



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée et des semi-conducteurs

Par :

Mr Beghdad Hamza Abdellah

Sur le thème

**Etude de premier principe de l'influence du dopage
sur les propriétés électroniques et magnétiques de
 $RE_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$.**

Soutenu le 14 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BRAHMI Nabil	M. C. A.	Université de Tlemcen	Président
Mr ZENASNI Hocine	M. C. B.	Centre universitaire de Maghnia	Examineur
Mme SARI Aouatef	M. C. B.	Centre universitaire de Maghnia	Encadrante

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Dédicace

Je dédie mon travail avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie à :

Mes très chers, respectueux et magnifiques parents pour leur soutien tout au long de ma vie ainsi que leurs encouragements, leur patience durant toutes mes années d'études.

Mon frère et mes sœurs pour leurs soutiens.

Mes amis ainsi qu'à tous les étudiants de ma promotion.

Sans oublier Mr Benaïssa Mohamed pour son aide et ses conseils.

Pour tous ceux qui m'ont apporté leurs aides de près ou de loin.

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.

J'ai l'honneur et le plaisir de présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadrante : Mme Sari Aouatef pour sa précieuse aide, ses orientations et le temps qu'elle m'a accordé lors de ce travail. Sa compétence et son encadrement ont toujours suscité mon profond respect.

Je remercie les membres du jury :

Mr Brahmí Nabil et Mr Zenasní Hocine de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail de mémoire.

J'ai également été honoré de votre participation à mon jury de soutenance.

Tables des matières

Introduction générale	5
<i>1^{er} chapitre : Généralités sur les pérovskites</i>	8
1. Introduction.....	9
2. La structure pérovskite.....	9
2.1. Description générale de la structure pérovskite.....	9
2.2. La structure pérovskite idéale.....	10
2.3. Critères de stabilité de la structure pérovskites.....	11
a) Influence de la taille des cations A et B : facteur de Goldshmidt.....	11
b) L'ionicité des liaisons : anions – cations.....	12
c) Le rapport entre les volumes des cations V_A/V_B	12
3. Le magnétisme dans les solides.....	13
3.1. Le moment magnétique.....	13
3.2. Les différents types de magnétisme dans un matériau pérovskite.....	14
a) Le ferromagnétisme.....	14
b) L'antiferromagnétisme.....	14
c) Le ferrimagnétisme.....	14
4. Les matériaux multiferroïques.....	15
4.1 Définition et origine du multiferroïsme.....	15
4.2. Origine du multiferroïsme.....	15
4.3. Types du multiferroïsme.....	16
4.4. Les oxydes pérovskites multiférröiques.....	17
4.5. Les multiférröiques ABO_3 à base de fer.....	18
<i>2^{ème} chapitre : Etat de l'art de $YFeO_3$ et méthode de calcul</i>	19
1. Etat de l'art de $YFeO_3$	20
1.1. Les données cristallographiques et structurales de $YFeO_3$	20
1.2. Les propriétés électroniques et magnétiques de $YFeO_3$	21
1.3. Le dopage par substitution dans le composé $YFeO_3$	22
2. La méthode de calcul.....	25
2.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25

Tables des matières

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	25
2.3. Les équations de Kohn-Sham	26
2.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)	26
2.5. Les pseudos potentiels.....	27
2.6. Le code de calcul utilisé VASP.....	27
3^{ème} chapitre : Résultats et discussions	29
1. Introduction.....	30
2. Etude du composé YFeO ₃ non dopé	30
2.1. La structure cristalline de YFeO ₃	30
2.2. Les tests de convergence	31
2.2. 1. La grille des K-points.....	31
2.2. 2. L'énergie de coupure.....	32
2.3. L'optimisation de la structure de YFeO ₃	32
2.4. Les propriétés magnétiques de YFeO ₃	34
2.5. Les propriétés électroniques de YFeO ₃	35
3. Etude du composé YFeO ₃ dopé	36
3.1. Le composé YFeO ₃ dopé par le cérium	37
3.1. 1. Les propriétés magnétiques de Ce _x Y _{1-x} FeO ₃	37
3.1. 2. Les propriétés électroniques de Ce _x Y _{1-x} FeO ₃	39
3.2. Etude du composé YFeO ₃ dopé par le Dysprosium.....	40
3.2. 1. Les propriétés magnétiques de Dy _x Y _{1-x} FeO ₃	40
3.2. 2. Les propriétés électroniques de Dy _x Y _{1-x} FeO ₃	41
Références	43
Conclusion générale	47
Résumé.....	48

