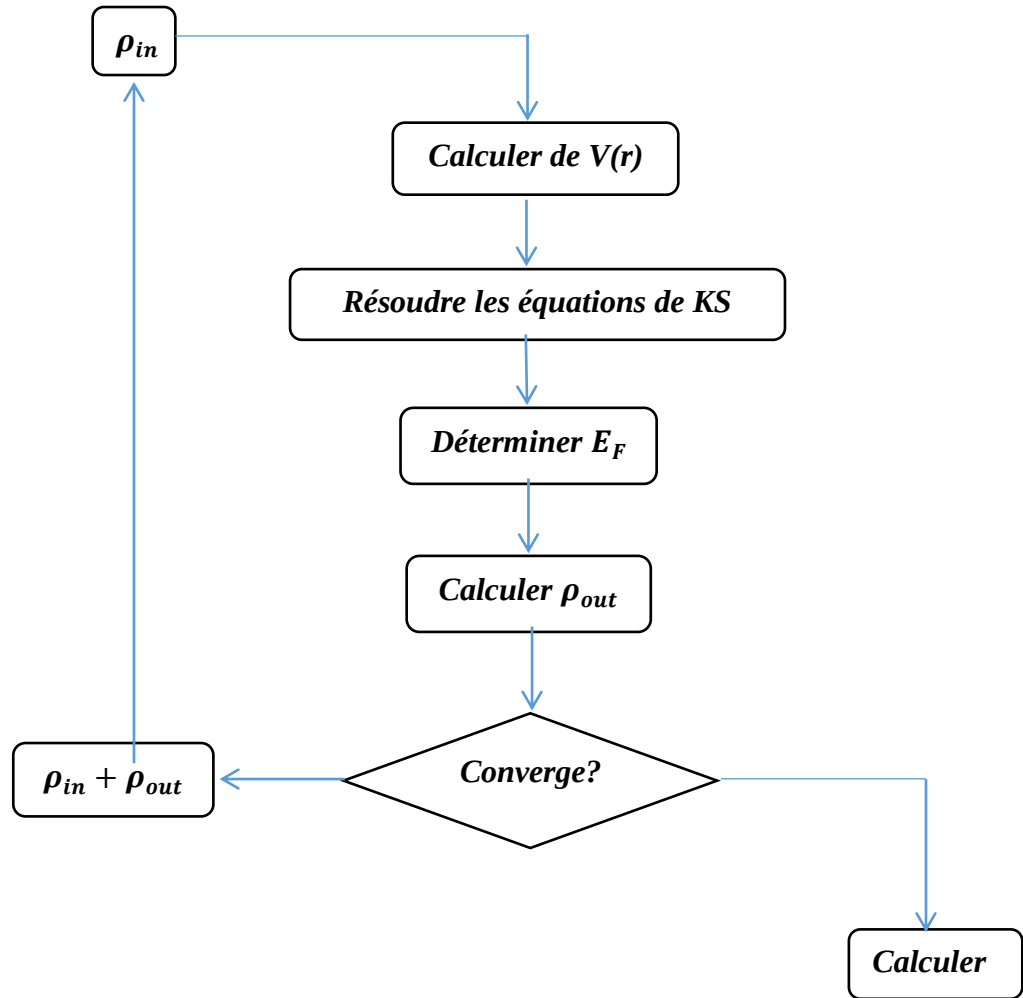


Figure. II.2: Le schéma des calculs auto cohérent (self-consistent) de la fonctionnelle de la densité.

Dans ce chapitre nous avons introduit brièvement les fonctionnements de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons également présenté les différentes approximations pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation. Dans le chapitre suivant nous présenterons les deux méthodes qui en découlent (FPLAPW).

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées :

II.5.1. Introduction :

Pour ce qui relève des travaux réalisés dans le cadre de la présente étude, nous avons principalement utilisé le programme de WIEN2K, qui repose sur une approche de type FP-LAPW.

La méthode *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [23, 24, 25]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode *APW*.

II.5.1.1. La méthode *APW* :

Slater expose la méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) dans son article [23]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (*APW*) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de *Kohn-Sham*.

Dans le schéma de l'*APW*, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ❖ Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ❖ Une région interstitielle restante.

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_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (Fig II-3).

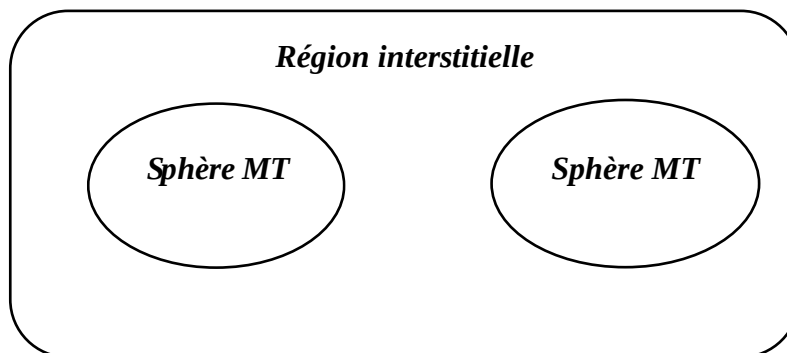


Figure. II.3 : Potentiel « *Muffin-Tin* » (*MT*).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , \quad r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

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

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.36})$$

$V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-36) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [25] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante : (II.37)

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

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-37) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lors que E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des

ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.38})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*). Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, 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 $\mathbf{k}$) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-38). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [27] et par *Andersen* [26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode *FP-LAPW*.

II.5.1.2. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode *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-37) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.39})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , \quad r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . 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 .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.41})$$

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

La méthode *LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision,

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* [28] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. 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 *FP-LAPW* standard. *Singh* [29] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.5.2. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère *MT*. 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 le 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 . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II-5-3. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [26]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [30,31] et les métaux de transition [32,33]. 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 cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II-5-3-1. La méthode *LAPW+LO* :

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [29] 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 des de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & , \quad r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & , \quad r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

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 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.

II.5.3.2. La méthode APW+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 deux une limitation importante.

Sjösted, *Nordström* et *Singh* [33] 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 de 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}}, & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , \quad r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode **LAPW+LO** définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & , \quad r > R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & , \quad r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

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* [35].

II.5.3.3. 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*) [35] 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 développesous la forme suivante :

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

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme . (II.45)

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{ikr} & , \quad r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & , \quad r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.46)$$

II.5.3.4. Le code Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [35]. 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.

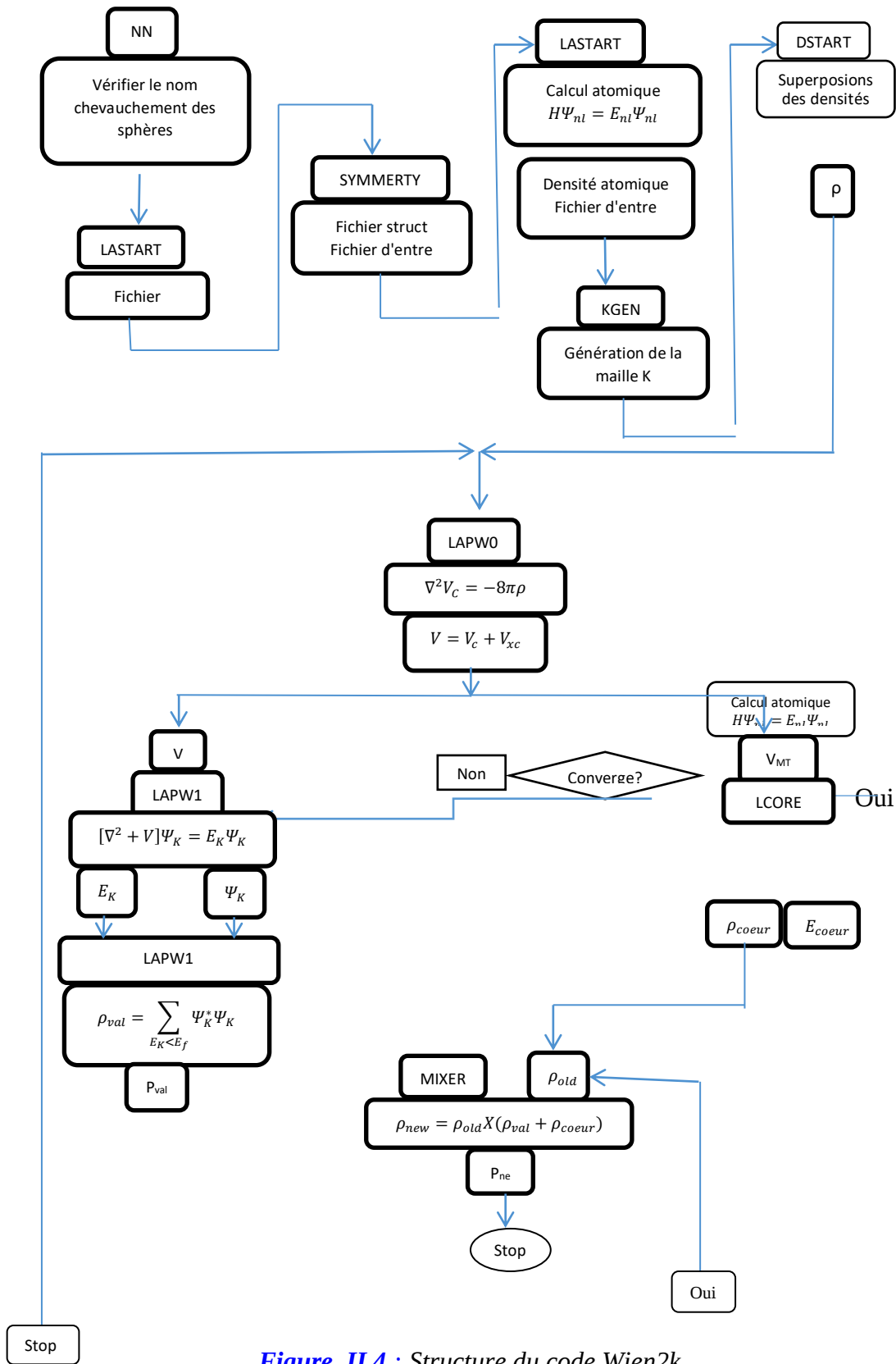


Figure. II.4 : Structure du code Wien2k

Références chapitre. II :

- [1] P.A.M.Dirac,Proc.Roy.Soc (London) 123, (1929) 714.
- [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] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145, (1966) 561 .
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [9]D. M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45, (1980) 566.
- [10]L .Heldin and B .I .Lundqvist *J .Phys. C: Solid state Phys.* 4, (1971) 2064.
- [11]A. Zunger and A. J. Freeman *Phys. Rev. B* 16, (1977) 2901.
- [12]A.Zunger and A. J.Freeman, *Phys.Rev. B* 15, (1977) 4716.
- [13]V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
- [14]J .C .Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [15]K .Schwarz,*Phys. Rev. B* 5, (1972) 2466 .
- [16]P.M.Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*1, (1967) 567.
- [17]N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B*13, (1976) 5362.
- [18]J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett*55, (1985) 1665 .
- [19]J. P. Perdew, *PhysicaB*172, (1991) 1.
- [20]J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [21]J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.
- [22]P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B*40, (1989) 1997.

- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [24] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, (1964) 35.
- [25] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [26] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [27] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975) 2041.
- [28] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661.
- [29] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
- [30] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7451.
- [31] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8858.
- [32] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1441.
- [33] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849.
- [34] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, (2000) 15.
- [35] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64, (2001) 1951

Chapitre III :

Résultats et

Discussions

III.1. Introduction :

A l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été développés afin d'obtenir de bons résultats pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Et pour cela, la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux, son intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LAPW avec les deux approximations GGA et GGA+U.

Ce dernier chapitre contient les résultats et leurs interprétations lors des études approfondies faites sur les propriétés structurales, optoélectroniques, élastiques et magnétiques des composés pérovskite EuAlO_3 et EuTiO_3 en phase pérovskite.

III .2. Méthode de calcul :

La prédiction des propriétés physiques est désormais plus simple et plus abordable que jamais, mais le choix de la fonctionnalité la plus appropriée reste un défi pour de nombreux chercheurs. Pour mieux prédire théorique propriétés physiques du matériau, une base théorique approfondie est requis. En effet la méthode FP-LAPW+lo orbitale locale telle qu'est implémentée dans le code WIEN2K [1, 2] reste le plus approprié et le plus efficace pour ce type de calcul. Dans ce travail, nous avons utilisé GGA PBEsol une fonctionnelle, qui est la version révisée de GGA-PBEsol pour développer correctement les interactions échange-corrélation.

Il est bien connu que la fonctionnelle GGA-PBEsol contribue très efficacement dans la prédiction des propriétés structurales et mécaniques. Pour les calculs rapportés dans ce travail, nous avons choisi $R_{K_{\max}}$ et $I_{\max}$ de valeurs 8.5 et 10 respectivement. La méthode tétraédrique est très pratique pour obtenir une convergence convenable pour un nombre de k-point égale à 3000 dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) [3]. L'énergie totale est stable lorsque les calculs

auto-cohérents sont cohérents convergent en 10^{-5} Ry. En plus de ces paramètres d'entrée, les valeurs optimales des rayons muffin-tin pour les atomes Eu, Al et O ont été sélectionnées à 2.25, 1.8 et 1.65 a.u. pour le matériau EuAlO_3 et 2.2, 2.00 et 1.9 u.a pour EuTiO_3

III.3. Résultats et discussions :

III.3.1. Propriétés structurales et magnétiques

III.3.1.1. Matériau pérovskite EuAlO_3

La prédiction de plusieurs propriétés physiques d'un matériau nécessite obligatoirement une parfaite connaissance de la phase magnétique de l'état fondamental de nos composés EuAlO_3 , et EuTiO_3 ainsi que d'autres paramètres du cristal, structure de la cellule unitaire telle que la constante de réseau a_0 , le module de masse B_0 et sa dérivée de pression B'_0 et l'énergie totale la plus basse de la cellule unitaire. La parfaite connaissance de ces grandeurs physiques est un point essentiel pour mieux explorer et bien explorer les propriétés adoptées par la pérovskite cubique EuAlO_3 et EuTiO_3 . Tout d'abord, nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les ordres non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). D'autre part pour le composé EuTiO_3 nous avons investiguer l'état magnétique fondamentale dans les phase A-AFM, C-AFM, FM, et G-AFM. L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire est ajustée avec l'équation d'état bien connue de Murnaghan [4] qui est très connu, elle est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

Selon cette variation, nous pouvons en déduire que la phase ferromagnétique (FM) est la plus stable, car elle a l'énergie minimale la plus faible, par conséquent, nous pouvons affirmer que la pérovskite cubique EuAlO_3 est

ferromagnétique à l'état fondamental. Tandis que le matériau EuTiO_3 adopte le phase magnétique le plus stable est G-AFM.

Dans les figures III.1 et III.2 on présente les variations de l'énergie totales en fonction du paramètre de la maille élémentaire. La variation est désignée par $E(V)$ qui ajusté par l'équation de Murnaghan [4] ce qui conduit à la détermination des paramètres structuraux comme le paramètre a_0 , bulk modulus B_0 et sa dérivée première notée B' ainsi que l'énergie minimale E_0 .

Ces paramètre obtenus sont regroupés pour chaque composé sont présentés dans le tableau suivants, on note qu'on a introduis des valeurs théoriques et expérimentales pour comparer nos résultats.

On présente dans le tableau III.1 les différents paramètres structuraux tel que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 et l'énergie minimale totale de la cellule unitaire E_0 (eV/cellule) obtenue pour chaque ordre magnétique. Concernant les valeurs du paramètre de maille, on note un bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans l'alittérature [5], cela confirme le succès de la fonction GGA-PBEsol dans la prédiction des propriétés structurales des solides. Malheureusement, il existe peu de valeurs théoriques de B_0 et B'_0 qui sont disponibles dans la littérature afin de comparer et d'authentifier les résultats. Ce manque nous permet de dire que notre travail reste seulement une prédiction, qui montrent certaines propriétés inconnues de EuAlO_3 et EuTiO_3 dans la structure idéale de pérovskite qui ne sont pas encore réalisées malgré cela une autre étude théorique [6] montre qu'elle présente une structure orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$ à l'état fondamental.

III.3.1.2. Matériau pérovskite EuTiO_3

Pour le matériau EuTiO_3 , nous avons investiguer l'état magnétique le plus stable dans les phases FM, AFM-A, AFM-C et AFM-G, à l'aide du code VESTA, nous avons effectué des orientations de spin pour chaque phase on représente sur le

figure III.3 les différentes orientations réalisées en utilisant VESTA software [7].

La construction d'une supercell conduit à la génération respective de deux $[\uparrow\downarrow]$, quatre $[\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow]$ et huit $[\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow]$ atomes inéquivalents de l'élément Europium de spin opposés.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule élémentaire est représentée sur la figure III.2 pour chaque état magnétique FM, AFM-A, AFM-C et AFM-G.

Plusieurs travaux expérimentaux [8] et des résultats théoriques [9, 10, 11] confirme nos résultats et montre que EuTiO_3 est stable dans la phase de type G.

On présente dans le tableau III.1 les différents paramètres relatifs aux propriétés structurales

pour chaque phase magnétiques. Nos résultats sont comparé à d'autre résultats théoriques et

Expérimentaux, on note un bon accord avec nos valeurs calculées

Table III.1 : Paramètre de réseau d'équilibre a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa) sa première dérivée B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des composés EuAlO_3 et EuTiO_3 pérovskite.

Matériaux	Références	Phase	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0
EuAlO₃	Nos calculs	NM	3.69	209.24	4.20	-307801.50
		FM	3.721	192.24	3.113	-307807.94
		AFM	3.724	199.19	2.66	-307807.86
	Théorique		3.643 ^a	199.82 ^e	218.77 ^e	
			3.724 ^b			
			3.755 ^c			
			3.755 ^c			
			3.72 ^e			
	Experimental		3.69 ^e			
EuTiO₃	Nos calculs	FM	3.8861	194.49	4.9	
		A-AFM	3.8876	195.39	3.6	
		C-AFM	3.8857	195.96	4.60	
		G-AFM	3.8850	195.06	4.38	
	Théorique[9]	FM	3.8917			
			2			
		FM	3.927			
			3.889			
			3.801			
			3.9043			
	Expérimental[17]		7			
			3.905			

^aRef[12], ^bRef [13], ^{c,d}Ref [5] ^eRef[14]

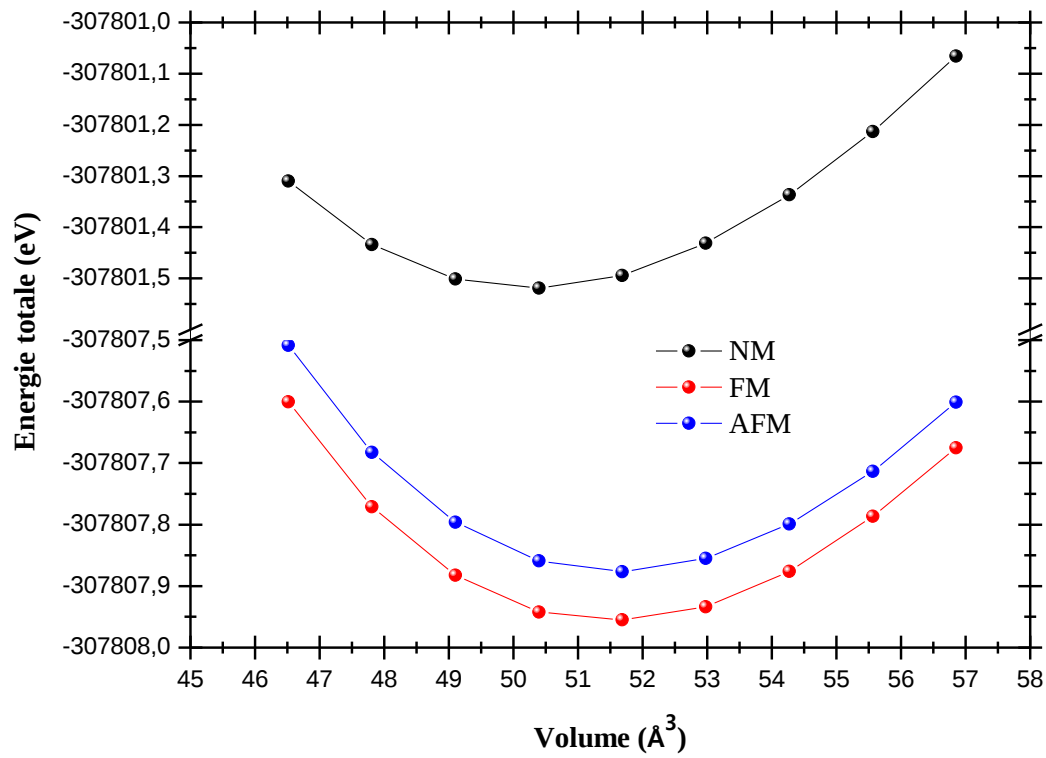


Figure III.1 : Energie totale en fonction du volume de la cellule élémentaire des états non magnétique (NM) ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) du composé EuAlO_3 -pérovskite

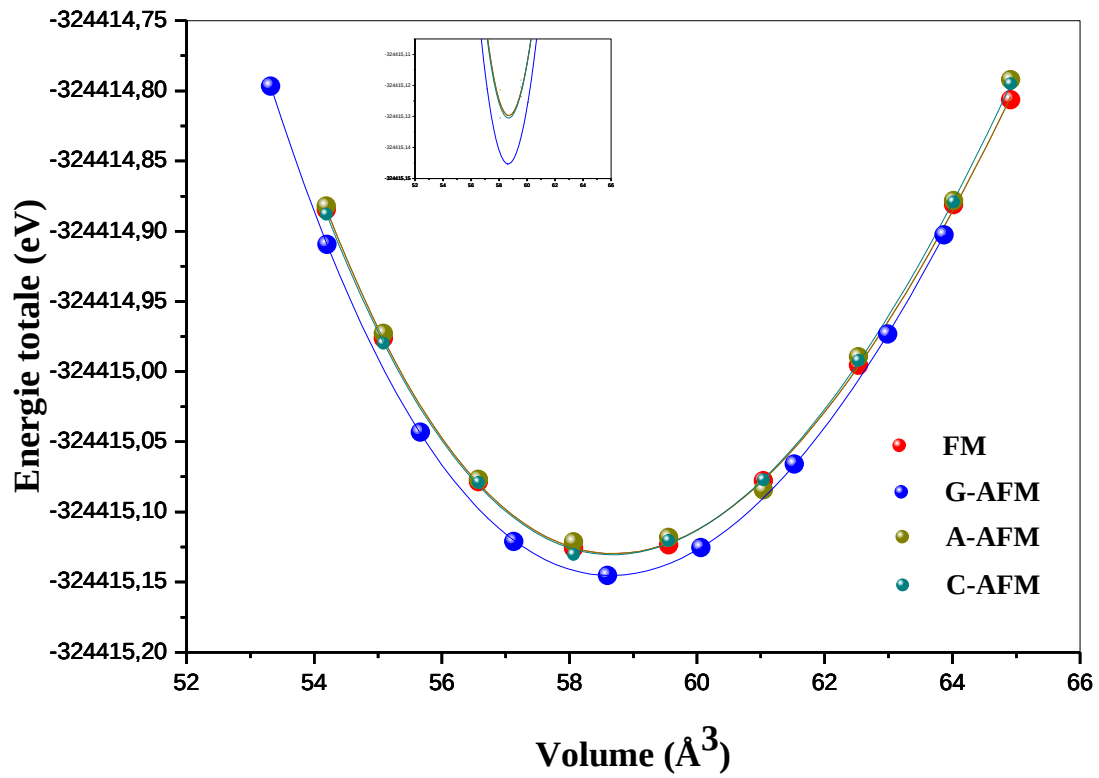


Figure III.2 : Energie totale en fonction du volume de la cellule élémentaire des états magnétiques ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique AFM-A, AFM-C et AFM-G du composé EuTiO_3 -pérovskite

Il est plausible que la phase la plus stable est la phase FM dans le cas d' EuAlO_3 . Pour le composé EuTiO_3 sur la [figure III.2](#), on note que la phase magnétique AFM-G est la phase la plus stable