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux fonctionnels sont des matériaux dont les propriétés physiques se modifient en fonction d'un stimulus extérieur, leur permettant ainsi de jouer un rôle efficient dans des systèmes. Parmi ces matériaux, les oxydes complexes ABO_3 de structure pérovskites présentent un intérêt tant au niveau fondamentale qu'appliqué.

Ces matériaux pérovskites sont promis à un bel avenir dans beaucoup d'applications de notre vie quotidienne liées à la production d'énergie (ex. cellule solaire) ou l'éclairage (ex. diode), la technologie des ferroélectriques (ex. transducteurs, capacitances, mémoires), mais aussi ils forment une famille de composés fascinants dans le domaine de l'optoélectronique (ex. capteurs), et de la spintronique qui est en plein essor dans le domaine de l'information (ex. têtes de lecture). Les composés ABO_3 présentent des ordres magnétiques et électriques diverses, certains sont ferroélectriques où antiferroélectriques, d'autres sont ferromagnétiques ou même antiferromagnétiques..., chacune de ces distorsions engendrent des propriétés fonctionnelles distinctes et primordiales pour des applications particulières.

Le couplage entre le magnétisme et la ferroélectricité au sein d'un même système est rare. C'est pourtant le cas de certains oxydes de structure pérovskite contenant des ions magnétiques comme le fer, le manganèse. Ces matériaux sont appelés formellement des multiferroïques. La première mise en évidence de la coexistence d'un ordre magnétique et ferroélectrique a été mise en évidence sur des monocristaux de boracites en 1966. Depuis, cette caractéristique a été observé sur plusieurs autres systèmes à l'instar de $BiFeO_3$, $YMnO_3$, $BiMnO_3$, $TbMn_2O_5$...

Les oxydes pérovskites ABO_3 sont connus pour les nombreuses propriétés physiques et chimiques qu'ils présentent et nombre d'entre eux sont ferroélectriques, c'est pourquoi ils ont été et sont encore très étudiés dans le cadre de l'étude du couplage entre ordre magnétique et ordre électrique. Ces dernières années, plusieurs études théoriques ab-initio ont permis des avancés fabuleuses dans le domaine des multiferroïques.

Introduction générale

Bien que les composés ABO_3 ont été étudiés intensivement depuis une cinquantaine d'années, de nombreuses interrogations fondamentales demeurent jusqu'à présent concernant leur comportement microscopique. Il est donc très intéressant de comprendre les interactions mises en jeu et en particulier leur interférence.

De ce point de vue, nous avons choisi d'approfondir l'étude du composé $YFeO_3$ un candidat de choix, très prometteur du point de vue magnétoélectrique, de même que certains composés dérivés, dans lesquels l'yttrium est substitué par une terre rare. De plus, nous proposons d'étudier les composés $Ce_{0,25}Y_{0,75}FeO_3$ et $Dy_{0,25}Y_{0,75}FeO_3$ dans le but d'examiner l'effet du dopage sur $YFeO_3$.

Mis à part l'introduction et la conclusion générales, ce mémoire s'articule autour de trois chapitres. Le premier décrit les caractéristiques générales des oxydes pérovskites ABO_3 et rappelle et donne une vue globale de quelques notions utiles à la compréhension de la suite de ce manuscrit, à savoir le magnétisme et le multiferroïsme.

Le deuxième chapitre est consacré en premier au composé $YFeO_3$, il expose exclusivement les données structurales et présente un état de l'art non exhaustif des avancées réalisées sur $Re_xY_{1-x}FeO_3$ où Re est une terre rare. Ensuite, les fondements de la DFT sont rassemblés, permettant de situer le cadre théorique utilisé au cours de ce mémoire. L'implémentation numérique de la DFT dans le code VASP est succinctement décrite.

Le troisième chapitre rapporte les résultats de notre investigation. Il comporte deux parties, la première détaille les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé pur $YFeO_3$. La seconde partie quant à elle examine l'effet du dopage par le cérium et le dysprosium. Dans ce sens, les propriétés magnétiques et électroniques de $Ce_{0,25}Y_{0,75}FeO_3$ et $Dy_{0,25}Y_{0,75}FeO_3$ sont soigneusement étudiées après avoir défini leurs ordres magnétiques respectifs.

1^{er} chapitre

Généralités sur les pérovskites

Sommaire

1. Introduction.....	9
2. La structure pérovskite.....	9
2.1. Description générale de la structure pérovskite.....	9
2.2. La structure pérovskite idéale.....	10
2.3. Critères de stabilité de la structure pérovskites.....	11
a. Influence de la taille des cations A et B : facteur de Goldshmidt.....	11
b. L'ionicité des liaisons : anions – cations.....	12
c. Le rapport entre les volumes des cations V_A/V_B	12
3. Le magnétisme dans les solides.....	13
3.1. Le moment magnétique.....	13
3.2. Les différents types de magnétisme dans un matériau pérovskite.....	14
a) Le ferromagnétisme.....	14
b) L'antiferromagnétisme.....	14
c) Le ferrimagnétisme.....	14
4. Les matériaux multiferroïques.....	15
4.1 Définition et origine du multiferroïsme.....	15
4.2. Origine du multiferroïsme.....	15
4.3. Types du multiferroïsme.....	16
4.4. Les oxydes pérovskites multiferroïques.....	17
4.5. Les multiferroïques ABO_3 à base de fer.....	18

1.Introduction :

Le nom pérovskite désignait à l'origine le minéral titanate de calcium de formule CaTiO_3 . Les pérovskites ont été découvertes dans les montagnes d'Ural en Russie par le minéralogiste allemand *Gustav rose* en 1839, et il l'a dédiée au *Lev Alexeïevitch Perovskiun* minéralogiste russe. L'appellation pérovskite a été donnée par la suite aux composés cristallins de formule ABX_3 . C'est aussi le nom donné à toute une famille de matériaux qui ont la même structure cristalline de base que (CaTiO_3) .

La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} ou un halogène : F, Cl, I). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à une investigation de différentes propriétés physiques (semi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, supraconductivité...) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B).

2.La structure pérovskite :

2.1.Description générale de la structure pérovskite :

Les pérovskites ont une structure cristalline unique et polyvalente qui consiste en une variation de la formule chimique ABX_3 . De nombreuses pérovskites se présentent sous forme d'oxydes ABO_3 , où l'anion X est un atome d'oxygène et les atomes A et B sont généralement des cations métalliques.

La dénomination générique de pérovskite s'est étendue à un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABX_3 avec [1].

- ✓ A, un cation de grand rayon ionique, il appartient généralement à la série des terres rare ou des alcalino-terreux (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...).
- ✓ B, un cation de rayon ionique plus faible, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...).
- ✓ X est l'ion d'oxygène ou halogène (Figure 1).