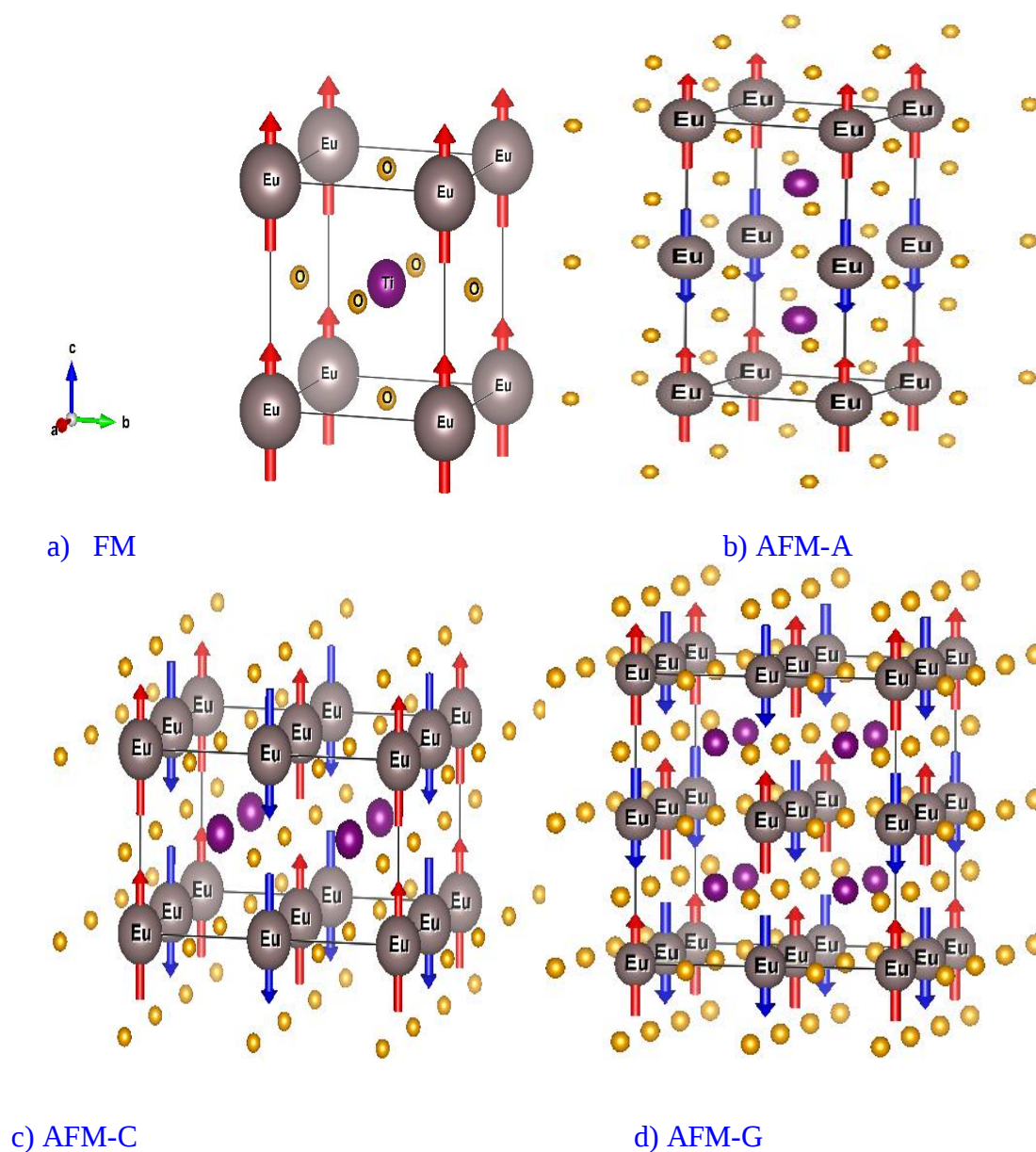


Figure III.3 : Orientation des spins suivant les différentes phases FM, AFM-A, AFM-C et AFM-G du composé EuTiO_3 .

III.3.2. Propriétés élastiques :

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes les contraintes aux déformations. On peut utiliser les informations des propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique. Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemples si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme les modules élastiques. Les paramètres tel que les constantes élastiques C_{ij} déterminent la repense du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons, et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille élémentaire.

L'objectif principal de notre étude est de vérifier la stabilité mécanique des pérovskites étudiées dans ce travail qui est principalement basé sur la connaissance des constantes élastiques C_{ij} . Nous rappelons que tous les composés étudiés ont une structure cubique qui possède, par conséquent, trois constantes élastique notées C_{11} , C_{12} et C_{44} . Pour que ces matériaux soient stables mécaniquement, il faut que leurs constantes élastiques satisfassent les critères de la stabilité mécanique d'une structure cubique, ils sont donnés par les conditions suivantes [18]:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0 \quad (\text{III.2})$$

Afin d'accéder à la connaissance des constantes élastiques C_{ij} de nos matériaux pérovskites étudiées (EuAlO_3 et EuTiO_3), nous avons utilisé le modèle théorique implémenté dans le code IRelast [19, 20] qui est compatible avec WIEN2k [21]. Dans ce modèle théorique, les différentes constantes élastiques sont déterminées par une application de trois matrices de déformations (distorsions) D_i basées sur des contraintes appliquées δ , selon des

différentes directions définies de l'espace, pour déterminer respectivement $C_{11}+2C_{12}$, $C_{11}-C_{12}$ et C_{44} .

La première distorsion est orthorhombique appelée D_1 qui est basée sur la matrice de déformation suivante :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Cette distorsion change la symétrie de la maille élémentaire (elle devient orthorhombique) mais elle préserve son volume initial. Elle permet la détermination de la constante $C_{11}-C_{12}$ et ceci par un ajustement polynomial de la variation $E_{D1}(V, \delta)$ de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction des contraintes appliquées δ et la comparaison de son équation avec celle du modèle théorique utilisé qui est donnée par :

$$E_{D1}(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0 [(C_{11} - C_{12}) \delta^2 + 0 (\delta^4)] \quad (\text{III.4})$$

Dans cette équation, V représente le volume de la maille élémentaire déformée selon D_1 par la contrainte δ , et V_0 représente le volume de la maille élémentaire initiale sans déformation.

La deuxième distorsion D_2 est représentée par la matrice de déformation suivante :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Cette distorsion garde la symétrie de la maille élémentaire inchangée mais elle change son volume initial. Elle permet la détermination de la constante

$C_{11}+2C_{12}$ en utilisant le même principe que celui de D_1 mais en utilisant son équation du modèle théorique qui est donnée par:

$$ED2(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0 \delta [\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(3/2) (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2 + O(\delta^3)] \quad (III.6)$$

D'où, τ_1 , τ_2 et τ_3 représentent trois paramètres liés à la distorsion D

Ces deux déformations (D_1 et D_2) permettent ensemble la détermination des constantes élastiques C_{11} et C_{12} .

La dernière distorsion permet la détermination de la constante C_{44} en utilisant les mêmes principes utilisés précédemment pour la détermination des constantes C_{11} et C_{12} mais en utilisant l'équation de comparaison suivante :

$$ED3(V, \delta) = E(V_0, \delta = 0) + V_0 [(2C_{44}) \delta^2 + O(\delta^4)] \quad (III.7)$$

Les figures III.4 et III.5 montrent les variations $E_{Di}(V, \delta)$ de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées δ selon les différentes distorsions D_i . Nous notons qu'une valeur maximale de la contrainte de $\delta=2\%$ a été choisie avec un pas de 1% pour assurer que les déformations soient légères et que les matériaux restent dans le domaine de l'élasticité.

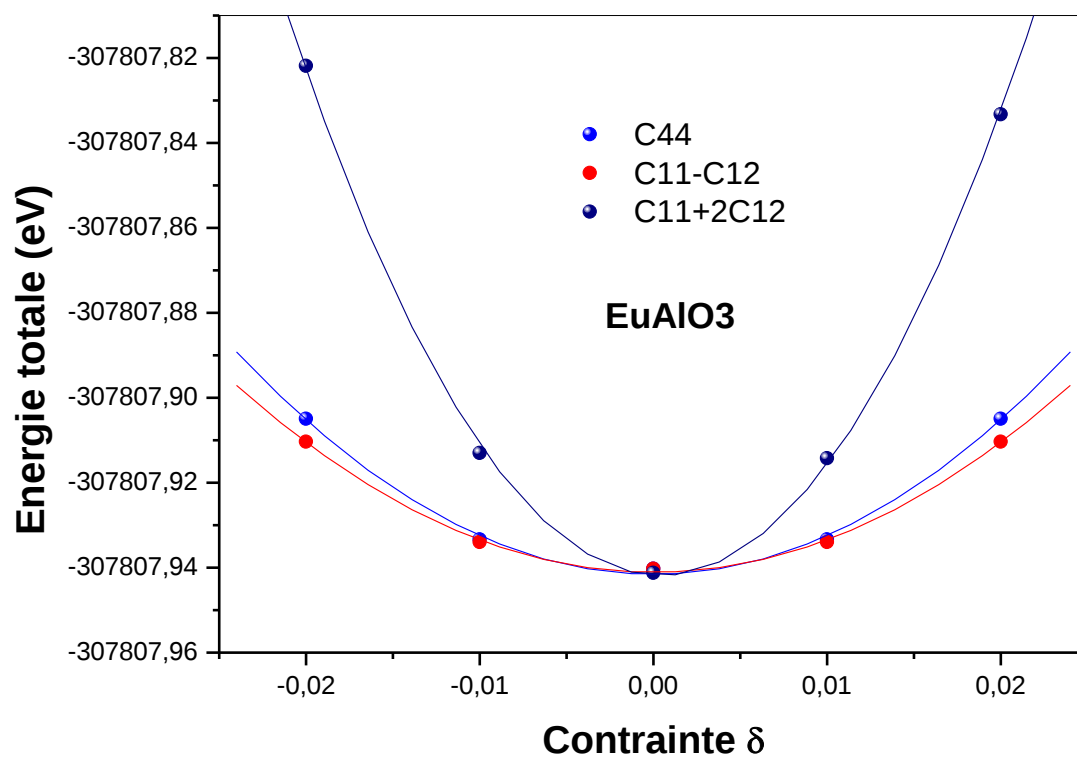


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé EuAlO_3

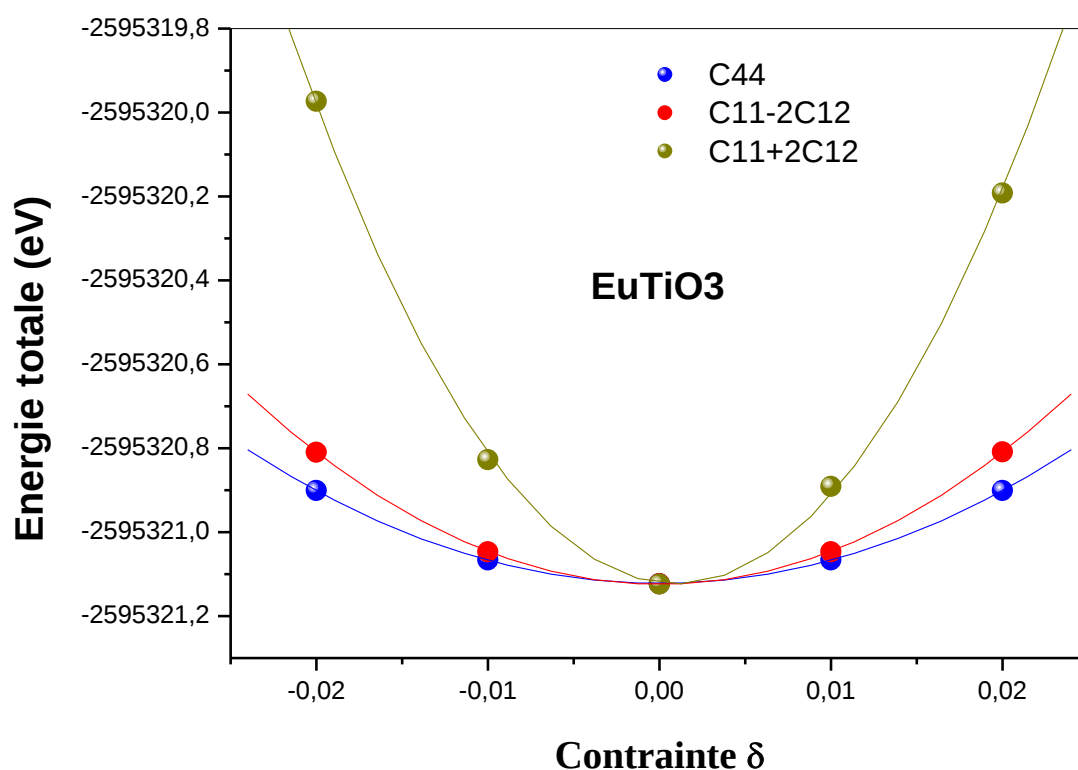


Figure .III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « Di » du composé EuTiO_3

Nous regroupons dans le [Tableau III.2](#) les valeurs obtenues des constantes élastiques et la pression de Cauchy relatif aux composés EuAlO_3 et EuTiO_3 qui sont systématiquement comparées aux valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Table.III.2 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa) calculées et pression de Cauchy (GPa) avec d'autres valeurs théoriques disponibles dans la littérature.

Material	References	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$
EuAlO_3	Presentwork	355.75	118.14	141.44	-23.3
	Theory[22]	334.20	115.75	145.27	-29,52
EuTiO_3		376.20	108.15	95.18	12,97

On note que les valeurs trouvées relatif au composé EuAlO_3 sont voisines des valeurs théoriques. En ce qui concerne EuTiO_3 nous ne disposons d'aucunes valeurs recherchées dans la littérature, par conséquent les valeurs obtenues sont que des prédictions et peuvent être utiles pour d'autres chercheurs dans le futur. Cependant, nous justifions la précision de nos résultats par la comparaison entre les valeurs du module de compressibilité (obtenues, pour les différentes pérovskites étudiées, dans la partie structurale de ce travail par l'ajustement des courbe $E(V)$ qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule et en effectuant un ajustement "fitting" par l'équation de Murnaghan, cette valeur trouvée est comparée avec celle trouvées en se basant sur les valeurs des constantes élastiques trouvées [Tableau III.2](#) en utilisant l'équation suivante [\[23\]](#) :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.8})$$

La connaissance et le calcul des constantes élastiques nous permettent d'accéder à certains paramètres très importants qui reflètent les propriétés mécaniques et thermodynamiques. Ces paramètres sont liés à la résistance à la déformation par cisaillement qui est essentiellement décrite par le module de cisaillement G , tandis que le module compressibilité B représente le rapport entre la contrainte appliquée par compression isostatique et le taux de déformation d'un matériau solide.

Nous présentons dans le [Tableau III.3](#) les valeurs du module de cisaillement G et celles du module de Young E obtenus par les approximations de Reuss et Voigt en utilisant leurs expressions données par [\[24 - 26\]](#) :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.9})$$

$$G_V = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{III.10})$$

Pour un matériau cubique, le module de compressibilité est le même selon les approximations de Reuss et de Voigt: $B=B_R=B_V$, ce qui permet de déduire l'expression du module de Young par ces deux approximations en utilisant la relation suivante :

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (\text{III.11})$$

Selon Hill et al. [24 - 26] les grandeurs mécaniques liées aux constants élastiques cités ci-dessous, peuvent être décrites par les valeurs moyennes entre celles de Voigt et celles de Reuss:

$$E_H = \frac{E_V + E_R}{2} \quad (\text{III.12})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.13})$$

La détermination des valeurs et quantités (module de compressibilité, module de cisaillement et module de Young) en utilisant l'approximation de Hill nous permet de déterminer d'autres paramètres liés aux propriétés mécaniques des matériaux en l'occurrence le coefficient de Poisson donné par l'expression suivante :

$$\gamma = \frac{9B-E}{6B} \quad (\text{III.14})$$

Nous avons investiguer aussi l'isotropie élastique qui est aussi une propriété élastique importante qui nous renseigne sur l'invariance des propriétés élastiques dans les trois directions de l'espace. Dans ce travail, nous avons étudié l'anisotropie élastique des matériaux pérovskites EuAlO_3 et EuTiO_3 en

introduisant le facteur d'anisotropie de Zener noté par "A" [27] et l'indice universel d'anisotropie noté "A^U" [28]

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.15})$$

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III.16})$$

Une valeur du facteur d'anisotropie de Zener proche de l'unité, ou bien une valeur proche de zéro de l'indice universel d'anisotropie montre une isotropie élastique du matériau étudié tandis que toutes valeurs loin de ces valeurs limites indiquent son anisotropie élastique.

Selon Pugh et al. [29], la détermination du rapport B/G d'un matériau peut nous renseigner sur la ductilité et la fragilité du matériau solide, une valeur limite de ce rapport (1.75) sépare ces deux régions. En effet si la valeur de ce rapport est inférieure à la valeur limite, le matériau étudié est de nature fragile sinon il est ductile pour toute valeur supérieure à la limite.

En utilisant la fonctionnelle GGA-PBEsol), les différentes valeurs obtenues par l'approximation de Hill pour le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le rapport de Poisson et le rapport B/G Tableau III.3 et comparées aux valeurs théoriques disponibles

Table III.3 : Module de compressibilité B, module de cisaillement G, module de Young E, rapport B/G et le rapport de Poisson γ .

	References	B	G _V	G _R	G _H	E _V	E _R	E _H	B/G	γ
EuAlO ₃	Present	197.34	132.39	131.42	131.90	324.57	322.64	323.60	1.496	0.226
	Theory[14]	188.57	129.59	-	-	316.31	-	-	-	0.30
	Present	197.50	110.72	107.66	109.19	279.86	273.39	276.60	1.801	0.269
EuTiO ₃										

Dans ce présent travail EuAlO_3 présente une valeur de 1.496 de B/G comme il est reporté dans le [tableau III.3](#), par conséquent il est classé parmi les matériaux fragile, ceci est confirmé par une pression de Cauchy négative et un rapport de Poisson < 0.26

En ce qui concerne le matériau EuTiO_3 , il présente un rapport B/G égal à 1.801 qui est supérieure à la valeur critique, en plus, sa pression de Cauchy est positive et le rapport de Poisson > 0.26 ces paramètres confirment bien que EuTiO_3 est de nature ductile.

Une grandeur thermodynamique importante est aussi déterminée en utilisant le calcul des constantes élastique, il s'agit de la température de Debye notée θ_D . Cette température représente la limite pour laquelle, les atomes d'un solide atteignent leurs modes de vibration maximums sa valeur est estimée par l'expression suivante

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.17})$$

Où : h, k, n, N_A , ρ , M et V_m représentent respectivement la constante de Planck, la

constante de Boltzmann, le nombre d'atomes par cellule unitaire, le nombre d'Avogadro, la

densité volumique, la masse molaire et la vitesse d'onde élastique moyenne.

Cette dernière est

donnée par [\[30, 31\]](#) :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.18})$$

Avec v_t représentant la vitesse d'onde élastique transversale et v_l représentant celle

longitudinale, elles sont données par [\[30,32\]](#)

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.19})$$

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.20})$$

Les valeurs calculées sont présentés dans le [tableau III.4](#),

Tableau III.4 : Vitesse transversale, vitesse longitudinale, vitesse moyenne et température de Debye des composés EuAlO_3 et EuTiO_3 .

Matériau	$v_t(\text{ms}^{-1})$	$v_l(\text{ms}^{-1})$	$v_m(\text{ms}^{-1})$	$\theta_D(\text{K})$
EuAlO_3	4246.47	7143	4701.8	643.29
EuTiO_3	3942.79	6988.97	4385.87	574.889

III.3.3. Propriétés électroniques :

III.3.3.1. Calcul du paramètre d'interaction du potentiel de Hubbard "U"

EuAlO_3 et EuTiO_3 sont des matériaux qui possèdent une forte corrélation due à la présence des états 4-f partiellement remplies de l'atome Eu et les états 3d de Ti. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode " cLDA " qui est décrite dans les références [33,34]. Cette méthode est basée sur la réalisation d'une supercell en créant deux atomes de Eu dont un atome est considéré comme impureté. En rajoutant et en retranchant un électron des états 4-f de Eu. Ainsi U_{eff} est estimé par la relation suivante:

$$U_{eff} = \epsilon_{4f\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e\right) - \epsilon_{4f\uparrow} \left(-\frac{1}{2}e\right) - \epsilon_F \left(+\frac{1}{2}e\right) + \epsilon_F \left(-\frac{1}{2}e\right) \quad (\text{III.21})$$

où ϵ_F représente l'énergie du niveau de Fermi en spin-up des états 4-f de Eu.

Les résultats selon cette méthode sont estimés pour EuAlO_3 et EuTiO_3 respectivement à 10.7188 eV et 7.55 eV.

III.3.3.2. structure de bande et densité d'état de EuAlO_3

A notre connaissance il n'existe pas d'information qui décrivent parfaitement les propriétés électronique d'une structure cubique idéale de EuAlO_3 dans la phase ferromagnétique (FM). Cependant, ces propriétés sont basées sur l'analyse et l'investigation parfaite du calcul de bande de structure et la densité d'état d'un

matériau donné. EuAlO_3 et EuTiO_3 possèdent une forte corrélation due à la présence des états 4-f partiellement remplies, par conséquent l'utilisation de l'approximation GGA+U est impérative. En outre nous avons introduit l'approche TB-mBJ [35] proposé par F. Tran and P. Blaha qui donne des valeurs du gap d'énergie comparable aux valeurs du gap énergétique expérimental. L'introduction de la correction par l'utilisation du potentiel de Hubbard dans un système à forte corrélation est nécessaire.

Les figures III.5 et III.6 représentent la structure de bande d' EuAlO_3 et DOS total de spin majoritaire (up) et minoritaire (dn).

L'analyse de ces figures révèle en spin-up que la bande de valence chevauche le niveau de Fermi ce qui indique sa nature métallique. D'autre part en spin-down un gap indirect est observé suivant les axes de haute symétrie R- Γ cette bande interdite (gap indirecte) est estimé à 6.96 eV ce qui lui confère le comportement d'un semi-conducteur. Ces résultats montrent bien que EuAlO_3 est un matériau demi-métallique

Dans une seconde étape de notre travail nous avons calculé la densité d'état partielle ainsi pour mieux voir la contribution des différents états électroniques.

On présente sur la courbe 3 le DOS partiel en spin polarisé.

L'analyse de cette figure montre l'existence de 2 intenses pics localisés relatifs aux états 4f-Eu situés à 2.4 et 12.6 eV pour les spins up et dn respectivement. Un pic de moindre intensité est observé à 0.3 eV qui chevauche avec le niveau de Fermi et une forte hybridation entre les états 4f-Eu et 2p-O dans la gamme d'énergie -4 eV à 0.7 eV pour les électrons de spin up.

On note la contribution principale est dominée par les états 4f-Eu et 3d-Eu caractérisés par des pics importants. Pour les deux spins up et dn les états 3d-Eu remplis n'ont aucune influence.

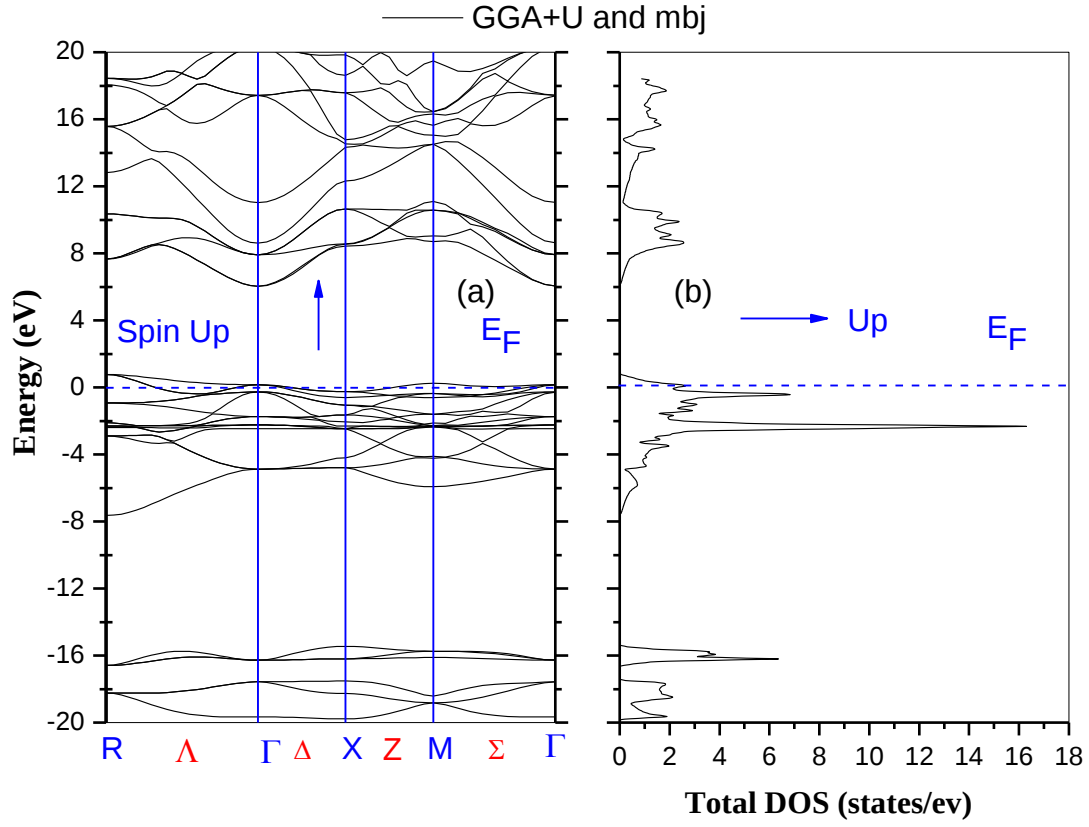


Figure III.5 : Structure de bande (a) et DOS total (b) d'EuAlO₃-pérovskite calculé par l'approche GGA+U et mBJ pour les électrons majoritaires (spin-up).

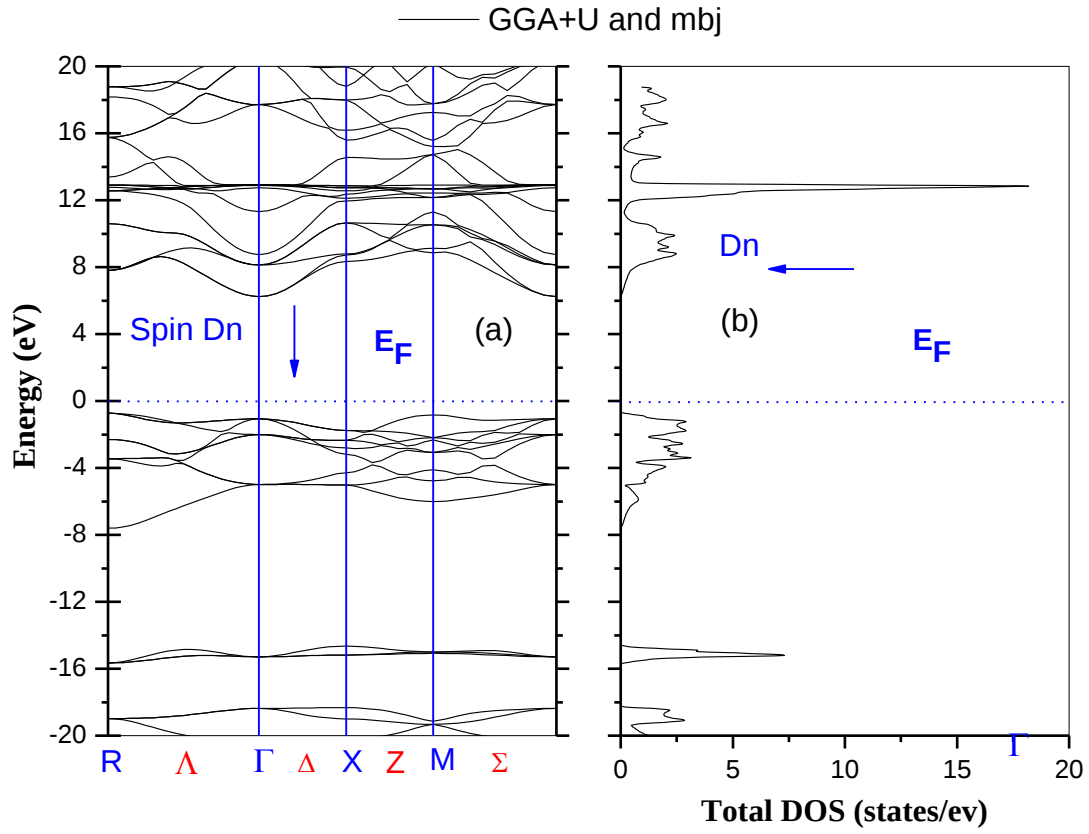


Figure III.6 : Structure de bande (a) et DOS total (b) d' EuAlO_3 -pérovskite calculé par l'approche GGA+U et mBJ pour les électrons minoritaires (spin-dn).

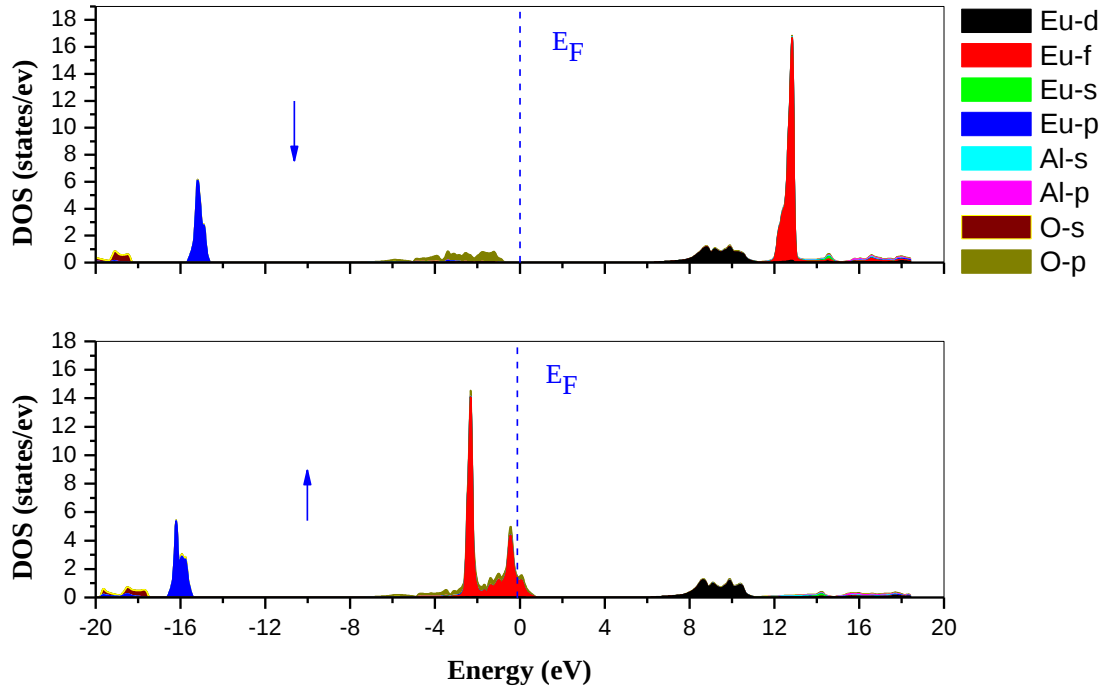


Figure III.7 : Densité d'état partielle du composé demi-métallique EuAlO_3 cubique pérovskite de spin up et dn

Ces résultats indiquent que le composé EuAlO_3 adopte un comportement demi-métallique ferromagnétique. Cette nature est confirmée par le taux de polarisation de spin qui est basée sur la valeur de la densité d'état totale conjointement en spin up et dn situé au voisinage du niveau de Fermi noté par $\rho^\uparrow(\epsilon_F)$ et $\rho^\downarrow(\epsilon_F)$ en utilisant la relation suivante

$$P = \frac{\rho^\uparrow(\epsilon_F) - \rho^\downarrow(\epsilon_F)}{\rho^\uparrow(\epsilon_F) + \rho^\downarrow(\epsilon_F)} \quad (\text{III.22})$$

Par conséquent un taux de polarisation de 100% est obtenu, ce qui confirme parfaitement la nature demi-métallique du composé EuAlO_3 dans la phase pérovskite.

Ces résultats indiquent que le composant EuAlO_3 dans sa structure cubique adopte un comportement demi-métallique, ce qui souligne son importance pour d'éventuelles applications spintroniques

III.3.3.3. structure de bande et densité d'état d' EuTiO_3

En ce qui concerne le matériau EuTiO_3 pérovskite, le calcul de la structure de bande est réalisé dans la phase magnétique la plus stable de type AFM-G. Ces calculs sont effectués par l'utilisation des approximations respectives GGA, GGA+U et TB-mBJ (GGA+U) le long des directions de haute symétrie dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ). On présente dans les figures III.8 et III.9 la structure de bande et la densité d'état total calculé avec l'approximation GGA et GGA+U et mBJ. Ainsi pour mettre en évidence l'utilité des deux approximations et montrer l'efficacité de la fonctionnelle GGA+U et l'adoption de l'approche mBJ.

L'analyse de cette figure révèle un comportement métallique du au chevauchement de la bande de valence et de conduction avec le niveau de fermi. Ce comportement est voisin d'un comportement semi-métallique. Ce chevauchement disparaît quand on introduit la correction de Hubbard avec l'approximation GGA+U par un décalage des états 3d-Ti et 4f-Eu qui forment le bas de la bande de conduction au voisinage du niveau de Fermi. Ainsi un comportement d'un semi-conducteur apparaît, ce qui en bon accord avec d'autres résultats [8,36,9,17], mais cette correction avec la méthode GGA+U donne un gap d'énergie surestimé, par conséquent l'introduction de l'approche TB-mBJ est nécessaire. La structure de bande garde la même topologie que celle obtenue avec la méthode GGA+U, mais avec un gap d'énergie proche des valeurs expérimentales. Dans le tableau III.5 on présente les valeurs calculées avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques pour comparaison, on note que nos résultats sont en très bon accord avec les résultats disponible dans littérature. Dans ce tableau on présente le moment magnétique total et partiel de chaque atome Eu, Ti et O. On remarque une forte contribution de l'atome Eu et l'atome Ti en valeur de signe opposé. La somme des moments est nulle ce qui confirme que notre matériau adopte un comportement antiferromagnétique. Dans la figure III.10 on présente la densité d'état partielle d' EuTiO_3

Cela est aussi confirmé par la symétrie des pics de la densité totale observée sur la figure sur [la figure III.11](#)

Pour analyser la composition du sommet de la bande de valence et le bas de la bande conduction et examiner la contribution des différents états, nous présentons sur [la figure III.10](#) la densité d'état partielle des atomes non magnétiques Ti et O tandis que [la figure III.11](#) présente la densité partielle de l'atome Eu dans les spin up et dn. On note que la bande de valence est largement dominée par la présence pics intense relatif aux états "f" d'Europium dans les deux spins. Cette contribution est de manière antisymétrique (f-Eu spin up et dn) cela conduit à affirmer le comportement antiferromagnétique du composé EuTiO_3 . Dans cette région on observe une légère contribution des états p-O et d-Ti

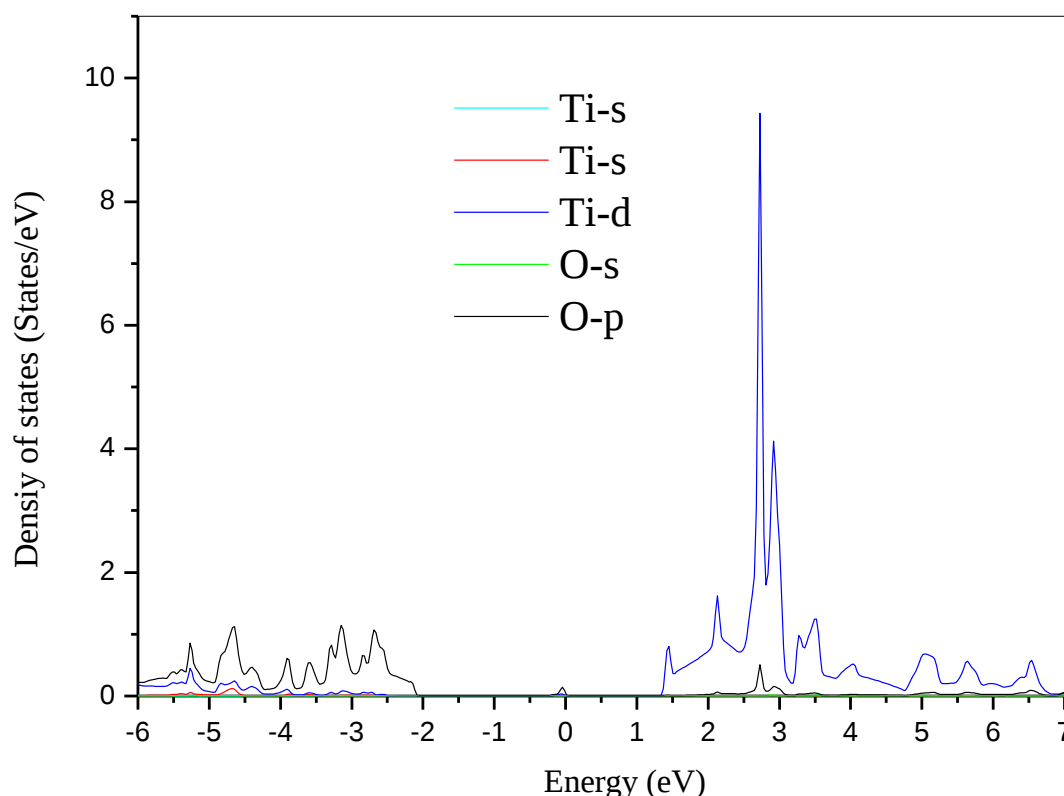


Figure III.10 : Densité partielle des atomes non magnétiques Ti et O.

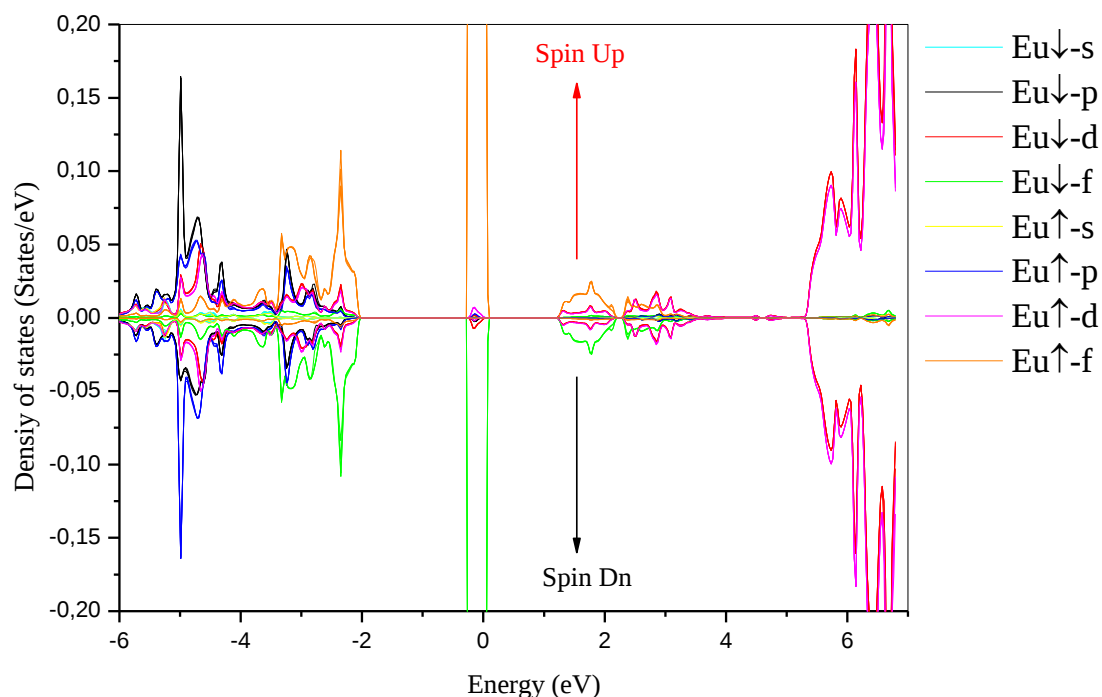


Figure III.11 : Densité d'états partielle de l'atome d'Europium pour les spin up et dn.

Tableau III.4 : Valeurs du gap énergétique comparées aux valeurs théoriques et expérimentales et le moment magnétique du matériau EuTiO_3

EuTiO ₃		Moment magnétique(μ_B)					Eg (eV)
		Eu		Ti	O	Total	
		Up	Dn				
Present work	GGA	6.5893	-6,5933	0.000	0.000	-0.0227	0.00416
	GGA+U	6.8417	-6.8417	0.000	0.000	0.000	1.53409
	mBJ(GGA+U)	6.5917	-6.5917	0.000	0.000	0.000	0.90036
Theoretical [31]							0.77
Theoretical [31]							0.85
Theoretical [24]							0.85
Experimental [12]							0.93
Experimental [31]							0.80
Experimental [6]							1.03

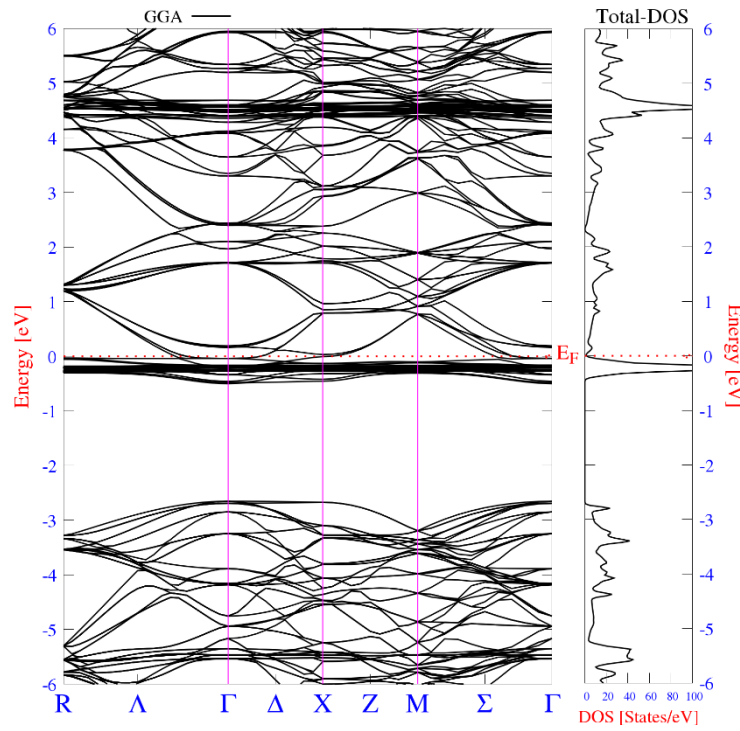


Figure III.12 : Structure de bande et la densité totale de EuTiO_3 calculé avec la méthode GGA

III.3.4. Propriétés optiques

III.3.4.1. Propriétés optiques du matériau EuAlO_3

Lorsqu'une surface d'un matériau est soumise à un rayonnement électromagnétique, la réponse optique présentée par tout matériau à ce rayonnement incident peut être parfaitement décrite par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ renseigne sur la dispersion du rayonnement incident et sa polarisation, tandis que la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ est liée à l'absorption et se déduit de l'ensemble de la

transition directe. Les transitions optiques sont produite du maximum de la bande de valence (**VBM**) au minimum de la bandede conduction (**CBM**). Une fois que ce dernier paramètre est déterminé, la partie réelle peut également être obtenue en utilisant la transformation de Kramerse-Kronig [37,38].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \omega_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.23})$$

Afin de mieux comprendre la fonction diélectrique calculée, nous avons tracé séparément les valeurs d'une partie réelle et de la partie imaginaire sur les figures III.13a et b dans la plage 0-14 eV en appliquant GGA+U plus l'approche TB-mBJ. Nous avons utilisé un nombre de k-points égale 1000 afin de déterminer toutes les transitions directes possibles. L'évolution de $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie photonique est caractérisée par un pic intense faisant dans la gamme d'énergie 0 à 0,5 eV de basse énergie et diminue fortement et atteint un pic négatif situé à environ 0,75 eV.

La partie réelle de la fonction diélectrique reste négative dans la gamme 0.6 - 1.80 eV, ce qui signifie que les ondes électromagnétiques incidentes sont complètement réfléchies, donc le matériau présente un comportement métallique. Ainsi, la vraie partie du diélectrique La fonction montre les fluctuations qui correspondent au maxima d'absorption ou de réflectivité. La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 en fonction de l'énergie du rayonnement électromagnétique est présentée dans Figure III.14b. On peut noter un pic d'intensité maximale à 0,56 eV et diminue fortement jusqu'à 4 eV. Le pic le plus important apparaît dans la région basse en raison d'un taux différent de transitions intra-bande. Dans le périmètre 4-8 eV, il n'y a pas de transitions possibles, le matériau présente une nature d'isolant. Au-delà d'une énergie de 8 eV, tous les pics proviennent de transitions de valence-conduction inter-bande, caractérisées par un pic large s'étendant jusqu'à 13,6 eV. En revanche, la réponse d'un système cubique à une onde électromagnétique peut être décrite par un indice de réfraction complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.24})$$

Où $n(\omega)$, $ik(\omega)$ sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Ces deux quantités sont réplique du réel et constant diélectrique imaginaire ϵ . Ces deux coefficients sont directement s'appuyant sur les relations: $n^2 - k^2 = \epsilon_1(\omega)$ et $2nk = \epsilon_2(\omega)$ qui permet de déduire les expressions suivantes:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_1}{2}} \quad (\text{III.25})$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 - \epsilon_1}{2}} \quad (\text{III.26})$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est la grandeur physique qui détermine quelle quantité de matériau a un caractère transparent ou peut être réfracté et devenir opaque quand il est soumis à la lumière. La variation de ce L'indice en tant que photon d'énergie de fonction est représentée sur la figure III.14a. Ça peut être a noté que dans la gamme d'énergie inférieure à 0,5 eV qui correspond la région est caractérisée par un pic prononcé, ce qui signifie que le la transparence de la lumière est maximale. Dans la région visible et ultraviolette, la transparence est nettement inférieure. Dans toute la gamme énergétique la valeur de l'indice de réfraction reste positive ce qui montre non-linéarité à la fréquence du rayonnement électromagnétique.

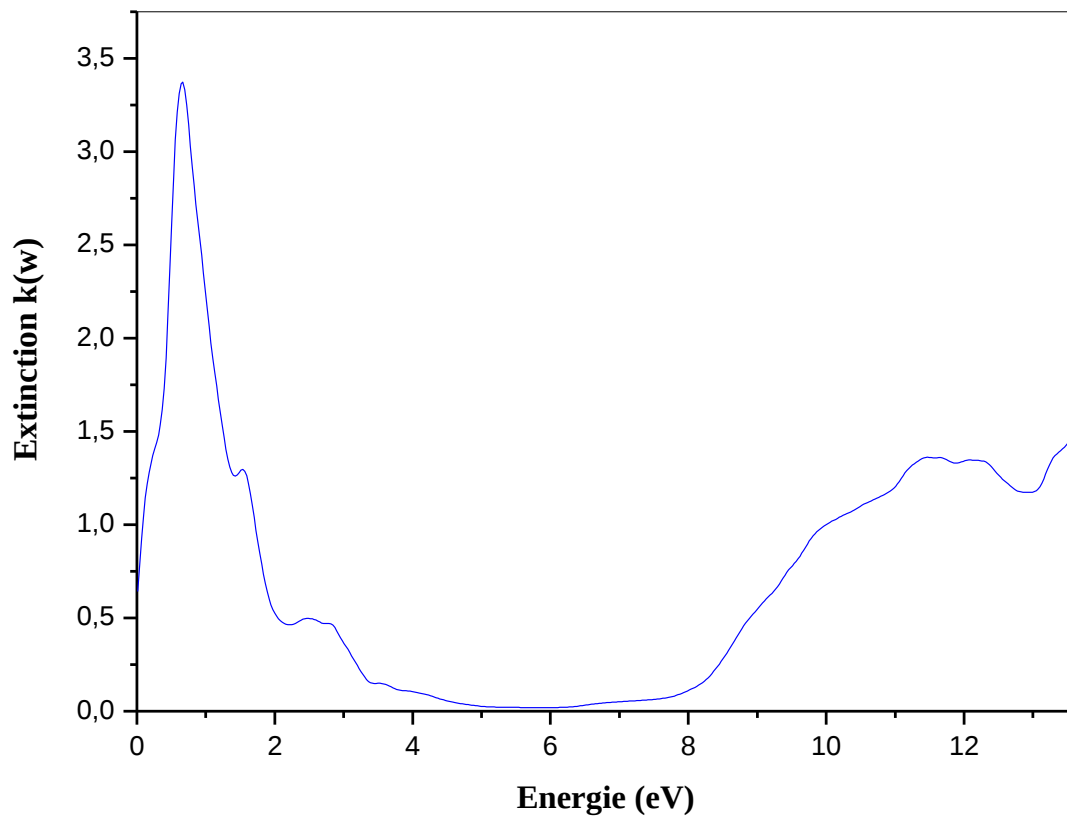


Figure.III.13a : les valeurs d'une partie réelle dans la plage 0-14 eV en appliquant GGA+U plus l'approche TB-mBJ.