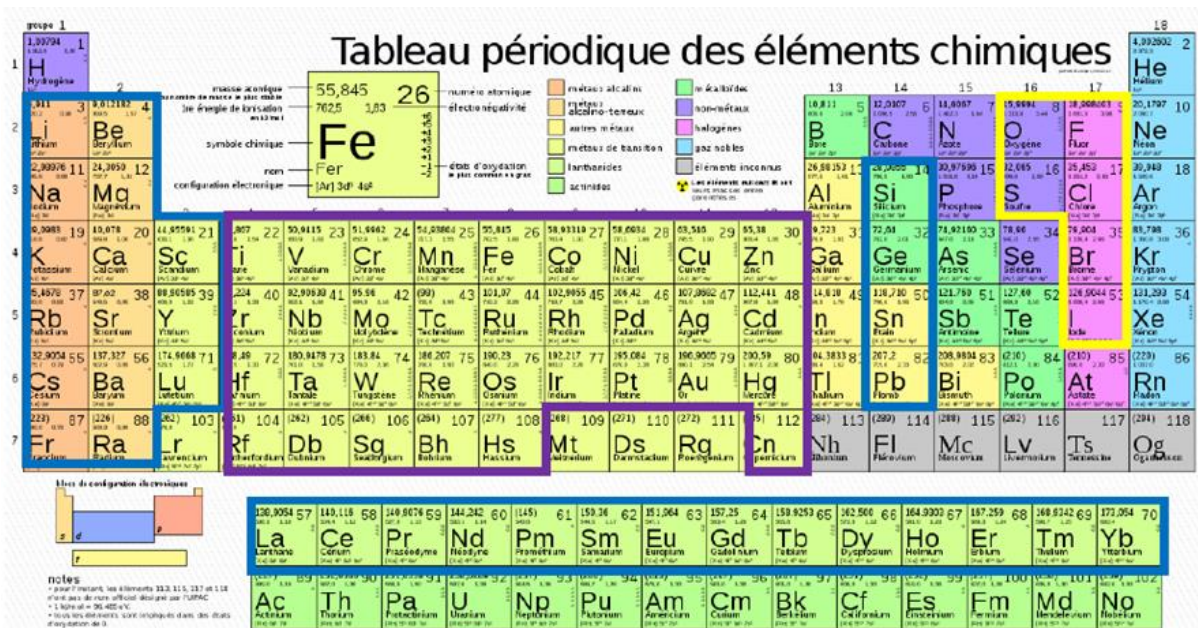


Figure1 : Tableau périodique montrant les cations A et B et les anions X.

2.2. La structure pérovskite idéale :

Quelques composés pérovskites cristallisent dans la structure orthorhombique, d'autres dans la rhomboédrique, on peut également rencontrer des composés ABX₃ dans le système tétragonal ou même hexagonale...Cependant la maille pérovskite de plus haute symétrie est cubique. C'est la structure idéale des composés pérovskites ABX₃. Elle appartient au groupe d'espace numéro 221 nommé $Pm\bar{3}m$ [2].

Dans cette structure cubique, les atomes A occupent l'origine (0,0,0), les atomes B sont à la position (1/2, 1/2, 1/2) tandis que les anions X occupent les positions (1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2).

Les cations A sont situés dans les volumes vacants formés par les octaèdres et ont une coordination égale à 12 autrement dit, les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique. Les cations B de coordination égale à 6, forment avec les anions X, des octaèdres BX₆. Les anions X quant à eux sont entourés par 2 cations B et 4 cations A. Les cations B et les anions X se touchent en leurs sommets formant un réseau tridimensionnel d'octaèdres (Figure 2).

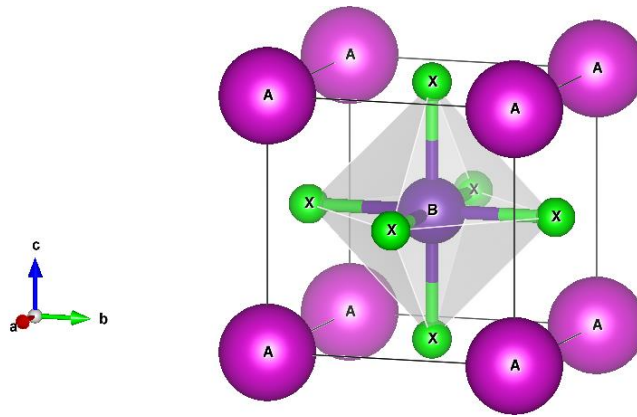


Figure2 : La structure idéale des pérovskites ABX₃

2.3.Critères de stabilité de la structure pérovskites :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

- Le facteur de tolérance de Goldschmidt
- L'ionicité des liaisons : anions – cations

a. Influence de la taille des cations A et B : facteur de Goldschmidt :

En 1927 Goldschmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite [3]. En fait, la taille des cations A et B joue un rôle important sur la stabilité de la maille pérovskite et sur l'existence ou non de distorsion.