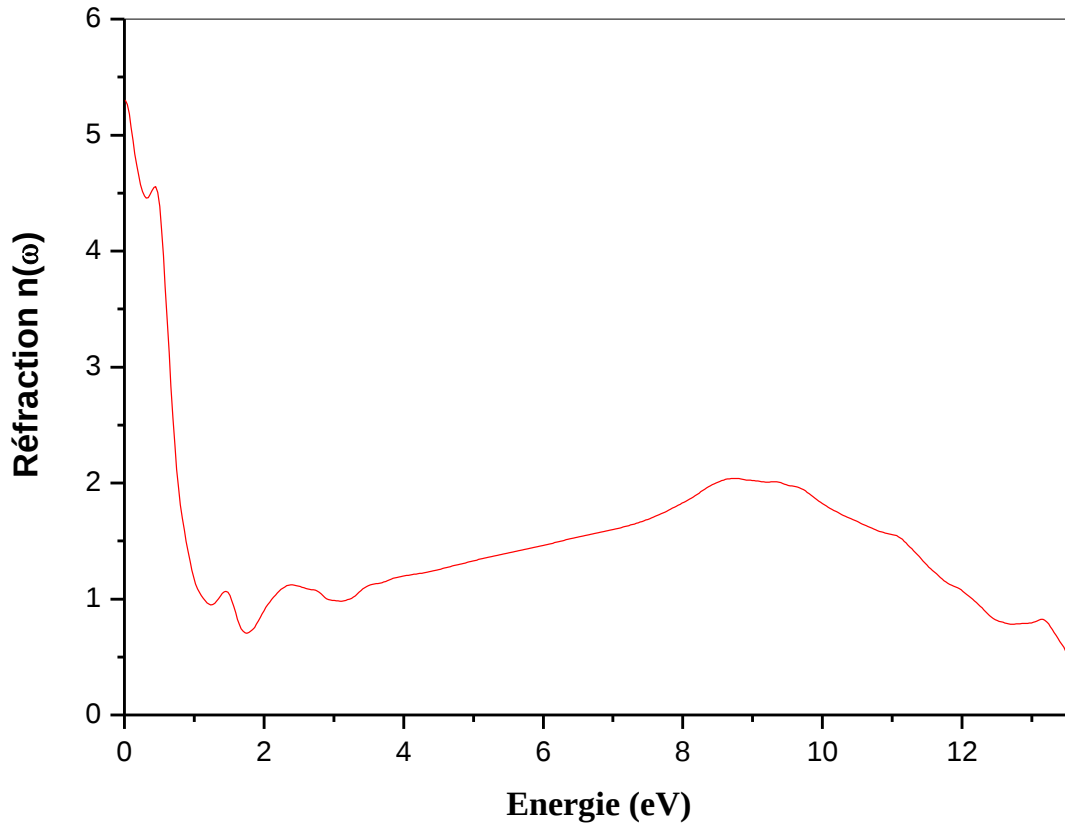


Figure.III.14b : les valeurs d'une partie imaginaire dans la plage 0-14 eV en appliquant GGA+U plus l'approche TB-mBJ.

Selon la relation entre l'absorption et l'extinction qui est fondée sur la relation $n(\omega) = 2\omega k(\omega)$ [39], la valeur statique de l'indice de réfraction vérifie largement la relation $n(0)^2 = \epsilon_1(0)$ déduit de $\epsilon_1(\omega)$.

L'absorption de capacité lumineuse d'un matériau donné est décrite par le coefficient d'extinction ou d'atténuation $k(\omega)$ [similaire à $\epsilon_2(\omega)$]. comme représenté sur la Fig. 8b. L'évolution de $k(\omega)$ montre une forte extinction dans la région IR et décroissant avec l'énergie des photons dans le région visible et augmentant dans la région UV, formant un pic dans la gamme 8-14 eV en raison de la valeur supérieure de la bande de valence et minimum de la bande de conduction. L'absorption de capacité lumineuse d'un matériau donné est décrite

par le coefficient d'extinction ou d'atténuation $k(\omega)$ similaire à $\varepsilon_2(\omega)$. Comme représenté sur la [Figure III.15](#). L'évolution de $k(\omega)$ montre une forte extinction dans la région IR et décroissant avec l'énergie des photons dans la région visible et augmentant dans la région UV, formant un pic dans la gamme 8-14 eV en raison de la valeur supérieure de la bande de valence et minimum de la bande de conduction.

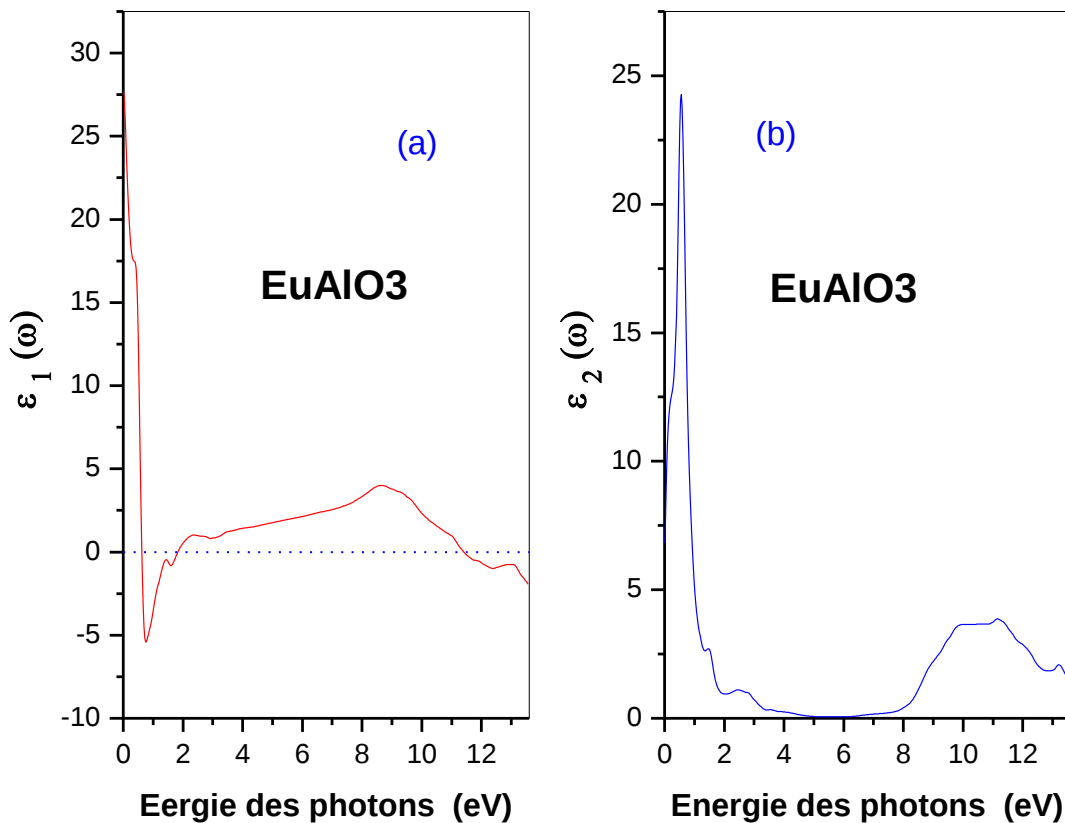


Figure III.15 : Variation de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour EuAlO₃-Pérovskite.

III.3.4.2. Propriétés optiques du matériau EuTiO₃

On présente sur la [figure III.16](#) la variation de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons. Ces résultats sont obtenus avec l'approximation GGA+U et mBJ.

On note une croissance graduelle de $\varepsilon_1(\omega)$ de la valeur zéro et atteint un pic intense à la valeur 5.40 eV qui correspond à une dispersion normale. Au delà de

cette valeur cette variation décroît lentement. Dans cette gamme d'énergie tous les pics sont due aux transitions inter-bandes de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans la région UV qui correspond à la gamme 3.3-12 eV, $\varepsilon_1(\omega)$ devient négative ce qui indique que EuTiO_3 est un matériau de nature métallique de haute réflectance

D'autre part la valeur statique de la constante diélectrique $\varepsilon_1(0) = 4.63$, cette grande valeur confirme bien notre faible valeur du gap énergétique qui est de 0.90 eV. Cette confirmation est expliquée par le modèle de Penn [40] qui donné par l'expression suivante

$$\varepsilon_1(\omega) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.27})$$

Où $\hbar\omega_p$ représente l'énergie du plasma

Dans la même figure (Figure III.16) nous présentons l'évolution de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incidents sur la surface du composé EuTiO_3 . Cette variation examine l'absorption et décrit les transitions inter-bande. Il plausible de noter cette variation reste nulle jusqu'à la valeur 0.90 eV qui correspond à la valeur du gap. Au delà de cette valeur commence à apparaitre de faible pics dans la region du visible 1-3.8 eV. On confirme que l'absorption commence à 0.90 eV cette valeur correspond exactement à la valeur du gap directe $\Gamma^V - \Gamma^C$. Le maximum d'absorption est observé à la valeur de 5.5 eV cette absorption est due principalement aux transitions des états d-Eu et d-Ti .

D'autre part nous avons investiguer le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de EuTiO_3 dans sa structure pérovskite en utilisant l'approche GGA+U et mBJ ce paramètre est présenté sur la figure III.17. Les quantités $\alpha(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont très liées, les deux paramètres explique l'atténuation du faisceau incident de la lumière. Un pic maximal est observé à la valeur 5.5 eV ce qui conduit à conclure que EuTiO_3 est un matériau de forte absorption ce qui lui confère son utilisation comme excellent absorbeur de radiation nocive UV. Dans la région du visible

$\alpha(\omega)$ est pratiquement nulle ou négligeable ce qui indique que notre matériau est transparent dans cette région.

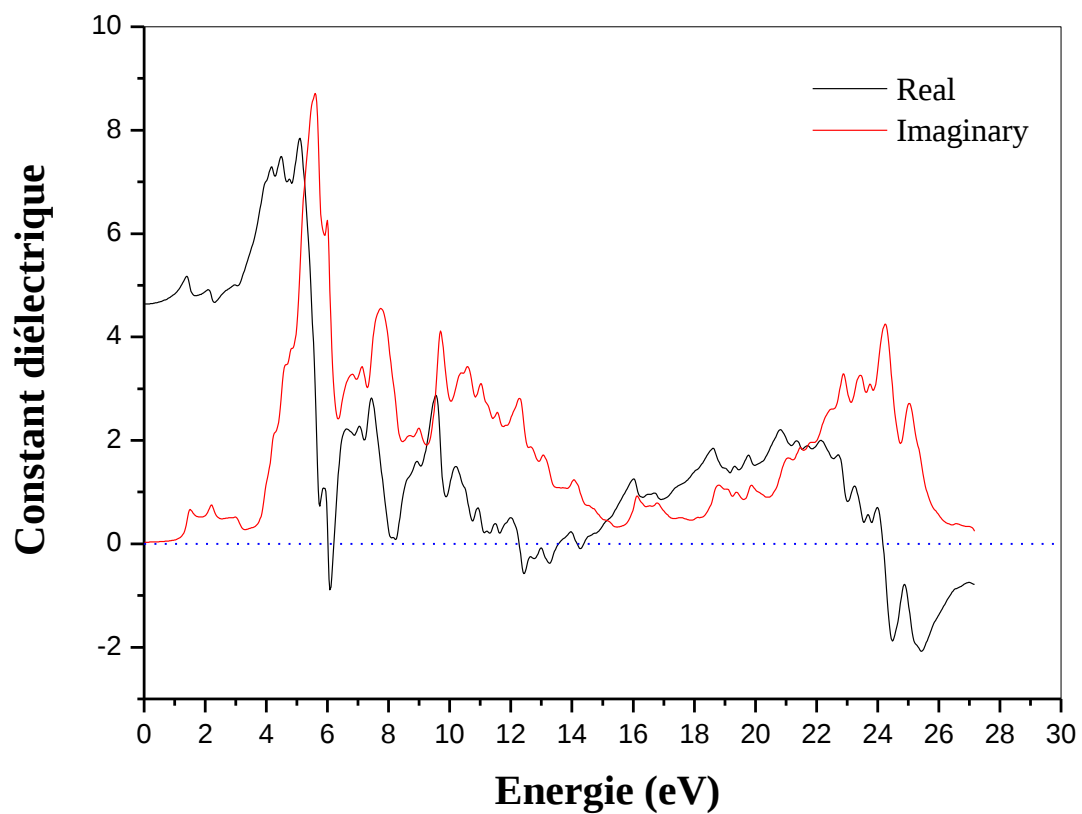


Figure III.16 : Variation de la partie réelle et de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour EuTiO_3 -Pérovskite.

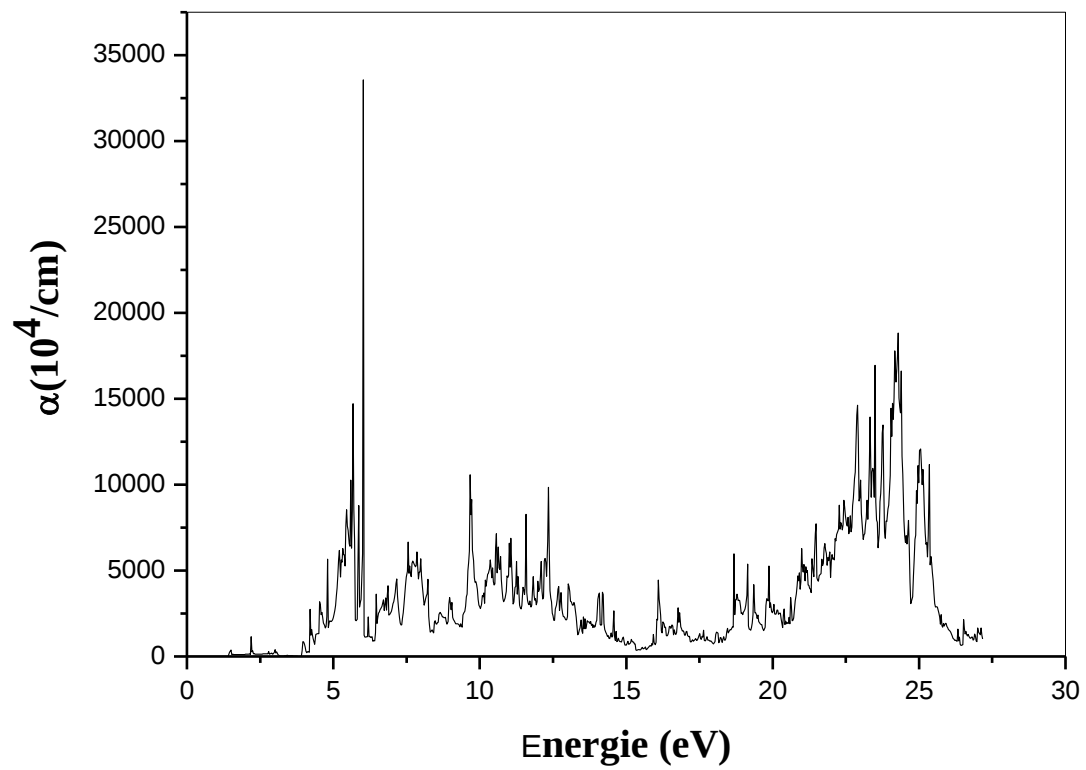


Figure III.17 : Investigation de coefficient d'absorption α (w) d' EuTiO_3 dans sa structure pérovskite en utilisant l'approche GGA+U et mBJ

Références chapitre.III :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen and L.D. Marks, J. Chem. Phys. 152 (2020) 074101.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave þ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties(Karlheinz Schwarz, Techn, Universit at Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [3] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [4] F.D. Murnaghan, Prot. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244.
- [5] R.L. Moreira, A. Dias, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1617.
- [6] Roberto L. Moreiraa, AndersonDiasJ. Phys Chem Solids 68 (2007) 1617–1622
- [7] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, Volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
- [8] T. Wei, H.P. Liu, Y.F. Chen, H.Y. Yan, J.-M. LiuAppl Surf Sci.257 (2011) 4505–4509
- [9] Sheng Xu, YanniGu, Xiaoshan Wu J. Magn. Magn. Mater497 (2020) 166077
- [10]Chengdi Li ,JinglongZhao, Zhengchao Dong, Chonggui Zhong, Yanyan Huang , Yi Min Meng Wang , Pengxia ZhouJ. Magn. Magn. Mater. 382(2015)193–201
- [11]H.Zaari, C. Azahaf, N. Lakouari, A. Benyoussef, H. EZ-Zahraouy, and A. El Kenz Rev Mex Fis64 (2018) 553–558
- [12] A.S. Verma, V.K. Jindal J. Alloys Compd.485 (2009) 514–518
- [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) 1531–1536

- [14] Tariq Usman, G. Murtaza, Haijun Luo, Asif Mahmood J Supercond Nov Magn (2017) 30:1389–1396
- [15] 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.
- [16] A. S. Vermaa, V.K. Jindal J. Alloys Compd. 485 (2009) 514–518
- [17] H. Akamatsu, K. Fujita, H. Hayashi, T. Kawamoto, Y. Kumagai, Y. Zong, K. Iwata, F. Oba, I. Tanaka, K. Tanaka, Inorg. Chem. 51 (2012) 4560.
- [18] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909.
- [19] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 055504.
- [20] Irelast package provided by jamal m. As a part of the commercial code wien2k, <http://www.wien2k.at/> (2014).
- [21] M.J. Mehl Phys. Rev. B, 47 (1993), 2493.
- [22] Tariq Usman, G. Murtaza, Haijun Luo, Asif Mahmood J Supercond Nov Magn (2017) 30:1389–1396
- [23] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papa constantopoulos, Intermetallic compound: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [24] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [25] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [26] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003) 23.
- [27] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [28] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, New York, 1972.
- [30] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 833.
- [30] O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909 (1963).

- [31] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York ; (1972).
- [32] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [33] G.K.H. Madsen, P. Novák, Charge order in magnetite. An LDA+U study, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [34] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [35] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1985
- [36] J. H. Lee, X. Ke, N. J. Podraza, L. Fitting Kourkoutis, T. Heeg, M. Roeckerath, J. W. Freeland, C. J. Fennie, J. Schubert, D. A. Muller, P. Schiffer, and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett* 94, 212509 (2009)
- [37] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31 (2001) 1–23.
- [38] H. Ehrenreich, H.R. Philips, Optical properties of Ag and Cu, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [39] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic press, New York, 1972.
- [40] D.R. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093–2097.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats obtenus des propriétés structurales et élastiques des composés EuAlO_3 et EuTiO_3 sont plus proches des expérimentales et théoriques. Dans nos calculs on constate que le composé EuAlO_3 a un comportement ferromagnétique, mais la phase la plus stable d' EuTiO_3 est AFM-G. Dans les calculs élastiques, notre objectif principal est d'étudier et de vérifier la stabilité mécanique des pérovskites étudiées dans ce travail qui est principalement basé sur la connaissance des constantes élastiques C_{ij} . EuAlO_3 est classé comme matériau fragiles. Par contre EuTiO_3 est de nature ductile.

Concernant les propriétés électroniques, la forte corrélation des composés EuAlO_3 et EuTiO_3 à cause de la présence des états 4-f partiellement remplis de l'atome Eu et les états 3d de Ti.

On montre bien que le matériau EuAlO_3 est un matériau demi-métallique. La somme des moments est nulle ce qui confirme que notre matériau EuTiO_3 adopte un comportement antiferromagnétique.

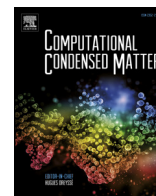
Dans la partie de la densité d'état partielle ainsi pour mieux voir la contribution des différents états électroniques. On constate que la contribution principale est dominée par les états 4f-Eu et 3d-Eu caractérisé par des pics importants. Pour les deux spin up et dn les états 3d-Eu remplis n'ont aucune influence.

Sur la base des présents calculs et résultats, nous suggérons que le composant pérovskite cubique EuAlO_3 en tant que matériau important pour les applications spintroniques, principalement en raison de son comportement semi-métallique.

Et par suite pour le matériau EuTiO_3 , On observe qu'une croissance graduelle de $\epsilon_1(\omega)$ de la valeur zéro et atteint un pic intense à la valeur 5.40 eV qui correspond à une dispersion normale. Dans la région UV qui correspond à la gamme 3.3-12 eV, $\epsilon_1(\omega)$ devient négative ce qui indique que EuTiO_3 est un matériau de nature métallique de haute réflectance

Conclusion générale

Aussi nous avons investiguer le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de EuTiO_3 dans sa structure pérovskite. Le matériau EuTiO_3 est de forte absorption ce qui lui autorisé son utilisation comme excellent absorbeur de radiation nocive UV. Dans la région du visible $\alpha(\omega)$ est pratiquement nulle ou négligeable ce qui indique que notre matériau est transparent dans cette région.



Computational insights in predicting structural, mechanical, electronic, magnetic and optical properties of EuAlO_3 cubic-perovskite using FP-LAPW method

D. Oudrane^a, I. Bourachid^a, H. Bouafia^b, B. Sahli^b, B. Abidri^{a,*}, D. Rached^a

^a Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université DjillaliLiabès, Sidi Bel-Abbes, 22000, Algeria

^b Physical Engineering Laboratory, University of Tiaret, 14000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2020

Received in revised form

5 December 2020

Accepted 12 January 2021

Keywords:

EuAlO_3

Cubic-perovskite

FP-LAPW

Structural

Elastic

Magnetic

Optoelectronic properties

ABSTRACT

In this work, we have investigated structural, elastic, electronic, magnetic and optical properties of EuAlO_3 -cubic perovskite using FP-LAPW. Structural and elastic obtained results using GGA-PBEsol have shown the ferromagnetic phase stability of EuAlO_3 . The elastic constant and their related parameters such as Poisson's ratio, Young modulus, shear modulus and Debye temperature have been estimated. Shear modulus and bulk modulus which have been calculated by Voigt, Reuss and Hill approximations have shown that EuAlO_3 has a weak elastic anisotropy. This behavior has been confirmed by the analyses of 3D surface of the directional dependence of Young's modulus, which is almost spherical with a small deformation. Both B/G ratio and Cauchy pressure show that EuAlO_3 has a brittle nature. Spin polarized electronic properties, especially band structure and density of states curves have been calculated by combining GGA + U and TB-mBJ approaches. The obtained results have shown that EuAlO_3 adopt a half-metallic behavior. The obtained result of spin polarization, which is 100% at the Fermi level, has confirmed the half-metallic behavior of this compound. Furthermore, optical properties, including real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index and extinction coefficient have been investigated.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, many experimental and theoretical researches have been devoted to the study of perovskite materials that adopt ABX_3 type where A: a large cation with different valence, B: a transition metal, and X: oxides and halides. Generally, the cubic perovskite is called the ideal perovskite. Due to their simple crystal structure, this category of material has great potential for a variety of device applications, especially in scientific research. They exhibit diverse physical properties such as superconductivity, spintronic, ionic conductivity and dielectric devices, which are of large importance in microelectronics, spintronic devices and telecommunication [1].

Recently other materials, which adopt perovskite structure have many interesting properties such as optoelectronic ones, because their band structures analyses indicate that they have a

semiconductor/insulator behavior [2–7].

The main objective of this work is a study, which consists in predicting and investigating some physical properties of EuAlO_3 in the cubic perovskite phase for possible spintronic applications. Spintronics reveals having a high capacity for next-generation information technology. The principal active components of spintronics are half-metallic ferromagnets.

These kinds of compounds (half-metals) are characterized by their spin polarization, which have metallic behavior in one spin, whereas they are semiconductors/insulators in the second one.