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale ABX₃, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et X, ainsi le facteur de tolérance de Goldschmidt *t* est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \dots \dots \dots (1)$$

- r_A* : est le rayon du cation A.
- r_B* : est le rayon du cation B.
- r_X* : est le rayon de l'anion.

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et engage alors une déformation de la structure.

La structure pérovskite est stable lorsque $0.75 < t < 1.06$, et se présente sous la forme d'une maille cubique idéale, non-distordue, pour une valeur du facteur de tolérance $t = 1$ [4]. En revanche, lorsqu'on s'éloigne de cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions: Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle $0.75 < t < 0.96$, la structure aura une

distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0.96 < t < 0.99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0.99 < t < 1.06$, la structure sera cubique. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le tableau 1.1.

Valeur de t	Structure cristalline correspondante
$t > 1.06$	Hexagonale (ex: BaTiO ₃)
$0.99 < t < 1.06$	cubique (ex: PbTiO ₃)
$0.96 < t < 0.99$	Distorsion rhomboédrique (ex: BiFeO ₃)
$0.75 < t < 0.96$	Distorsion orthorhombique (ex : GdFeO ₃)
$0.75 > t$	l'ilménite (trigonal)

Tab1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance t .

b. L'ionicté des liaisons : anions – cations :

L'ionicté de la liaison anion-cation est le deuxième critère de la stabilité de la structure pérovskites thermiquement. Le caractère ionique d'une composition ABX₃ est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un caractère ionique fort. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule (2) :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-x} + \chi_{B-x}}{2} \dots\dots\dots(2)$$

Où : χ_{A-x} et χ_{B-x} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O et entre B et O [5].

La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, plus la valeur de $\bar{\chi}$ est grande, plus le composé est stable thermiquement.

c. Le rapport entre les volumes des cations V_A/V_B :

V_A/V_B définit le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du polyèdre du cation B (V_B). La valeur de ce rapport renseigne sur le degré de distorsion de la structure pérovskite, plus ce rapport est petit, plus la distorsion de la structure est grande [6]. Plus exactement, pour une structure pérovskite idéale (cubique) le rapport V_A/V_B vaut 5.

3. Le magnétisme dans les solides :

3.1. Le moment magnétique :

Le mouvement des électrons libres est connu sous le nom d'électricité, toutefois dans les solides, les électrons effectuent deux mouvements distincts.

Le premier mouvement consiste au déplacement de l'électron sur son orbite, il en résulte un propre moment magnétique orbital $\vec{\mu}_l$ perpendiculaire à l'orbite.

Le deuxième mouvement de l'électron est une rotation de l'électron au tour de lui-même, il en résulte le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$.

Dans la plupart des matériaux, ces moments magnétiques, mesurés en magnétons de Bohr (μ_B), s'annulent mutuellement.

Lorsque la somme des moments magnétiques est nulle le matériau est dit **diamagnétique**. Ainsi, le moment magnétique total est nul car tous les électrons sont appariés.

Lorsqu'un matériau diamagnétique est soumis à un champ magnétique extérieur, ce dernier va causer une déformation des orbitales de manière à ce que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau.

En revanche, lorsqu'il ya des électrons non appariés (le cas des métaux de transition, etc..), le moment magnétique totale n'est pas nul. Le matériau est dit **paramagnétique**. Si on lui applique un champ magnétique, ces moments magnétiques de spin et d'orbital, tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels



Figure 3 : Réaction de matériau diamagnétique (a) et paramagnétique (b) sous l'effet d'un champ extérieur.

3.2. Les différents types de magnétisme dans un matériau pérovskite :

Le magnétisme décelé dans certains solides est dû aux électrons non appariés des couches localisées partiellement remplies d ou f (métaux de transition et terres rares).

Dans les composés pérovskites, le couplage entre les spins et la structure du cristal déterminera le type d'état magnétique. Selon l'alignement des spins, trois types d'état magnétique peuvent être distingués.

a) Le ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique tous les spins d'électrons sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin. Même en l'absence du champ magnétique extérieur, le moment magnétique d'un matériau ferromagnétique n'est pas nul, on parle alors d'une aimantation spontanée

L'aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre critique appelée température de Curie (T_C) [7].

b) L'antiferromagnétisme :

Dans un composé antiferromagnétique, l'interaction entre deux spins voisins est spéciale de la sorte que leurs moments magnétiques soient antiparallèles et l'aimantation macroscopique résultante est nulle. En présence d'un champ magnétique extérieur, l'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température nommée température de Néel (T_N).

c) Le ferrimagnétisme :

Les spins d'un matériau ferrimagnétique sont repartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur, autrement dit, les spins voisins sont opposés mais n'ont pas la même intensité, ce qui engendre une aimantation macroscopique résultante non nulle.

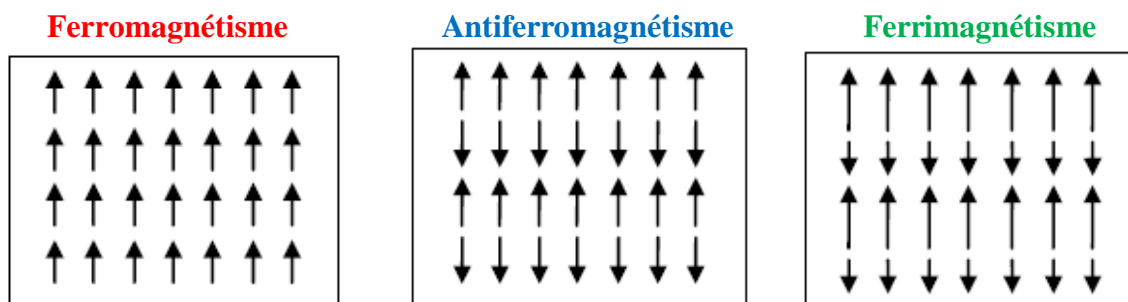


Figure 3: Les diverses configurations des spins dans les comportements magnétiques.

4. Les matériaux multiferroïques :

4.1. Définition du multiferroïsme :

Les matériaux multifonctionnels sont des matériaux dans lesquels des propriétés physiques distinctes peuvent être potentiellement utilisées simultanément ou souvent couplées ensemble. Au sein de la classe des matériaux multifonctionnels, les pérovskites *multiferroïques* ont récemment suscité une attention particulière [8-12], qui présentent simultanément plusieurs ordres ferroïques. Ces ordres peuvent être de 3 types : le ferromagnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité.

✓ *Le ferromagnétisme :*

le ferromagnétisme réfère historiquement au fer, lequel présente une magnétisation spontanée qui peut être inversée en présence d'un champ magnétique extérieur [10].

✓ *La ferroélectricité :*

Par analogie aux matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui exhibent une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée en présence d'un champ électrique.

✓ *La ferroélasticité :*

Les ferroélastiques quant à eux, ont une déformation spontanée qui peut être inversée par une contrainte mécanique [12].

Ainsi, la réponse du matériau au champ appliqué (contrainte, champ électrique ou champ magnétique) se traduit respectivement par une déformation, une polarisation ou une aimantation. Cette réponse qui ne s'annule pas en coupant le champ appliqué mais qui demeure rémanente permet de conserver un état au sein du matériau, cette propriété est à la base de certains systèmes de mémoires informatiques actuelles.

4.2. Origine du multiferroïsme :

Les origines de la ferroélectricité et du ferromagnétisme sont bien distinctes. L'existence d'un moment électrique est liée à la structure cristalline du matériau. La plupart du temps, une distorsion de la maille cristalline entraîne l'apparition d'un moment dipolaire entre ions de signe opposés. Cependant, pour les matériaux ferromagnétiques, la structure cristalline n'est pas directement en cause. C'est le moment de spin et le moment orbital des atomes (la plupart du temps des terres rares ou des métaux de transition) qui sont responsables du caractère magnétique.