Several theoretical studies have focused on prediction of lattice constant of EuAlO_3 on cubic perovskite [8–10]. Other theoretical results have already performed the study of its electronic, magnetic and optical properties in orthorhombic structure with Pbnm space group [11,12]. All these studies confirm that EuAlO_3 has a half metallic behavior.

The work presented here is formulated with four sections, we first expose an introduction which highlights the importance of perovskite structure materials, in particular EuAlO_3 in several fields of scientific research based on the work carried out, which shows

* Corresponding author.

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

that these materials govern fascinating physical properties. The second section is essential, because it presents the judicious choice of our input values to carry out our calculation of simulations. The third section shows the results obtained by making reference to other results available in the literature and, therefore, all the results obtained are systematically compared. Finally, we present a conclusion, which encompasses relevant properties of this material.

2. Computational method

Predicting physical properties is now easier and more affordable than ever, but choosing the most appropriate functional remains a challenge for many researchers. To better predict theoretical physical properties of material, a profound theoretical groundwork is required. Indeed, the full potential-linearized augmented plane wave plus local orbital FP-(L)APW + lo method as implemented in the WIEN2k code [14,15] remains the most appropriate and efficient for this kind of calculations. In this work, we have used GGA-PBEsol functional, which is the revised version of GGA-PBE for developing correctly the exchange-correlation interactions. It is well known that GGA-PBEsol functional contribute very efficiently in predicting structural and mechanical properties. For the calculations reported in this work, we have chosen $R.K_{\max}$ and $l_{\max}$ values of 8.5 and 10 respectively. The tetrahedral method is very convenient to achieve a suitable convergence for a number of k-points equal to 3000 in the irreducible Brillouin zone (IBZ) [16]. Total energy is stable when self-consistent calculations consistently converge within 10^{-5} Ry. In addition to these input parameters, the optimal values of the muffin-tin radii for Eu, Al and O atoms have been selected to be 2.25, 1.85 and 1.65a.u respectively.

3. Results and discussions

3.1. Structural ground state properties

The prediction of several physical properties of a material obligatory requires perfect knowledge of the magnetic phase of the EuAlO_3 ground state, as well as other parameters of the crystal structure of the unit cell such as the lattice constant a_0 , the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' and the lowest total energy of the unit-cell. Perfect knowledge of these physical quantities is an essential point for better exploring and properly investigating the properties adopted by EuAlO_3 -cubic perovskite. First, we have calculated the variation of the total energy as a function of the unit-cell volume for non magnetic (NM), ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) orders. The evolution of the total energy as a function of the unit-cell volume is adjusted with the well-known equation of state of Murnaghan [17]. According to this variation, we can deduce that the ferromagnetic phase (FM) is the most stable, because it has the lowest minimum energy, therefore, we can assert that EuAlO_3 -cubic perovskite is ferromagnetic in the ground state.

Table 1 presents the different structural parameters such as the lattice parameter a_0 , the bulk modulus B_0 and its derivative B' and total unit-cell energy E_0 (eV/cell) obtained for each magnetic order. Concerning the values of lattice parameter, we note a good agreement with experimental and theoretical available results in the literature [18], this confirms the success GGA-PBEsol functional in predicting structural properties of solids. Unfortunately, there are few theoretical values of B_0 and B' which are available in the literature in order to compare and authenticate the obtained results. This lack allows us to say that our work remains only a prediction, which show some unknown properties of EuAlO_3 in the ideal perovskite structure which are not yet realized despite that

Table 1

Calculated lattice parameter a_0 (Å), Bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B' and total unit cell energy E_0 (eV/cell) for nonmagnetic (NM), ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) orders of EuAlO_3 .

	References	Phase	a_0	B_0	B'	E_0
EuAlO ₃	Present work	NM	3.69	209.24	4.20	−307801.50
		FM	3.721	192.24	3.113	−307807.94
		AFM	3.724	199.19	2.66	−307807.86
	Theoretical		3.643 ^a	199.82 ^c	218.77 ^e	
			3.724 ^b			
			3.72 ^c			
			3.69 ^e			
	Experiment		3.725 ^d			

^a Ref [8].

^b Ref [10].

^d Ref [18].

^e Ref [13].

other theoretical study [11] show that it exhibits an orthorhombic structure with $Pnma$ space group in the ground state.

3.2. Elasticity and mechanical stability

The elastic properties of a crystal play a crucial role, they can provide us with precious information both on the characteristics of internal bonds between the adjacent atomic planes and on the anisotropic behavior of the crystal, in particular the structural stability. The mechanical stability of a given material at zero pressure depends entirely on the perfect knowledge of its elastic constants, this is essential to better investigate its stability. It is well known that a crystal of cubic structure has three elastic constants which are C_{11} , C_{12} and C_{44} . In addition to their determination, these constants must obey the stability criteria given by the following relations [19]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} > B > C_{12} \quad (1)$$

The calculation of the elastic constants C_{ij} of EuAlO_3 in the cubic phase at zero pressure is governed by the use of a well-known model in the context of the DFT which is implemented in IRelast Package [20,21], we note that this one is fully compatible with WIEN2K Code. This model is based on three distortions applied to the crystal, D1 as an orthorhombic deformation, which keeps the unit-cell volume constant in order to determine C_{11} – C_{12} using the following equation:

$$E_{D1}(V, \vartheta) = E(V_0, 0) + V_0 [(C_{11} - C_{12})\vartheta^2 + O(\vartheta^4)] \quad (2)$$

A second, cubic deformation D2, which preserves the symmetry of the unit-cell to estimate $C_{11} + 2C_{12}$ using the following expression:

$$E_{D2}(V, \vartheta) = E(V_0, 0) + V_0 \vartheta [T1 + T2 + T3] + V_0 [(2/3) \times (C_{11} + 2C_{12})\vartheta^2 + O(\vartheta^3)] \quad (3)$$

And at last, a monoclinic deformation D3, which keeps the unit-cell volume constant to predict C_{44} constant using the following expression:

$$E_{D3}(V, \vartheta) = E(V_0, 0) + V_0 [(2C_{44})\vartheta^2 + O(\vartheta^4)] \quad (4)$$

where V_0 , $E(0)$ represent respectively the volume and the total

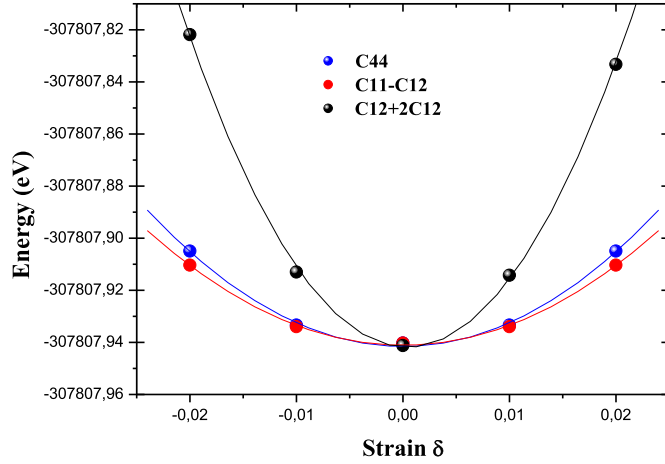


Fig. 1. Total energy variation as a function of orthorhombic, cubic and monoclinic distortions for EuAlO₃-Perovskite.

energy of the unstrained unit-cell and τ_i being parameters related to structural deformation. The elastic constants C_{ij} are determined by analyzing the total energy variation of the unit-cell as a function of an elementary deformation " δ ".

Fig. 1 shows $E_{Di}(V, \delta)$ variations of the total energy as a function of the different applied distortions D_i according to the theoretical model detailed above. The different elastic constants of EuAlO₃ have been obtained by their polynomial fitting. The elastic constants are calculated in the ferromagnetic (FM) phase at zero pressure and grouped together with Cauchy's pressure ($C_{12}-C_{44}$) and other theoretical values in Table 2. We note that the obtained results are very close to those obtained theoretically using GGA + U.

We note that the stability criteria (eq. (11)) are perfectly satisfied. Therefore, EuAlO₃ is mechanically stable in the ground state. From the knowledge of the elastic constants C_{ij} , we can systematically access to the determination of other related parameters to mechanical properties such as the bulk modulus B_0 , isotropic shear modulus G , Young's modulus E , Debye temperature θ_D , Poisson's ratio γ , and Zener's anisotropy factor A . All those quantities are summarized in Table 3 and Table 4 together with other available results. We point out that our results are very similar to those available. Unfortunately, to our knowledge, there are no Debye temperature values for comparison.

However, the determination of some very important parameters related to the mechanical and thermodynamic properties imperatively requires precise knowledge of the elastic constants [22–26]. Recalling that the shear modulus G represents the resistance to plastic deformation, while the bulk modulus B represents the resistance. We note that the calculated shear modulus G and Young's modulus E have been obtained by Reuss and Voigt approximation using the following expression [27]:

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

Table 2

Calculated values of elastic constants C_{ij} (GPa) and Cauchy's pressure (GPa) at zero pressure of EuAlO₃-Perovskite with other theoretical values.

Material	References	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$
EuAlO ₃	Present work	355.75	118.14	141.44	-23.3
	Theory [13]	334.20	115.75	145.27	-29.52

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (6)$$

For cubic crystal $B = B_V = B_R$ which allows us to easily deduce the expression of Young's modulus, which is given by:

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

According to Hill et al. [22], these elastic quantities can be described by the average values between that of Voigt and that of Reuss:

$$E_H = \frac{E_V + E_R}{2} \quad (8)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (9)$$

Using Hill's approximations concerning the bulk modulus B and Young's modulus E , other relevant parameters can be deduced, notably the Poisson's ratio γ which is given by:

$$\gamma = \frac{3B - E}{6B} \quad (10)$$

Bulk modulus B and isotropic shear modulus G can be used to understand the mechanical properties such as hardness, brittleness or ductility behavior of materials.

Pugh et al. [28,29] have suggested a simple relationship, empirically linking the plastic properties of materials with their elastic moduli. A high value of B/G ratio indicates a ductility behavior of a given material, whereas a low value corresponds to brittle one. The critical value which separates ductile and brittle materials is around 1.75, i.e. if $B/G > 1.75$ the material behaves in a ductile behavior; otherwise the material behaves in a brittle manner. In the present work, EuAlO₃-cubic perovskite presents the value of 1.496 for B/G as reported in Table 3, it may therefore be classified as a brittle material. Furthermore, the negative value of Cauchy's pressure and the Poisson's ratio < 0.26 suggests and confirms the brittle nature of EuAlO₃.

Knowing these parameters, it became necessary to calculate other important physical quantities such as the transverse, longitudinal, and average sound velocities which are related to Debye temperature θ_D . All these calculated quantities are related to the lattice vibration of solid and therefore can be used to derive the Debye temperature and hence the lattice part of the thermal conductivity. The latter parameter (θ_D) allows knowing the absorption capacity of thermal energy which turns into atomic vibrations. The determination of elastic constants using the elastic model allows us to estimate this temperature according to the following expression [30]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (11)$$

where h , K_B , n , N_A , ρ , M and v_m represent respectively Planck's constant, Boltzmann's constant, the number of atoms per formula unit, Avogadro's number, the density, the molecular mass per formula unit, the average wave velocity.

The average wave velocity v_m is also approximately calculated by:

Table 3

Voigt, Reuss and Hill calculated values of bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa) and Young's modulus E (GPa) as well as B/G ratio and Poisson's ratio of EuAlO₃-Perovskite with other theoretical values.

References	B	G _V	G _R	G _H	E _V	E _R	E _H	B/G _H	γ
Present	197.34	132.39	131.42	131.90	324.57	322.64	323.60	1.496	0.226
Theory [13]	188.57	129.59	—	—	316.31	—	—	—	0.30

Table 4

The transverse, longitudinal, average sound velocities and Debye temperature for EuAlO₃-cubic perovskite in ferromagnetic (FM) order.

EuAlO ₃	$v_t(\text{ms}^{-1})$	$v_l(\text{ms}^{-1})$	$v_m(\text{ms}^{-1})$	$\theta_D(\text{K})$
	4246.47	7143	4701.8	643.29

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (12)$$

where v_t and v_l are the longitudinal and transverse elastic wave velocities, respectively, which are deduced from Navier's equation [25].

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (13)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{(3B + 4G)}{3\rho}} \quad (14)$$

We summarized in Table 4 the calculated values of the transverse v_t , longitudinal v_l , average sound velocities v_m and the Debye temperature θ_D for EuAlO₃ in ferromagnetic order. Unfortunately, no previous results are available in the literature to allow us to compare the obtained values.

3.3. Elastic anisotropy

According to Table 3, we note that the values of shear modulus, which have been obtained by the different approximations (Voigt, Reuss and Hill), are close to each other, on the other hand, for a material of cubic structure, bulk modulus is the same by these three approximations. According to S.I. Ranganathan et al. [31], these remarks indicate that the studied compound has a weak elastic anisotropy. This can be confirmed by the universal elastic anisotropy index given by the following expression [31, 32]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (15)$$

Using the values displayed in Table 3; the obtained value of this index is shown in Table 5, hence we remark that it is close to zero, which confirms what has been mentioned before that the studied compound has a weak elastic anisotropy (almost elastically isotropic). This remark can also be confirmed by the Zener's anisotropy factor [31], which also gives, according to previous

Table 5

Calculated values of Zener's anisotropy factor A, the universal elastic anisotropy index. A^U, maximum E_{max} (GPa), minimum E_{min} (GPa) and average E_a (GPa) values of Young modulus of EuAlO₃.

EuAlO ₃	A ^U	A	E _{max}	E _{min}	E _a
Present study	0.0369	1.1905	342.4874	296.8434	319.2675
Theory [13]	—	1.33	—	—	—

studies [33,34], results in agreement with those of the universal elastic anisotropy index, its value can be obtained by the following expression:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (16)$$

The obtained value of Zener's anisotropy factor is also shown in Table 5, from which it is noted that it is close to unity, which also confirms the weak elastic anisotropy (or almost elastically isotropic) of the studied compound. These two mechanical factors inform us about the general state of the elastic anisotropy of a solid material, but do not inform us about the directions in which, the elastic isotropy is weak or strong. Therefore, we have used in this work another theoretical background, which is that of the directional dependence of Young's modulus, which allowed us to achieve this goal. According to the theoretical background proposed by J. F. Nye [35], the variation of Young's modulus according to the different directions of space can be represented by a surface, from where; for a material which is perfectly elastically isotropic, this surface is a sphere. For an elastically anisotropic material, this sphere becomes deformed, the more it is deformed the more the anisotropy is large. For a material with a cubic structure, this surface can be obtained by the following expression [34]:

$$E = \frac{1}{S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) \left(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2 \right)} \quad (17)$$

In Fig. 2; we have represented the 3D surface of the directional dependence of Young's modulus, from which we can see that it is almost spherical with a small deformation, which confirms that the

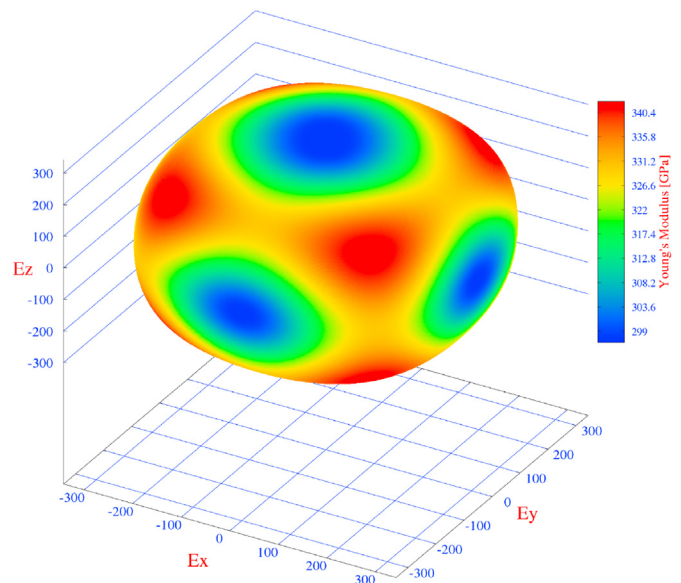


Fig. 2. 3D representation of the directional dependence surface of Young's modulus for EuAlO₃-Perovskite.

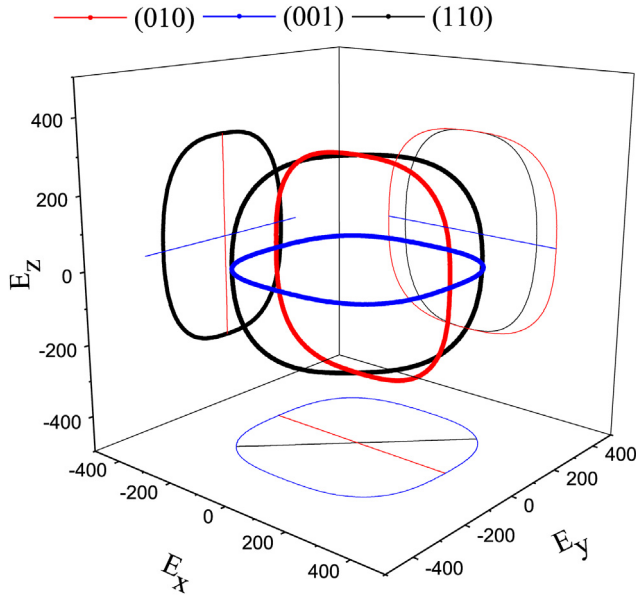


Fig. 3. 3D variations of Young's modulus along the most critical planes and their projections according to (xy), (xz) and (yz) planes.

studied material has a weak elastic anisotropy. This conclusion is characterized by a relatively small difference between the maximum E_{max} and the minimum E_{min} values of Young's modulus of this surface (Table 5). The different values of this whole surface allow us to estimate the average value E_a , which is also shown in Table 5, from which we can see that it is close to those obtained (Table 3) by the different approximations (Reuss, Voigt and Hill), which shows the good performance of this theoretical model.

To know the directions for which the elastic anisotropy is weak or strong, we have plotted in Fig. 3 the variations of Young's modulus according to the most critical planes of this surface: (010), (001) and (110) with their projections according to (xy), (xz) and (yz) planes. From this figure we notice that the three variations have almost the same shape, which is almost circular with a small deformation, which confirms the weak anisotropy according to the different directions of space of this compound. On the other hand, according to Fig. 2 and Fig. 3, we can see that the maximum values are according to (110) plane, while the minimum values are according to (010) and (001) planes.

3.4. Electronic properties

3.4.1. Calculation of the effective on-site coulomb interaction parameter

To our knowledge, there is no information on the electronic properties of the ideal cubic perovskite EuAlO_3 in the ferromagnetic order, which makes it possible to consider this study as the main objective. The electronic properties are essentially based on a perfect analysis of the band structure and the density of states of a given material. EuAlO_3 has a strong correlation due to the presence of unfilled 4f-electron states, therefore the use of GGA + U approximation is imperative. In addition, we have introduced TB-mBJ potential [36] proposed by F. Tran and P. Blaha which yields band gap values close and comparable to experimental values. In order to take the strong correlation between the 4f-Eu electrons into account, we have applied Hubbard's correct to GGA. This in order to better describe the electronic and optical behavior of EuAlO_3 . The effective on-site Coulomb interaction parameter " U_{eff} " of 4f-Eu states is determined by constrained LDA method "cLDA"

[37,38], which has been successfully used in our previous results [34].

This recent and proven method consists in using a supercell with two atoms of Eu and then considering one of them as an impurity.

The effective on-site Coulomb interaction parameter U_{eff} can then be obtained by the difference between the spin-up eigenvalues $\epsilon_{4f\uparrow}$ of 4f-Eu orbital with respect to Fermi energies E_F relative to addition and removing of electrons from this orbital using the following expression [39]:

$$U_{eff} = \epsilon_{4f\uparrow} \left(\frac{+1}{2} e \right) - \epsilon_{4f\uparrow} \left(\frac{-1}{2} e \right) - E_F \left(\frac{+1}{2} e \right) + E_F \left(\frac{-1}{2} e \right) \quad (18)$$

The use of this method allowed us to estimate U_{eff} at 10.7188 eV for EuAlO_3 -perovskite which is very close to that obtained by Sandeep et al. [11].

3.4.2. Band structure and partial density of states

We have analyzed the band structure, density of states (DOS) and optical properties of EuAlO_3 using GGA + U PBEsol [15] plus modified Tran-Blaha Becke-Johnson potential TB-mBJ [40] in the framework of the executed DFT in the WIEN2k code. It is well known that TB-mBJ approach has the ability to improve the band gap of semiconductors/insulators reaching the experimental limits. The spin-polarized band structures for EuAlO_3 are presented in Fig. 4aa, b together with total DOS. The calculations have been performed at equilibrium lattice in ferromagnetic (FM) order within GGA + U and TB-mBJ approximations. These have been plotted along the high-symmetry directions in the first Brillouin zone. In the spin-up channel, the calculations reveal that the valence states cross the Fermi level indicating the presence of free charges, which exhibits a metallic nature. Few bands cross the Fermi level which are basically originating from Eu-4f state dominated by an intense peak and O-p of less intensity. On the other hand, in minority spin channels, an indirect band gap is formed and located between R- Γ high symmetry points, which is about 6.96 eV, hence it therefore exhibits an insulating behavior.

Turning now to the partial density of states illustrated in Fig. 5, we note two intense peaks relative to localized states of Eu-4f state electrons at -2.4 eV and 12.6 eV in majority and minority spin channels respectively. A less peak of Eu-4f states electrons is also observed at -0.3 eV which overlaps Fermi level and strong hybridization between Eu-4f and O-2p states electrons is present in the range -4 eV to 0.7 eV in spin up. Furthermore the bottom of conduction band is mainly dominated by Eu-4d states and Eu-4f state characterized by an important peak, all Eu-4f states are shifted towards the conduction. For both spin, the Eu-4d filled states have no influence.

These results indicate that EuAlO_3 in its cubic structure adopts a half-metallic behavior, which highlights its importance for possible spintronic applications. This behavior has also been confirmed by the rate of spin polarization, which is based on the values of the total density of states of the both spins at FERMI level " $\rho_{\uparrow}(E_F)$ and $\rho_{\downarrow}(E_F)$ " using the following equation: Fig. 4b

$$P = \frac{\rho_{\uparrow}(E_F) - \rho_{\downarrow}(E_F)}{\rho_{\uparrow}(E_F) + \rho_{\downarrow}(E_F)} \quad (19)$$

Hence, a rate of 100% has been obtained, which confirms the perfect half-metallic behavior of this compound in its regular cubic perovskite structure.

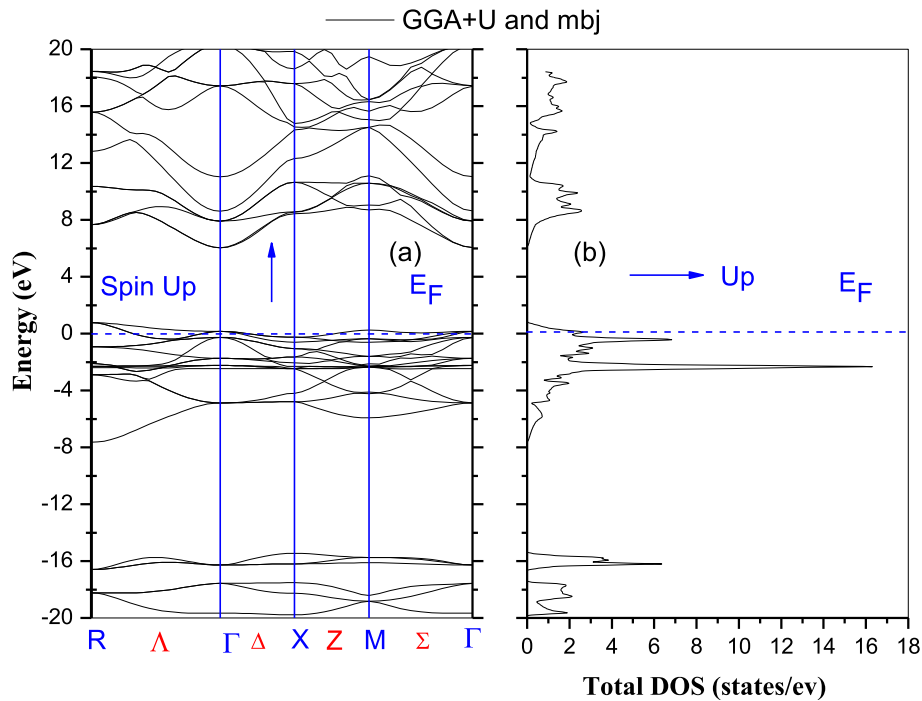


Fig. 4a. Spin-up electronic band structure (a) and total density of states (b) of EuAlO_3 -Perovskite calculated by GGA + U and TB-mBJ approach.

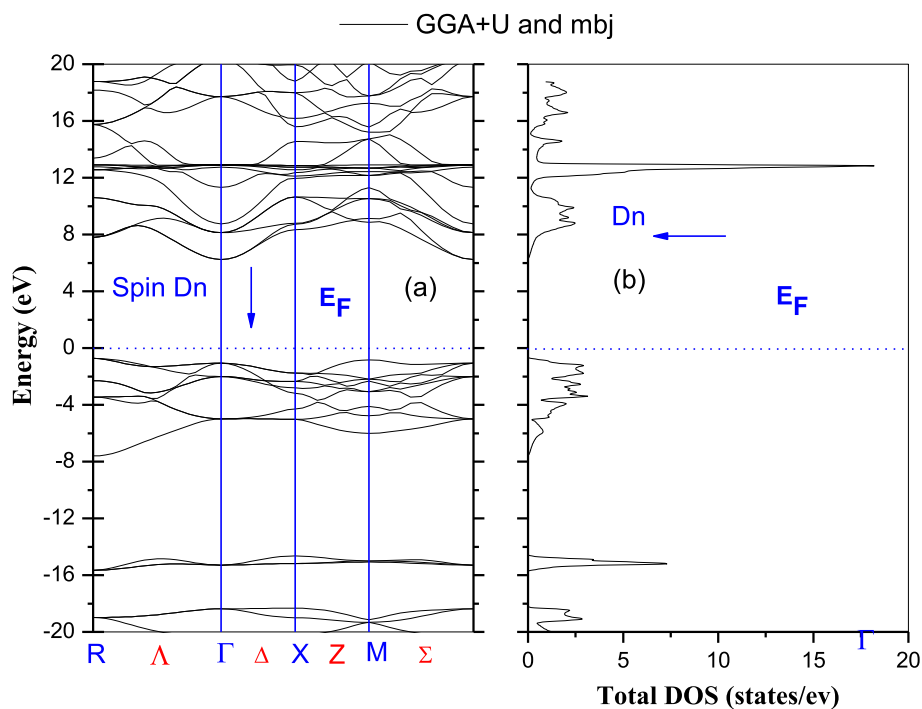


Fig. 4b. Spin-dn electronic band structure (a) and total density of states (b) of EuAlO_3 -Perovskite calculated by GGA + U and TB-mBJ approach.

3.4.3. Charge density

It is well-known that the nature of bond character is highly described by the charge density, its knowledge gives us information on the charge transfer. Therefore, in giving material the covalent or ionic character can be determined. Charge distribution of EuAlO_3 in ferromagnetic order have been performed by GGA + U plus TB-mBJ approaches, the total valence charge densities along the [110] plane

is presented in Fig. 6. The charge density contour plots indicate there is covalent character for Eu–O bond due to hybridization between Eu-4f and O-2p states, while the strong ionic character is shown along Al–O bond. On the other hand, a positive Cauchy pressure indicates a metallic nature of bonds, while a more negative Cauchy pressure indicates a more angular character [41]. In addition, the Poisson's ratio can inform about the behavior of the

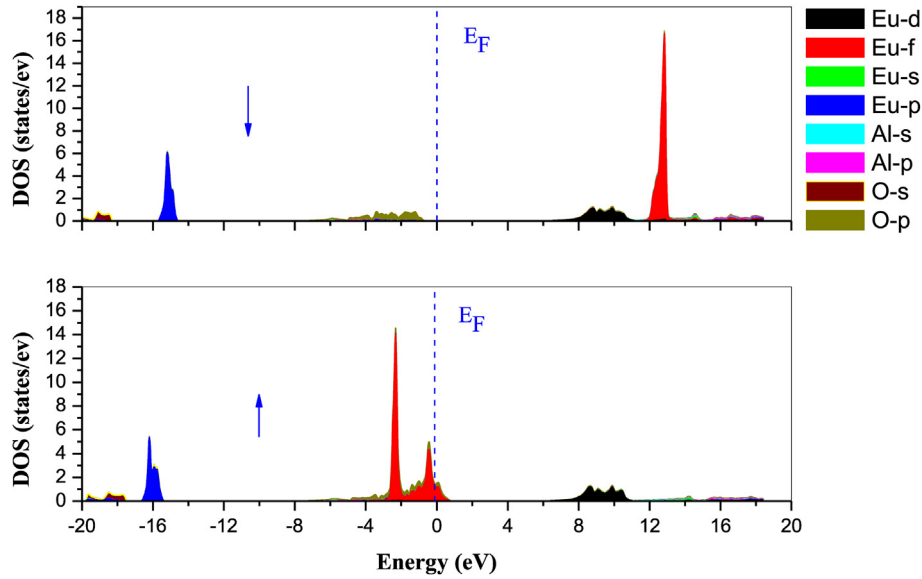


Fig. 5. Partial density of states of half metallic material of EuAlO_3 -cubic perovskite in spin down and up.

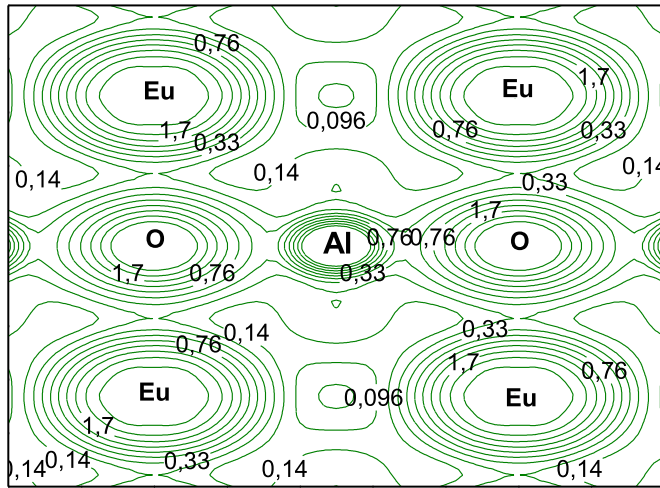


Fig. 6. Calculated charge density along the [110] direction in EuAlO_3 .

bonding forces. For the central forces in solids, the lower and upper limit values of this parameter are respectively 0.25 and 0.5 [41,42]. This ratio is depending on the nature of bonding and it varies in different materials. For covalent bond, its value of γ is small (close to 0.1), while a close value to 0.25 indicates an ionic nature. For a metallic bond γ is about 0.33 [41]. The reported value of Poisson's ratio in Table 3 is closer to 0.226 suggesting a predominance of ionic behavior in bonding for EuAlO_3 .

3.5. Optical properties

When a surface of a material is submitted to electromagnetic radiation, the optical response exhibited by any material to this incident radiation can be well perfectly described by the dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. The real $\epsilon_1(\omega)$ part gives information about the dispersion of the incident radiation and its polarization, while the imaginary $\epsilon_2(\omega)$ part is related to the absorption and it is deduced from the whole direct transition. Optical transitions are occurred from the valence band maximum (VBM) to the

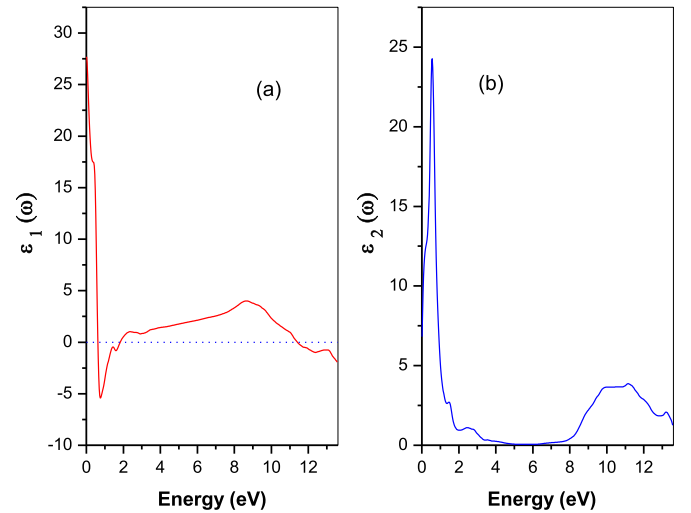


Fig. 7. Variation of the real part (a) and the imaginary part (b) of the dielectric function as a function of energy for EuAlO_3 -Perovskite.

conduction band minimum (CBM). Once this last parameter is determined, the real part can be also obtained by using the Kramers–Kronig transformation [43,44].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (20)$$

In order to better understand the calculated dielectric function, we have plotted separately the values of a real part and the imaginary part in Fig. 7a and b in the range 0–14 eV by applying GGA + U plus TB-mBJ approximations. We have used a dense k-point mesh ($10 \times 10 \times 10$) in order to determine all possible direct transitions. The evolution of $\epsilon_1(\omega)$ as function of photon energy is characterized by an intense peak raging from 0 to 0.5 eV in the low energy and decreases strongly and reaches a negative peak located at about 0.75 eV. The real part of the dielectric function remains negative in the range 0.6–1.80 eV, which means that the incident

electromagnetic waves are completely reflected, therefore the material exhibits metallic behavior. Thus, the real part of dielectric function shows fluctuations which are corresponding to the local maxima of absorption or reflectivity.

The variation of the imaginary part of the dielectric function ε_2 as function energy of electromagnetic radiation is presented in Fig. 7 b. We can note a maximum intensity peak at 0.56 eV and decreases strongly until 4 eV. The largest peak appears in low region due to a different rate of intra-band transitions. In the range 4–8 eV, there is no possible transitions, the material exhibits an insulator nature. Beyond an energy of 8 eV, all peaks are from inter-band valence-conduction transitions, characterized by broad peak extending up to 13.6 eV.

On the other hand, the response of a cubic system to an electromagnetic wave can be described by a complex refractive index:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (21)$$

where $n(\omega)$, $k(\omega)$ are respectively the refractive index and extinction coefficient. These two quantities are the replica of real and imaginary dielectric constant ε . These two coefficients are directly related by the relations: $n^2 - k^2 = \varepsilon_1(\omega)$ and $2nk = \varepsilon_2(\omega)$, which allows to deduce the following expressions:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \quad (22)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (23)$$

The refractive index $n(\omega)$ is physical quantity that determines how much material have transparent nature or can be refracted and become opaque when it is submitted to light. The variation of this index as function energy photon is depicted in Fig. 8a. It can be noted that in the energy range less than 0.5 eV which correspond IR region is characterized by a pronounced peak this means that the transparency of light is maximal. In the visible and ultraviolet region, the transparency is clearly lower. In the whole energy range the value of refractive index remains positive which shows the nonlinearity to the frequency of electromagnetic radiation. According to the relation between the absorption and extinction

which are related by the relation $n(\omega) = 2\omega k(\omega)$ [45], the static value of refractive index verifies largely the relation $n(0)^2 = \varepsilon_1(0)$ deduced from $\varepsilon_1(\omega)$ ([23,24,26,27,32,33,35]).

The light capacity absorption of given material is described by the extinction or attenuation coefficient $k(\omega)$ similar to $\varepsilon_2(\omega)$ as represented in Fig. 8b. The evolution of $k(\omega)$ shows a strong extinction in IR region and decreasing with photon energy in the visible region and increasing in UV region, forming an extended peak in 8–14 eV range due to the upper of the valence band and minimum of the conduction band.

4. Conclusion

To investigate the structural and elastic properties of EuAlO₃ in cubic perovskite, GGA-PBEsol has been chosen as exchange-correlation functional. The obtained results are closer to the experimental and theoretical ones. The calculations reveal that the studied compound has a ferromagnetic behavior as a stable magnetic order. According to elastic constants calculations, EuAlO₃ is classified as brittle material. On the other hand, to better explore the optoelectronic properties of EuAlO₃-perovskite, we have employed GGA + U and TB-mBJ approaches. The calculated effective on-site Coulomb interaction parameter (U_{eff}) has been found to be 10.7188 eV. The spin polarized band structure of EuAlO₃ shows a metallic nature in the spin-up and exhibit an insulating nature in minority spin channels with an indirect gap of 6.96 eV, confirming its half-metallicity. The bonding analyses using charge density contours plot have indicated a high ionic behavior in inter-atomic bonding for EuAlO₃. The possible optical transitions and the refractive index variations as function photon energy have been analyzed by the determination of the dielectric function. On the basis of the present calculations and results, we suggest EuAlO₃-cubic perovskite as an important material for spintronic applications, mainly because of its half-metal behavior.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] C. Dotzler, G.V.M. Williams, A. Edgar, *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008) 447.
- [2] I. Bourachid, M. Caid, O. Cheref, D. Rached, H. Heireche, B. Abidri, H. Rached, N. Benkhetto, *Comput. Condens. Matter* 24 (2020), e00478.
- [3] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, Ali H. Reshak, M. Rabah, *Comput. Mater. Sci.* 46 (2009) 1051–1057.
- [4] G. Murtaza-Hayatullah, R. Khenata, S. Mohammad, S. Naeem, M.N. Khalid, *A. Manzar Physica B* 420 (2013) 15–23.
- [5] Shakeel Ahmad Khandy, Ishtihadah Islam, Rabah Khenata Dinesh CGupta, Alaref and seemin rubab, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 105702.
- [6] G. Murtaza, R. Khenata, M.N. Khalid, S. Naeem, *Physica B* 410 (2013) 131–136.
- [7] D.P. Rai, Sandeep, A. Shankar, T.P. Sinha, B. Merabet, M. Musa Saad, H.-E.R. Khenata, Arash Boochani Shahram Solaymani, R.K. Thapa, *Mater. Chem. Phys.* 186 (2017) 620–626.
- [8] A.S. Verna, V.K. Jindal, J. Alloys Compd. 485 (2009) 514–518.
- [9] L. Roberto, *Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1617–1622.
- [10] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem. Solid.* 67 (2006) 1531–1536.
- [11] A. Shankar Sandeep, D.P. Rai, M.P. Ghimire, R. Khenata, R. K. Thapa *Phys. Scripta* 90 (8pp) (2015), 065803.
- [12] Santiranjana Shannigrahi Alo Dutta, *TPSinhaj. Phys. Chem Solids* 88 (2016) 1–7.
- [13] G. Murtaza Tariq Usman, Haijun Luo, Asif Mahmood *J. Supercond Nov Magn* 30 (2017) 1389–1396.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152 (2020), 074101.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2).

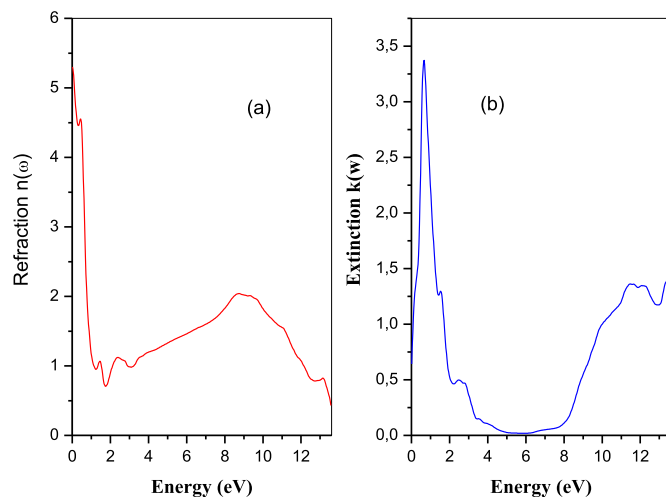
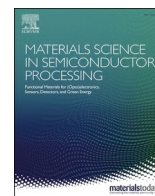


Fig. 8. Calculated refractive index $n(\omega)$ (a) and extinction coefficient $k(\omega)$ (b) of EuAlO₃-cubic perovskite as function of photon energy.

- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [17] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [18] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solid.* 68 (2007) 1617.
- [19] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York, 1972.
- [20] M. Jamal, S. JalaliAsadabadi, H.A. Rahnamaye Aliabad, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.
- [21] M. Jamal, M. Bilal, Iftikhar Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 569.
- [22] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349.
- [23] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Principles*, I, John Wiley and Sons, 1995.
- [24] W. Voigt, *Lehrbuch Der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [25] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [26] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of lavesphases, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [27] Md I. Kholil, et al., First principles study of the structural, elastic, electronic, optical and thermodynamic properties of SrRh₂ laves phase intermetallic compound, *Comput. Condensed Matter* 13 (2017) 65–71.
- [28] S.F. Pugh, *Philos. Mag. A* 45 (1954) 833.
- [29] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 415218.
- [30] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solid.* 24 (1963) 909.
- [31] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), 055504.
- [32] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [33] A. Dorbane, et al., *Solid State Sci.* 90 (2019) 56–67.
- [34] S. Mokrane, et al., *Chin. J. Phys.* 59 (2019) 625–640.
- [35] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [36] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [37] G.K.H. Madsen, P. Novák, Charge order in magnetite. An LDA+U study, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [38] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [39] C. Spiel, P. Blaha, K. Schwarz, Density functional calculations on the charge-ordered and valence-mixed modification of YBaFe₂O₅, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115123.
- [40] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [41] Nazia Erum, Muhammad Azhar Iqbal, *Commun. Theor. Phys.* 66 (2016) 571–578.
- [42] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31 (2001) 1–23.
- [43] H. Ehrenreich, H.R. Philips, Optical properties of Ag and Cu, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [44] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic press, New York, 1972.
- [45] O. Rabina, Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 81–83.



Computational insights into the structural, mechanical, optical, electronic and magnetic properties of EuTiO_3 semiconductor in cubic-perovskite using FP-LAPW method

D. Oudrane^a, I. Bourachid^a, H. Bouafia^b, B. Djebour^b, B. Sahli^b, B. Abidri^{a,*}, D. Rached^a

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

^b Physical Engineering Laboratory, University of Tiaret, 14000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

EuTiO₃
Cubic-perovskite
FP-LAPW
Optoelectronic properties
Magnetic properties

ABSTRACT

Through the ab initio density functional calculations, we have investigated structural, elastic, electronic, and optical properties of EuTiO_3 -perovskite employing the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method. This study reveals that EuTiO_3 compound adopts an antiferromagnetic G-type state configuration. According to mean-field approximation (MFA) and SPR-KKR model, we have estimated Néel temperature. Mechanical properties have been also investigated indicating that EuTiO_3 is mechanically stable in cubic perovskite structure and exhibits a ductile behavior. The band structure and density of states curves of EuTiO_3 -perovskite have been obtained using GGA + U and mBJ approximations with the inclusion of Hubbard's correction for the electrons of Eu-4f states in the G-AFM ground state. A semiconductor behavior is revealed with a direct band-gap of 0.90 eV, which makes it a suitable material for photovoltaic applications. Furthermore, we have investigated the optical properties of EuTiO_3 perovskite, which consists of determining the dielectric function and computing the absorption coefficient as a function of incident photon energy.

1. Introduction

Because of their relatively simple structure, perovskite compounds are of great interest in materials science, they display a multitude of physical properties. Perovskite structure materials have attracted great attention for their significant properties such as spin-dependent transport, colossal magneto-resistance [1]. They also exhibit higher semi-conductive properties. Because of their partial filling of *d* or *f* states, these perovskite compounds show a high degree of magnetic properties and high-temperature superconductivity [2,3]. On the other hand, for the fact that perovskites are usually characterized by a wide band-gap, they work perfectly well in the optical field and technological applications such as vacuum ultraviolet lenses and optical lithography [4]. These materials are also in high demand because of their interesting physical properties becoming promising candidates for microelectronics, optoelectronic and spintronic devices in advance [5]. Experimentally T. Wei et al. [6] have synthesized a series of high-quality $\text{EuTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ by doping Cr using the sol-gel technique. The structure and morphology of the latter compound have been investigated by X-ray diffraction (XRD) and show that the pure EuTiO_3 can adopt a cubic

perovskite structure of Pm-3m space group. It is found that the magnetic states of this compound are significantly altered by Cr-doping. Other experimental results have been carried out by T. Katsufuji et al. [7] to monitor the evolution of the dielectric constant of pure EuTiO_3 and Ba-doped $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, they were grown by the floating-zone technique. However, the X-ray diffraction measurements indicate that the crystal symmetry was found to be a cubic structure at room temperature with a lattice constant of 3.905 Å at a zero concentration of Ba element. An experimental study on EuTiO_3 doping by Mn, led by Zhao-Jun Mo et al. [8] shows a considerable effect on the giant magnetocaloric property, therefore it makes these compounds promising candidates for magnetic refrigeration. Many theoretical studies have been the subject of a study of magnetic properties of EuTiO_3 compound. B.P. Alho et al. [9] have theoretically investigated the polycrystalline magnetization of an antiferromagnetic EuTiO_3 system using a Hamiltonian model. The influence of changing the magnetic field direction on magnetization has been systematically studied. On the other hand, theoretical results explored by Rajeev Ranjan et al. [10] using LDA + U approach shows the lowest-energy state of EuTiO_3 material and reveals an important G-type antiferromagnetic behavior. We are motivated by a comparative study

* Corresponding author.

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

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106455>

Received 15 September 2021; Received in revised form 28 November 2021; Accepted 4 January 2022

Available online 11 January 2022

1369-8001/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

carried out by Hirofumi Akamatsu et al. [11] of some europium perovskite oxides performed on the basis of both theoretical and experimental methods. In addition, further experimental exploration [6, 12–14] of the band structure of EuTiO_3 shows that it exhibits an optical band-gap and adopts antiferromagnetic G-type [11]. It has a direct narrow band-gap of 0.9 eV, this characteristic confers it to be classified as material to be widely used in photovoltaic devices. All those studies reveal a perfect agreement with our reported work. Therefore, EuTiO_3 -perovskite is classified as a promising potential candidate for solar cells or other optoelectronic applications.

Despite the very fascinating semiconductor and magnetic behaviour of EuTiO_3 , several other physical behaviours remain unknown, particularly its elastic and optical properties. The origin of the semiconductor and magnetic behaviours has not been explained as well, therefore, these critical points have been chosen as an objective for this work in order to complete the work already carried out on this material and in order to highlight all these properties considered fascinating, which can be exploited in several fields of applications.

2. Computational method

The major goal of this work is to determine the magnetic ground state of EuTiO_3 , once this phase is known, all physics properties such as electronic, elastic, and optoelectronic become affordable and easy to investigate. The full potential linearized augmented plane wave plus local orbital FP-(L)APW + lo approach as implemented in WIEN2k code [15,16] constitutes a very powerful tool to carry out this work. For structural optimization and elastic properties, our computations have been done with GGA-PBESol functional [17], which is a newer version of GGA-PBE [18] for improving properly the exchange-correlation interactions for solids. In the present calculations reported in this work, we have used $l_{\text{max}} = 10$ and $R.K_{\text{max}} = 8.5$. In the irreducible Brillouin zone (IBZ) [19], the tetrahedral technique is highly useful for obtaining a satisfactory convergence for a number of k-points equal to 3000. When self-consistent computations regularly converge within 10^{-5} Ry, total energy is stable. The ideal values of the muffin-tin radii for Eu, Ti, and O atoms have been chosen to be 2.25, 2.0, and 1.9 a.u respectively. It is known that GGA largely underestimates the band-gap energy and it does not take into account the strong correlation of the localized electrons of d or f states that are partially filled, therefore, magnetic, electronic, and optical properties calculations have been carried out within GGA + U and modified Becke-Johnson potential (mBJ) [20].

In order to compute the effective on-site Coulomb interaction parameter U_{eff} of Eu-4f states electrons using constrained LDA approach “cLDA” [21,22], we have adopted a supercell that contains two Eu atoms; thus, one of them will be considered as an impurity in the G-AFM structure. By adding and removing an electron from 4f-subshell of Eu impurity atom, U_{eff} term can be obtained using the following expression:

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon_{4f\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{4f\uparrow} \left(-\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_F \left(+\frac{1}{2}e \right) + \varepsilon_F \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad (1)$$

where $\varepsilon_{4f\uparrow}$ and ε_F represent respectively 4f spin-up eigenvalues of Eu atom and Fermi energy. The obtained value of the effective on-site Coulomb interaction parameter U_{eff} for Eu-4f states electrons is estimated to be 7.55 eV.

3. Results and discussions

3.1. Magnetic ground state and structural properties

Magnetic properties of EuTiO_3 compound have been the subject of several studies in different temperatures, however, there is no much information on the magnetic ground state behavior of EuTiO_3 material. In this work, we have first investigated the most stable magnetic state in four magnetic phases: FM, A-AFM, C-AFM and G-AFM, which are

exposed in Fig. 1 using VESTA software [23]. To considerate these spin configurations, it is required to break the crystal symmetry and build supercells in order to have the possibility of orienting the spins of Eu-atoms that are at the vertices of the cube of the ideal perovskite structure. Therefore, for A-AFM, C-AFM, and G-AFM configurations, the dimensions of the supercells were respectively: $1 \times 1 \times 2$, $2 \times 2 \times 1$ and $2 \times 2 \times 2$, which generates respectively two [$\uparrow\downarrow$], four [$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$] and eight [$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$] inequivalent atoms of Europium of opposite spins. To achieve this objective, we have monitored the expansion of the total energy as a function of the unit-cell volume for the different magnetic phases, this variation $E(V)$ is shown in Fig. 2. From this figure, it is clear that EuTiO_3 compound is antiferromagnetic with G-type ordering that has the lowest energy; therefore, it is the most stable magnetic phase. Our results related to ground-state is consistent with several experimental [25] and theoretical [24,26,27] results. On the other hand, $E(V)$ curves have been fitted by Murnaghan equation [28], which allows us to determine several structural parameters such as the lattice parameter a_0 , bulk modulus B_0 as well as its pressure derivative B' . We group all these obtained values in Table 1 with other experimental and theoretical results that are available in the literature. We note that the obtained values are in good agreement with those available. These findings clearly validate the efficacy of GGA-PBESol functional and FP-LAPW method in predicting lattice parameters and the magnetic ordering of perovskite materials, as evidenced by various prior studies [29,30].

3.2. Elasticity and mechanical stability

EuTiO_3 cubic-perovskite has only three independent elastic constants namely: C_{11} , C_{12} , and C_{44} . Their calculations at zero pressure in the cubic structure have been performed employing the well-known elastic model implemented in IRelast Package [35,36] in the framework of the DFT, which is a part of WIEN2K code. In this model, the crystal is submitted to three distortions which are described in detail in previous works [37,38]. According to this model, we present in Fig. 3 the evolution of total energy versus the various distortions; orthorhombic D_1 , cubic D_2 , and monoclinic D_3 . The elastic constants of EuTiO_3 compound have been determined by an adequate polynomial fitting in the antiferromagnetic (AFM) G-type magnetic phase. The obtained values of elastic coefficients C_{ij} and Cauchy's pressure ($C_{12}-C_{44}$) are presented in Table 2. As far as we know, there is no other experimental or theoretical work available in the literature for the comparison, therefore, as a result, our findings for the perovskite phase can provide insight into future research. We note that C_{ij} values are positive and satisfy Born's stability criteria [39] given in eq. (2), therefore, we conclude that EuTiO_3 cubic crystal is mechanically stable in G-type antiferromagnetic (AFM).

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} > B > C_{12} \quad (2)$$

The determination of the elastic constants C_{ij} allows us easy access to other significant parameters related to mechanical properties such as the bulk modulus B_0 , isotropic shear modulus G , Young's modulus Y , Debye temperature θ_D and Poisson's ratio ν . Table 2 summarizes the results of their calculations. The bulk modulus value B_0 calculated from the obtained C_{ij} (C_{11} and C_{12}) is very close to the value obtained using the fitting of Birch-Murnaghan equation in AFM-G phase, which proves the accuracy of the calculation of the obtained elastic parameters. The following expression has been used to calculate all of the parameters cited above using Reuss and Voigt approximations [40]:

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

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (4)$$

It well-known that for cubic crystal $B = B_V = B_R$, this allows us to directly calculate the value of Young's modulus using the following

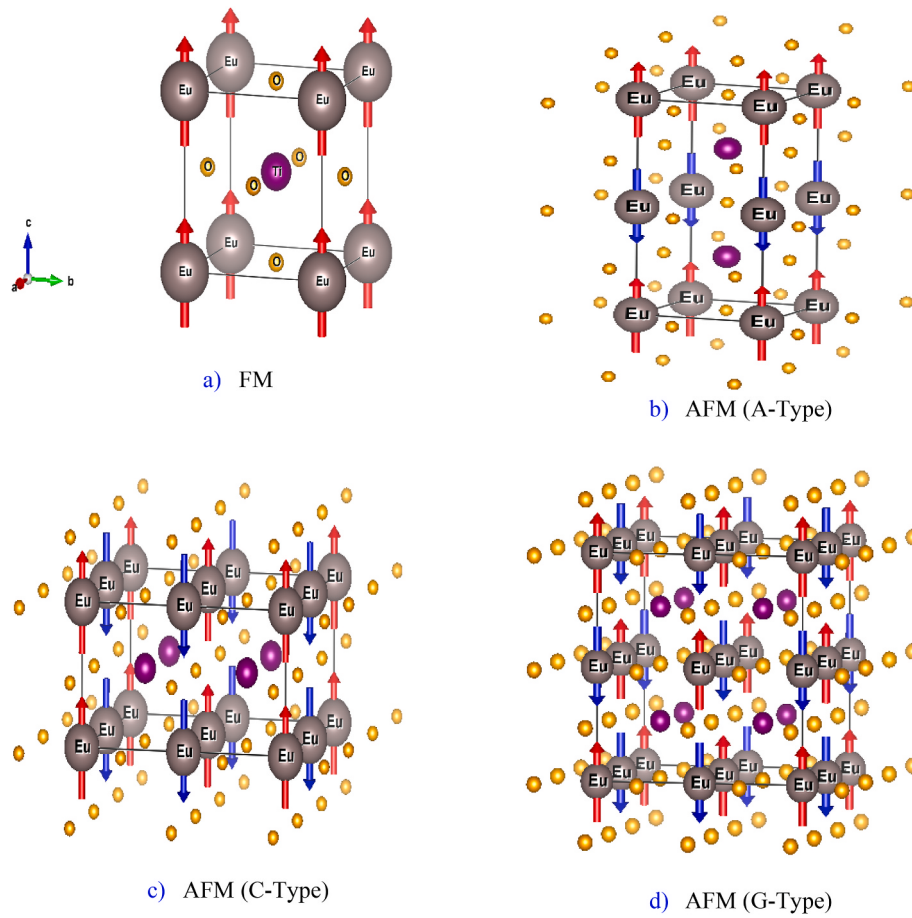


Fig. 1. Representation of EuTiO_3 -cell with the different spin-state orderings of Europium.

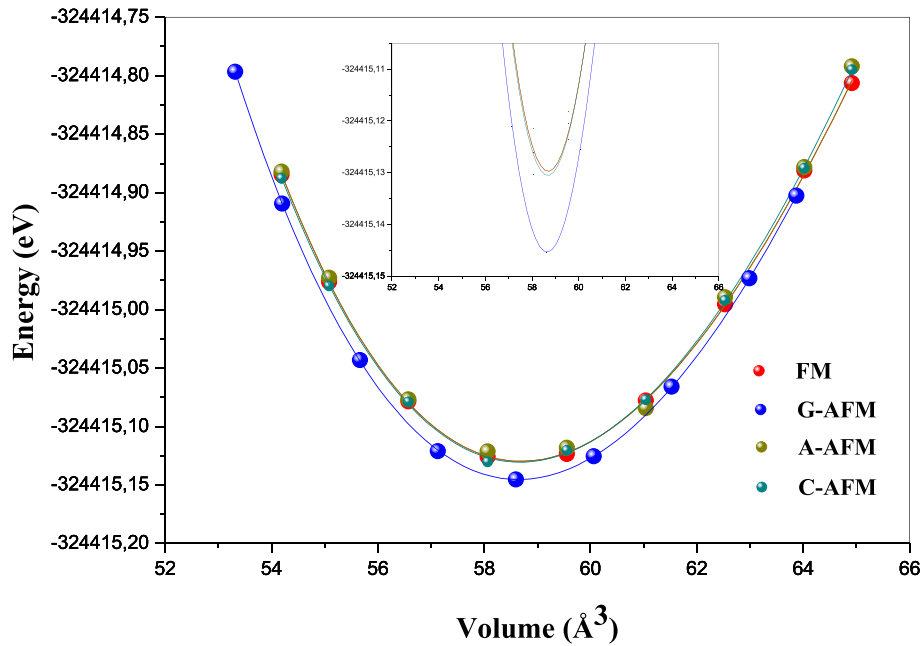


Fig. 2. Total energy versus volume curves for A-AFM, C-AFM, FM, and G-AFM states of EuTiO_3 .

Table 1

Calculated lattice parameter a_0 (Å), Bulk modulus B_0 (GPa), its pressure derivative B' and total unit-cell energy E_0 (eV) for ferromagnetic (FM) and (A,C,G)-types antiferromagnetic states of EuTiO_3 -Perovskite compared to some available results.

Material	Reference	Phase	a_0	B_0	B'	E_0
EuTiO_3	This work	FM	3.8861	194.49	4.9	-324415.1297
		A-AFM	3.8876	195.39	3.6	-324415.1280
		C-AFM	3.8857	195.96	4.60	-324415.1305
		G-AFM	3.8850	195.06	4.38	-324415.1453
	Theory [24]	FM	3.89172			
	Theory [32]	FM	3.927			
	Theory [33]		3.889			
	Theory [34]		3.801			
	Experimental [31]		3.90437			
	Experimental [31]		3.905			

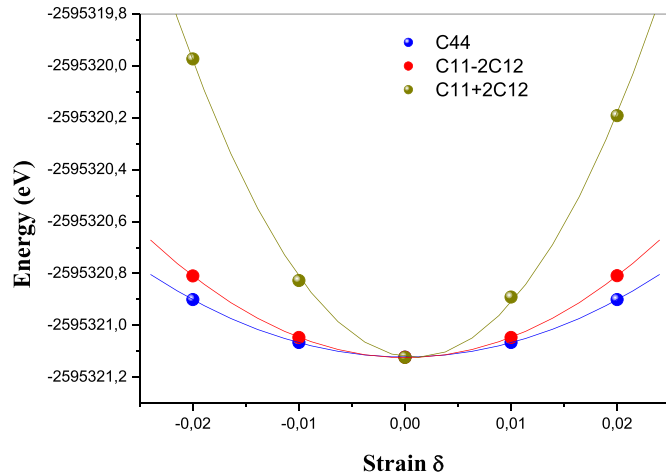


Fig. 3. Total energy variation as a function of orthorhombic D_1 , cubic D_2 , and monoclinic D_3 distortions for EuTiO_3 -Perovskite.

Table 2

Calculated C_{ij} (GPa) and Cauchy's pressure (GPa) of EuTiO_3 in AFM G-type phase.

Material	C_{11}	C_{12}	C_{44}	CP = $C_{12} - C_{44}$
EuTiO_3	376.20	108.15	95.18	12.97

expression:

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad (5)$$

According to Hill et al. [41], the average values between Voigt and Reuss can be used to determine these elastic quantities:

$$E_H = \frac{E_V + E_R}{2} \quad (6)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (7)$$

Poisson's ratio, can be deduced through Hill's approximations for the bulk modulus B and Young's modulus E .

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (8)$$

Hardness, brittleness and ductility behavior which characterize mechanical qualities, can be understood using bulk modulus B_0 and isotropic shear modulus G . The mechanical nature of a material such as its brittleness or ductility can be predicted by the relationships proposed by Pugh's and Poisson's ratios [41–43]. B/G ratio determines the brittleness or ductility behavior of material, its critical value is 1.75, it is

known that if B/G ratio is greater than the critical value the material exhibits ductile nature, otherwise, the material is of brittle behavior.

On the other hand, Poisson's ratio is also used to predict the nature of material cited above. If the Poisson's ratio is less than 0.26, the material is brittle or else ductile.

According to the obtained results reported in Table 2, it is clear that EuTiO_3 in G-type magnetic phase is of ductile manner. In addition, the positive value of Cauchy's pressure shown in Table 2 indicates and validates the ductile character of EuTiO_3 material.

Other relevant physical variables such as transverse, longitudinal, and average sound velocities could be estimated using these characteristics which are related to Debye temperature θ_D which are presented in Table 3. Debye temperature θ_D can be estimated in terms of average sound velocity v_m as follow:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (9)$$

where h , K_B , n , N_A , ρ , M and v_m denote respectively: Planck's constant, Boltzmann's constant, the number of atoms per formula unit, Avogadro's number, the density, the molecular mass per formula unit, the average wave velocity.

The average wave velocity v_m is also computed by the following expression:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

From Navers's equation [44], v_t and v_l are given by:

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (11)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{(3B + 4G)}{3\rho}} \quad (12)$$

3.3. Electronic properties and magnetic properties

3.3.1. Band structure and density of states

The band structure calculations of EuTiO_3 -perovskite in its more stable magnetic phase "G-type AFM" have been carried out using GGA, GGA + U, and TB-mBJ(GGA + U) respectively along the high symmetry directions in the irreducible Brillouin zone (IBZ). In Fig. 4, we have shown the band structure and total density of states (TDOS) obtained using GGA functional, while in Fig. 5 we have shown those obtained by

Table 3

The transverse, longitudinal, average sound velocities and Debye temperature for EuTiO_3 -cubic perovskite in G-type antiferromagnetic order.

EuTiO_3	v_t (ms-1)	v_l (ms-1)	v_m (ms-1)	θ_D (K)
	3942.79	6988.97	4385.87	574.889

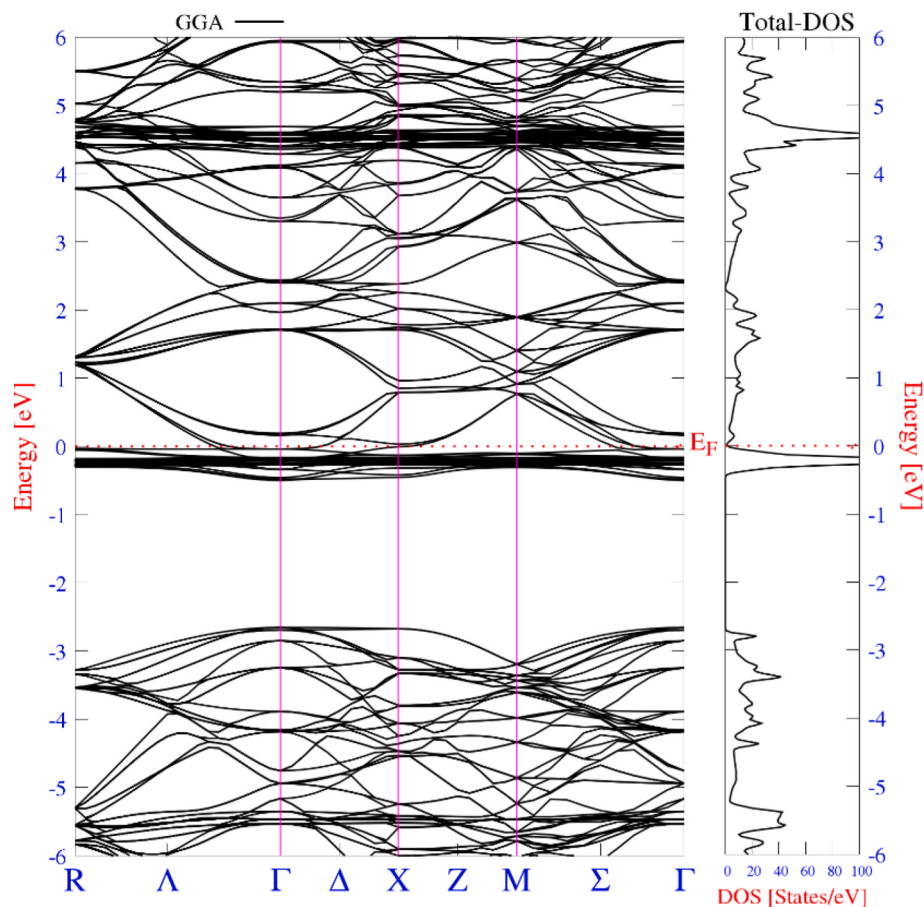


Fig. 4. Band structure and total density of states (TDOS) of EuTiO_3 -Perovskite computed by mean of GGA method.

GGA + U and TB-mBJ(GGA + U) respectively to make a comparison between the latter approximations and to highlight the importance of adopting mBJ with GGA + U at the same time. For Fig. 4, a metallic behavior (close to that of semimetallic) has been obtained because of the overlap between the bands of the valence band top and those of the conduction band bottom. This overlap disappears after adding Hubbard's correction (GGA + U) by a shift of the bands of Ti-3d and Eu-4f states, which forms the bottom of the conduction band, towards a higher energy level, therefore a semiconductor behavior appears that is in agreement with the previous work [6,12,24,31], which highlights the importance of this correction and confirms what was mentioned before about this subject. It has already been pointed out that GGA alone (even with Hubbard's correction) underestimates the band-gap energy, therefore, in addition to GGA + U, TB-mBJ potential has been adopted, the band structure obtained by TB-mBJ(GGA + U) has shown almost the same topology as that obtained by GGA + U with a very small variation of the band-gap. The obtained values of the band-gap are shown in Table 4, from where we see that they are similar to each other and close to the experimental found values. This table also contains the values of the partial magnetic moments and the total one, from where, one notes a strong contribution of the magnetic moments of the europium atoms which are of the same absolute value but of inverted signs, which gives a zero total moment that confirms the antiferromagnetic behavior of the studied compound. We also note that the bands and peaks of the total densities of states of both spins (Figs. 5 and 6) are symmetrical because of the perfect antiferromagnetic behavior of EuTiO_3 in its most stable magnetic phase (G-type AFM).

To understand the composition of the bands of the valence band top and those of conduction band bottom, we have plotted in Fig. 6; the curves of the partial density of states of the non-magnetic atoms: Ti and

O, and in Fig. 7; we have plotted those of the europium atom for both spins. It can be seen that the top of the valence band is mainly dominated by a strong contribution of Eu-f states which are antisymmetric (Eu-f spin-up peak of $\text{Eu}\uparrow$ atoms is symmetrical with respect to that of Eu-f spin-dn but of $\text{Eu}\downarrow$ atoms) because of the perfect antiferromagnetic behavior of this compound. For this region, a low contribution of several states is also noted, such as those of O-p, Ti-d, and Eu-d states. The bottom of the conduction band is dominated by Ti-d states with a weak contribution of Eu-f states which are also antisymmetric.

In this work, we have already confirmed the antiferromagnetic behavior of EuTiO_3 , its transition (Néel) temperature has already been estimated experimentally, the found value is 5.5 K [10]. In order to understand the origin of this temperature, in this work, in addition to its theoretical estimate, we have analyzed the different exchange coupling interactions J_{ij} between the different atoms, to identify their contributions as well as their natures. This analysis has been performed using the spin system Hamiltonian of the classical Heisenberg model which is implemented in SPR-KKR code [45,46]. In Fig. 8, we have shown the values of these interactions between the different atoms that form EuTiO_3 with that of europium considered as the center of the chosen system (cluster) for a maximum distance $R_{\text{max}} = 5 \times \text{cell-parameter}$ (a_0). According to this figure, we notice that the largest values are those of the direct interactions between Eu atoms and those of oxygen which surround it, these two large values are mainly due to the large number of these atoms (12 atoms which are distant of $\frac{\sqrt{2}}{2}a_0$ with respect to Eu), the sign of these interactions is positive which means that Eu and O have the same sign of the magnetic moment despite the insignificant value of this last atom (O). By exceeding this distance ($\frac{\sqrt{2}}{2}a_0$ from Eu placed in center), the Eu-O interactions become negligible. Eu-Ti interactions are all insignificant although the first is direct. Eu-Eu interactions are the most

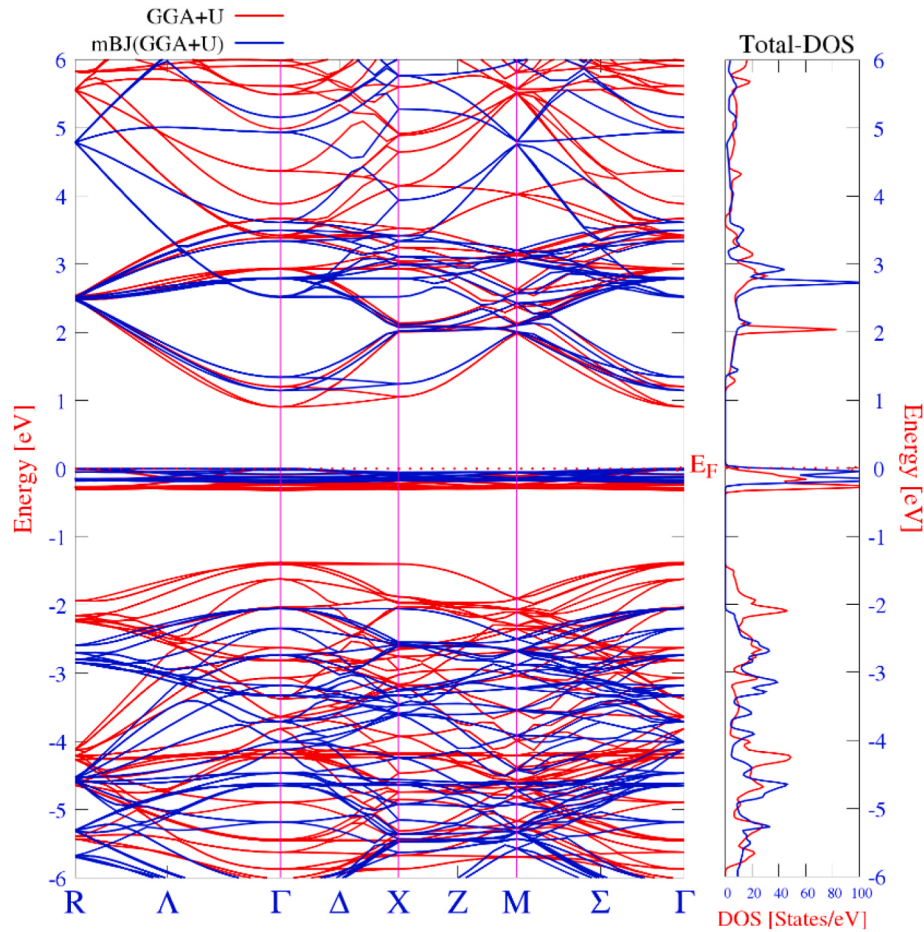


Fig. 5. Band structure and total density (TDOS) of states of EuTiO_3 compound calculated by GGA + U and TB-mBJ approaches.

Table 4

Comparison of calculated, theoretical, and experimental values of band gap (E_g) and magnetic moment of EuTiO_3 material.

EuTiO ₃		Magnetic moment (μ _B)					E _g (eV)
		Eu		Ti	O	Total	
		Up	Dn				
Present work	GGA	6.5893	-6.5933	0.000	0.000	-0.0227	0.00416
	GGA + U	6.8417	-6.8417	0.000	0.000	0.000	1.53409
	mBJ(GGA + U)	6.5917	-6.5917	0.000	0.000	0.000	0.90036
Theoretical [31]							0.77
Theoretical [31]							0.85
Theoretical [24]							0.85
Experimental [12]							0.93
Experimental [31]							0.80
Experimental [6]							1.03

dominant, they are of variable signs (positive and negative) which confirms the antiferromagnetic behavior of this compound. The direct Eu-Eu interaction is between the two nearest Eu-atoms of a_0 distance, its sign is positive but its value is relatively low which indicates that they have the same sign of spin. The second Eu-Eu interaction is indirect because of the presence of a face oxygen atom which is bonded to the two vertex Eu-atoms which are separated by a distance of $\sqrt{2}a_0$, its value is relatively greater and its sign is negative, which indicates that these two Eu atoms are of opposite spins. The other Eu-Eu interactions are of alternating signs which become negligible after a distance of $5a_0$, which indicates that the chosen dimension of the cluster is sufficient and indicates the very important contribution of the Eu-Eu interactions that are the most dominant, thereby, we consider them to be responsible for

the antiferromagnetic behavior of EuTiO_3 .

Determining the different J_{ij} interactions makes it possible to estimate the Néel temperature of EuTiO_3 using the expression based on Mean-Field Approximation (MFA) [47–49] which is given by:

$$\frac{3}{2}k_B T_N^{MFA} = \sum_{r \neq 0} J_{\mu\nu}^r = J_{\mu\nu}^0 \quad (13)$$

where; k_B , $J_{\mu\nu}^r$ et $J_{\mu\nu}^0$ represent respectively; the Boltzmann constant, the interaction between μ and ν sites that are separated by r distance and the largest eigenvalue of $J_{\mu\nu}^0$ matrix. The found value is about 18.9 K which is judged to be not far from that found experimentally [10].

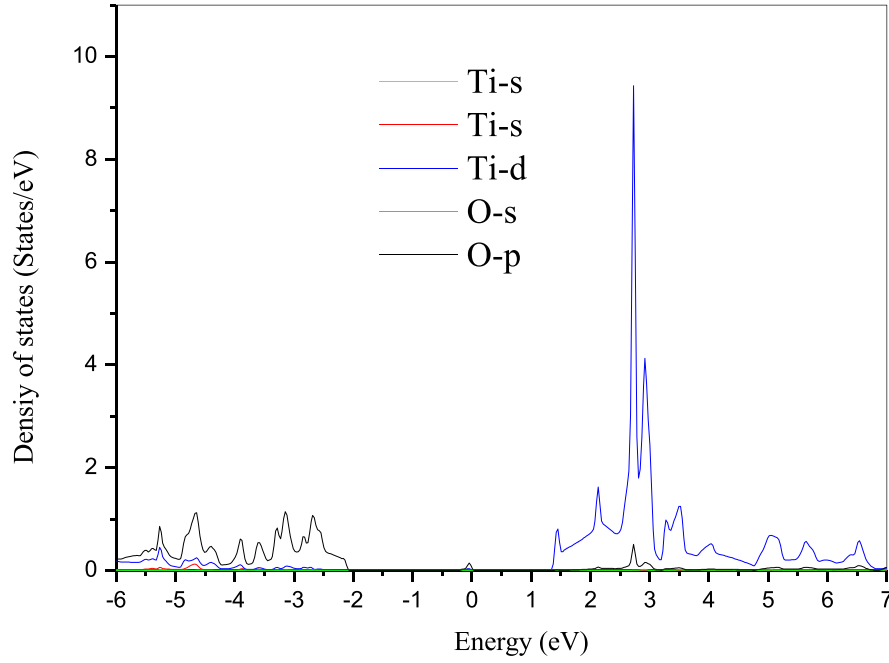


Fig. 6. Partial density of states of the non-magnetic atoms: Ti and O.

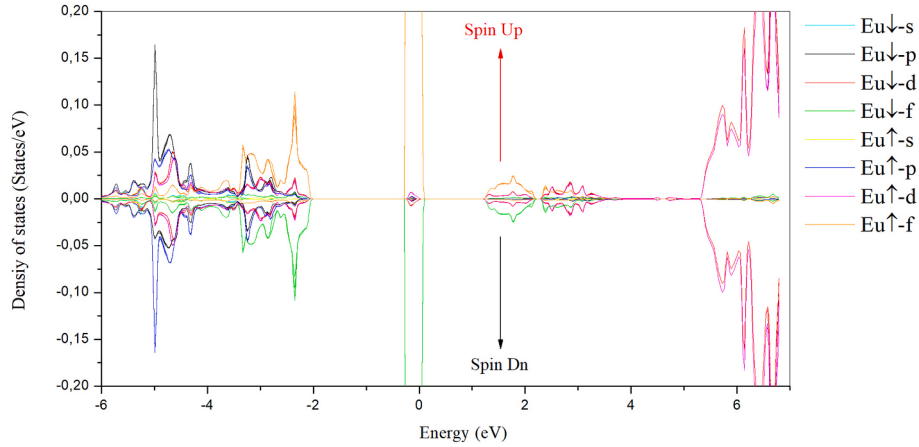


Fig. 7. Partial density of states of europium atoms (Eu) for both spins.

3.3.2. Optical properties

To perfectly investigate a material's capacity for absorption or dispersion, it is required to calculate the complex dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, where real part and complex part describe respectively; photons dispersion and absorption capacity for a given material. Recalling that optical transitions occur from the upper valence band to the bottom conduction band and they are very important to better describe the optical properties of solids. Optical transitions can be related to DOS results and therefore with energy band transitions. During the interaction of photon-matter, the optical response is described by the two-part of the dielectric function, they are related by the following Kramers-Kronig transformations [50,51]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (14)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega_1(\omega') d\omega}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (15)$$

In Fig. 9, we present the variation of $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ versus photon energy which are obtained using combining GGA + U and TB-mBJ approaches.

From this optical spectrum, we note a gradual increase of $\epsilon_1(\omega)$ from zero energy and reaches an intense peak located at 5.40 eV, which corresponds to normal dispersion, and beyond this value, it slowly decreases. In the lower energy, all peaks are due to inter-band transition of electrons from the valence band (VB) to conduction band (CB). In the UV region (3.3–12 eV), $\epsilon_1(\omega)$ displays a negative value in some range of UV region, suggesting that EuTiO₃ material exhibits a metallic behavior with high plasmonic excitations and high incident light reflectance. The static value of dielectric constant is $\epsilon_1(0) = 4.63$, its large value confirms our smaller value of band gap (0.90 eV) and can be explained by the Penn model [52] given by the following expression

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (16)$$

where; $\hbar\omega_p$ is the plasma energy.

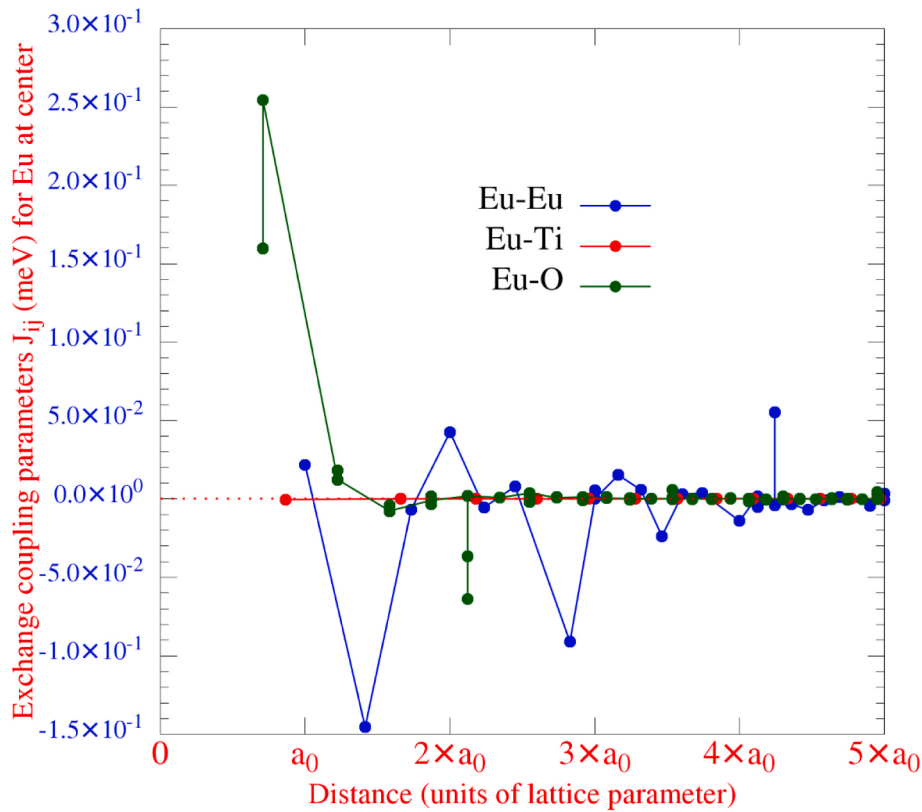


Fig. 8. Variation of exchange coupling parameters J_{ij} as function of distance between the different atoms of EuTiO_3 (europium considered as the center).

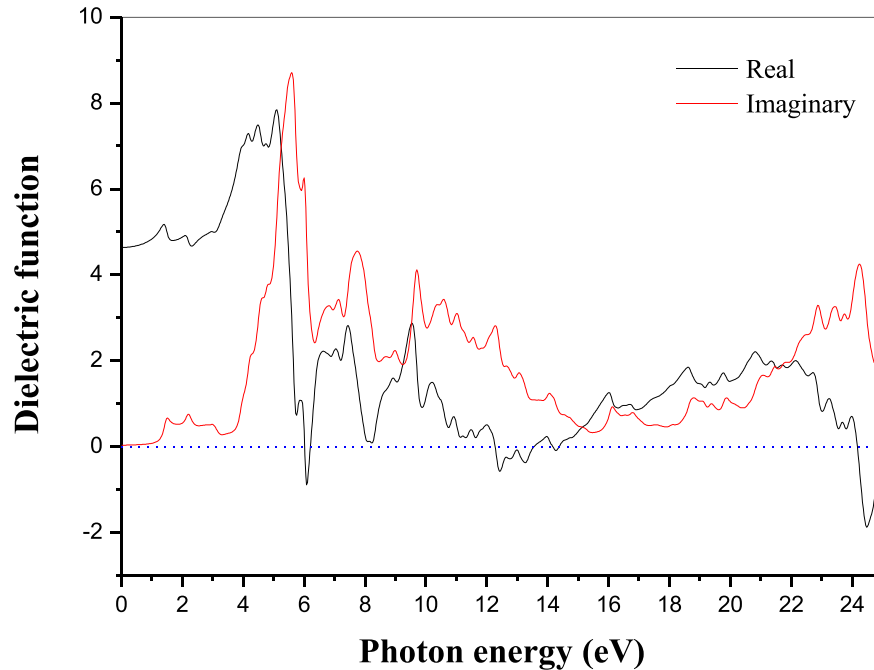


Fig. 9. Illustration of real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ part of dielectric function as function of energy photon.

In the same figure (Fig. 9), we present also the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ evolution versus incident photon energy of EuTiO_3 compound. This component explains the absorption behavior and describes the inter-band transition. It can be seen that $\epsilon_2(\omega)$ remains zero-till about 0.9 eV, beyond this value appears small peaks in the visible region 1–3.8 eV. We find that absorption starts at the energy of 0.90 eV for EuTiO_3

compound, by identification with the band structure given in Fig. 5, this energy corresponds exactly to the direct optical gap (Γ^V - Γ^C). The maximum absorption is observed at 5.5 eV, this absorption is due principally to the transition to Eu-d and Ti-d states (Fig. 7).

Further, using GGA + U and mBJ approach we have investigated the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ of EuTiO_3 -perovskite, its spectrum is shown

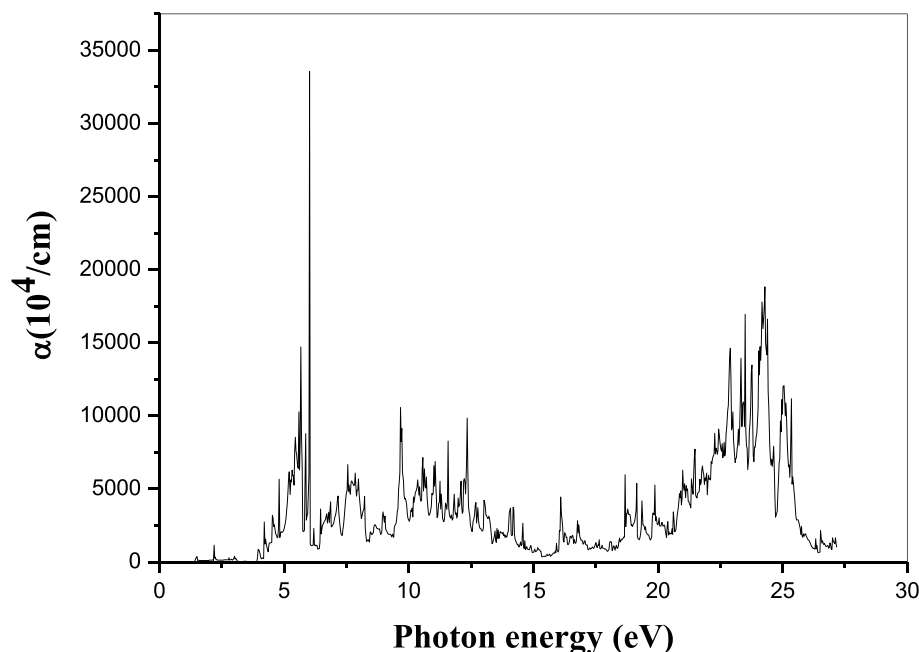


Fig. 10. Absorption coefficient $\alpha(\omega)$ versus photon energy of EuTiO₃-perovskite.

in Fig. 10. The quantities $\alpha(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are closely related, both explain the attenuation of the amount of the incident light. The maximum peak is obvious at 5.5 eV, which shows that the material exhibits the highest absorption in the energy range, suggesting that EuTiO₃-perovskite can be used as an excellent absorber of harmful UV radiation. In the visible region $\alpha(\omega)$ is practically zero or negligible, which means that the compound is optically transparent in this region.

4. Conclusion

In summary, we have investigated structural, elastic as well as optical, electronic, and magnetic properties of EuTiO₃ perovskite using ab-initio calculations. First, we have investigated the magnetic ground state, thus, we have started by looking the most stable magnetic phase, as well the structural and magnetic properties, where GGA-PBEsol has been adopted as exchange-correlations functional. The findings show that the G-type antiferromagnetic order is more stable than the other magnetic spin order (FM, A-AFM, and C-AFM). The calculation and analysis of elastic constants reveal that EuTiO₃ is a ductile material. Hubbard's correction for the electrons of Eu-4f states has been included, which is determined by "cLDA" method "constrained LDA". Optical and electronic properties have been investigated through GGA + U plus Tran and Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) approach. However, a direct band-gap has been obtained with a value of about 0.90 eV EuTiO₃ perovskite exhibits semiconductor behavior, making it a good candidate for photovoltaic applications. We have analyzed the different exchange coupling interactions J_{ij} between the different atoms. Eu-Eu interactions are the most dominant, they are of variable signs (positive and negative), which confirms the antiferromagnetic behavior of this compound. Thus, Néel temperature has been estimated. Real and imaginary part of the dielectric function $\varepsilon(\omega)$ have been computed, the maximum of absorption of EuTiO₃ has been observed in the UV range, so it can be employed for optoelectronic devices such as UV detector.

Author statement

B. Abidri: Supervision. D. Oudrane, I. Bourachid, H. Bouafia, B. Djebour, B. Sahli, B. Abidri, D. Rached Conceptualization, Methodology, Investigation, Validation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] G. Murtaza, I. Ahmad, B. Amin, A. Afaq, M. Maqbool, J. Maqssod, I. Khan, M. Zahid, *Opt. Mater.* 33 (2011) 553.
- [2] A.S. Moskvina, A.A. Makhnev, L.V. Nomerovannaya, N.N. Loshkareva, A. M. Balbashov, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 035106.
- [3] C. Weeks, M. Franz, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 085310.
- [4] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, D.A. Pawlak, K. Shimamura, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 365.
- [5] Z. Ali, I. Ahmad, B. Amin, M. Maqbool, G. Murtaza, I. Khan, M.J. Akhtar, F. Ghaffor, *Physica B* 406 (2011) 3800.
- [6] T. Wei, Q.G. Song, Q.J. Zhou, Z.P. Li, X.L. Qi, W.P. Liu, Y.R. Guo, J.-M. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 599–603.
- [7] T. Katsufuji, H. Takagi, *Phys. Rev. B* 64 (2001), 054415.
- [8] Zhao-Jun Mo, Qi-Lei Sun, Sheng Han, Yun Zhao, Xing Chen, Lan Li, Guo-Dong Liu, Fan-Bin Meng, Jun Shen, *J. Magn. Magn. Mater.* 456 (2018) 31–37.
- [9] B.P. Alho, A. Magnus, G. Carvalho, P.J. vonRanke, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 210–214.
- [10] Rajeev Ranjan, Hasan Sadat Nabi, Rossitza Pentcheva, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007), 406217, 9pp.
- [11] Hirofumi Akamatsu, Koji Fujita, Hiroyuki Hayashi, Takahiro Kawamoto, Yu Kumagai, Yanhua Zong, Koji Iwata, Fumiyasu Oba, Isao Tanaka, and Katsuhisa Tanaka, *Inorg. Chem.* 51(8), 4560–4567.
- [12] J.H. Lee, X. Ke, N.J. Podraza, L. Fitting Kourkoutis, T. Heeg, M. Roeckerath, J. W. Freeland, C.J. Fennie, J. Schubert, D.A. Muller, P. Schiffer, and D.G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009), 212509.
- [13] Muhammad Iqbal Hussain, R.M. Arif Khalil, Fayyaz Hussain, Muhammad Imran, Anwar Manzoor Rana, Sungjun Kim, *Mater. Sci. Semicond. Process* 113 (2020), 105064.
- [14] Hye Ji Jang, So Jeong Park, Ju Hyun Yang, Sung-Min Hong, Choong Kyun Rhee, Dongsoo Kim, Youngku Sohn, *Mater. Sci. Semicond. Process* 132 (2021), 105919.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152 (2020), 074101.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018, ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] 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.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [20] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.

- [21] G.K.H. Madsen, P. Novák, Charge order in magnetite. An LDA+U study, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [22] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [23] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.
- [24] Sheng Xu, Yanni Gu, J. Xiaoshan Wu, *Magn. Magn. Mater.* 497 (2020), 166077.
- [25] T. Wei, H.P. Liu, Y.F. Chen, H.Y. Yan, J.M. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4505–4509.
- [26] Chengdi Li, Jinglong Zhao, Zhengchao Dong, Chonggui Zhong, Yanyan Huang, Yi Min Meng Wang, Pengxia Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.* 382 (2015) 193–201.
- [27] H. Zaari, C. Azahaf, N. Lakouari, A. Benyoussef, H. EZ-Zahraouy, A. El Kenz, *Rev. Mex. Fis.* 64 (2018) 553–558.
- [28] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [29] D. Oudrane, I. Bourachid, H. Bouafia, B. Sahli, B. Abidri, D, *Comput. Condens. Matter.* 26 (2021), e00537.
- [30] B. Sana, H. Bouafia, M. Hassan, A. Bouaza, B. Sahli, B. Djebour, S. Hiadsi, *Optik* 168 (2018) 196–207.
- [31] H. Akamatsu, K. Fujita, H. Hayashi, T. Kawamoto, Y. Kumagai, Y. Zong, K. Iwata, F. Oba, I. Tanaka, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4560.
- [32] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solid.* 68 (2007) 1617.
- [33] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem. Solid.* 67 (2006) 1531.
- [34] A.S. Vermaa, V.K. Jindal, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 514–518.
- [35] M. Jamal, S. JalaliAsadabadi, Iftikhar Ahmad, H.A. Rahnamaye Aliabad, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.
- [36] M. Jamal, M. Bilal, Iftikhar Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 569.
- [37] A. Dorbane, H. Bouafia, B. Sahli, B. Djebour, A. Bouaza, S. Hiadsi, B. Abidri, *Solid State Sci.* 90 (2019) 56–67.
- [38] S. Mokrane, H. Bouafia, B. Sahli, B. Abidri, B. Djebour, S. Hiadsi, D. Rached, *Chin. J. Phys.* 59 (2019) 625–640.
- [39] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [40] Md I. Kholil, et al., First-principles study of the structural, elastic, electronic, optical, and thermodynamic properties of SrRh₂ laves phase intermetallic compound, *Comput. Condens. Matter* 13 (2017) 65–71.
- [41] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349.
- [42] S.F. Pugh, *Philos. Mag. A* 45 (1954) 833.
- [43] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008), 415218.
- [44] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [45] The Munich SPR-KKR Package, version 7.7, H. Ebert et al, <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/SPRKKR>.
- [46] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, *Rep. Prog. Phys.* 74 (2011), 096501.
- [47] H.E. Stanley, *Mean Field Theory of Magnetic Phase Transitions: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, 1971.
- [48] Philip W. Anderson, *Solid State Phys.* 14 (1963) 99–214.
- [49] T. Djaafri, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 493 (2020), 165730.
- [50] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31 (2001) 1–23.
- [51] H. Ehrenreich, H.R. Philips, Optical properties of Ag and Cu, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [52] D.R. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093–2097.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et optiques des composés EuAlO_3 et EuTiO_3 en utilisant la méthode FP-LAPW. Les résultats des propriétés structurales et élastiques sont obtenus à travers l'approximation GGA-PBESol, on a montré la stabilité de phase (FM) d' EuAlO_3 et (AFM-G) d' EuTiO_3 . Les constantes élastiques et leurs paramètres associées tel que le coefficient de Poisson, le module de Young, le module de cisaillement et de la température de Debye ont été estimés. Le module de cisaillement et le module de masse qui ont été calculés par les approximations de Voigt, Reuss et Hill ont montré que les composés EuAlO_3 et EuTiO_3 sont faible anisotropie élastique.

Ce comportement a été confirmé par les analyses de la surface 3D de la dépendance directionnelle du module de Young qui est presque sphérique avec une petite déformation. Le rapport B/G et la pression de Cauchy montre que le composant EuAlO_3 a un caractère fragile par contre le matériau EuTiO_3 est ductile. Les propriétés électroniques, spin de l'électron en particulier la structure de bande, les courbes de la densité d'états ont été calculées par combinant de la proche GGA+U et TB-mBJ. Les résultats obtenus montrent qu' EuAlO_3 adopte un comportement semi-métallique et EuTiO_3 à un comportement métallique. Les résultats obtenus de la polarisation de spin qui est de 100% au niveau de Fermi, a confirmé le comportement semi-métallique de ces composés. En outre, les propriétés optiques y compris les partie imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction et de coefficient d'extinction ont été enquêtés.

Abstract:

In this work, we have investigated structural, elastic, electronic, magnetic and optical properties of EuAlO_3 -cubic perovskite using FP-LAPW. Structural and elastic obtained results using GGA-PBESol have shown (FM) phase stability of EuAlO_3 and (G-AFM) of EuTiO_3 . The elastic constant and their related parameters such as Poisson's ratio, Young modulus, shear modulus and Debye temperature have been estimated. Shear modulus and bulk modulus which have been calculated by Voigt, Reuss and Hill approximations have shown that EuAlO_3 and EuTiO_3 has a weak elastic anisotropy. This behavior has been confirmed by the analyses of 3D surface of the directional dependence of Young's modulus, which is almost spherical with a small deformation. Both B/G ratio and Cauchy pressure show that EuAlO_3 has a brittle nature but EuTiO_3 now. Spin polarized electronic properties, especially band structure and density of states curves have been calculated by combining GGA + U and TB-mBJ approaches. The obtained results have shown that EuAlO_3 adopt a half-metallic behavior and EuTiO_3 adopt a metallic behavior. The obtained result of spin polarization, which is 100% at the Fermi level, has confirmed the half-metallic behavior of this compound. Furthermore, optical properties, including real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index and extinction coefficient have been investigated.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بفحص الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية لمركبين EuAlO_3 و EuTiO_3 باستخدام FP-LAPW. أظهرت النتائج الهيكلية والمرنة التي تم الحصول عليها باستخدام GGA-PBESol استقرار المرحلة المغناطيسية الحديدية لمركبين EuAlO_3 و EuTiO_3 . تم تقدير الثابت المرن والمعاملات المرتبطة به مثل نسبة بواسون ومعامل يونغ ومعامل القص ودرجة حرارة ديبي. أظهر معامل القص ومعامل الحجم الذي تم حسابه بواسطة تقديرات Voigt و Reuss و Hill أن EuAlO_3 و EuTiO_3 لديهما تباين مرن ضعيف. تم تأكيد هذا السلوك من خلال تحليلات السطح ثلاثي الأبعاد للاعتماد الاتجاهي لمعامل يونغ ، والذي يكون كرويًا تقريبًا مع تشوه صغير. تظهر كل من نسبة B / G وضغط Cauchy أن EuAlO_3 له طبيعة هشّة على عكس المركب EuTiO_3 . تم حساب خصائص الدوران الإلكترونية المستقطبة ، وخاصة بنية النطاق وكثافة منحنيات الحالات من خلال الجمع بين نهجي GGA + U و TB-mBJ. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن EuAlO_3 adopt سلوك نصف معدني بخلاف EuTiO_3 ذو سلوك معدني. أكدت النتيجة التي تم الحصول عليها من استقطاب الدوران ، والتي تبلغ 100٪ على مستوى فيرمي ، السلوك نصف المعدني لهذين المركبين. علاوة على ذلك ، تم فحص الخصائص البصرية ، بما في ذلك الأجزاء الحقيقية والخيالية لوظيفة العزل ، ومعامل الانكسار ومعامل الانقراض.