4.3. Types du multiferroïsme :

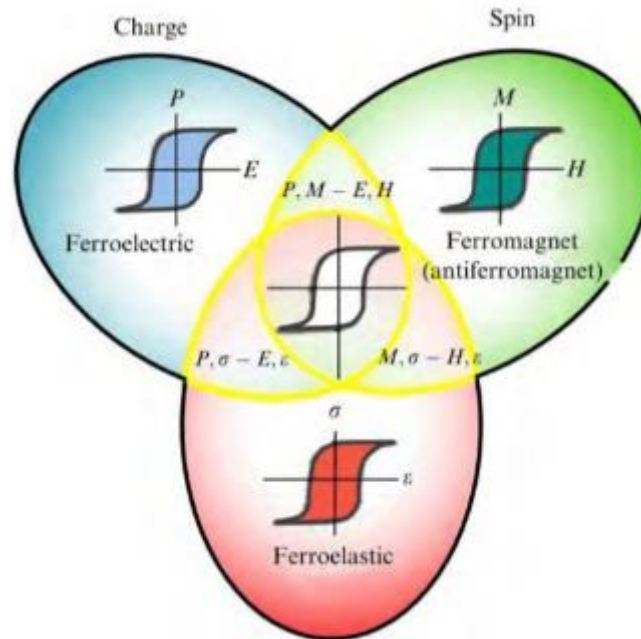


Figure 4 : Les trois classes multiferroïques : ferroélectrique, ferromagnétique et ferroélastique.

Les multiferroïques sont à l'intersection des trois classes. $P, M - E, H$ est la région qui définit les ferroélectromagnétiques. La région $P, \sigma - E, \varepsilon$ correspond aux ferroélectriques avec des propriétés ferroélastiques. $M, \sigma - H, \varepsilon$ est la région qui englobe les matériaux ferroélastiques avec un ordre magnétique.

La combinaison entre la ferroélectricité avec la ferroélasticité est appelée piézoélectricité lorsque le paramètre d'ordre primaire est la contrainte, et électrostriction lorsque le paramètre d'ordre primaire est la polarisation électrique. Dans ces matériaux une contrainte mécanique permet l'apparition d'une polarisation électrique et inversement l'application d'un champ électrique crée une déformation de la maille.

Le couplage entre la ferroélasticité et le ferromagnétisme est appelé piézomagnétisme lorsque le paramètre d'ordre primaire est la contrainte, et la magnétostriction lorsque le paramètre d'ordre primaire est l'aimantation. Si ces matériaux sont sous l'effet d'une pression mécanique, il y aurait apparition d'une aimantation spontanée en leur sein. Réciproquement, l'application d'un champ magnétique déformera le matériau.

Le dernier type de couplage est entre ferromagnétisme et la ferroélectricité appelé magnétoélectrique. Celui-ci est encore mal compris et sujet à de nombreuses discussions au sein de la communauté scientifique. Les deux ordres (aimantation et polarisation) sont intrinsèques et liés entre eux. Il en résulte que la modification de l'un affecte l'autre. Dans ce cas, on peut mesurer la polarisation en fonction du champ magnétique ou alors l'aimantation en fonction du champ électrique.

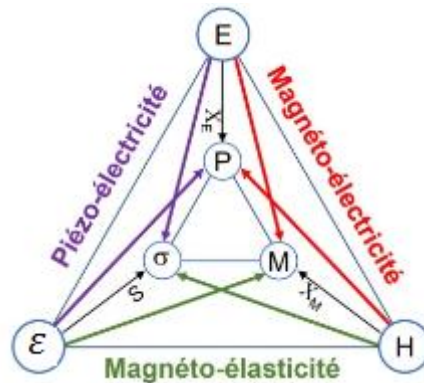


Figure 5 : Types de matériaux multiferroïques

4.4. Les oxydes pérovskites multiferroïques:

Beaucoup de composés multiferroïques actuellement étudiés appartiennent à la famille des oxydes pérovskites de type ABO_3 . Ces composés arborent des propriétés engendrant un ordre ferroélectrique à l'instar de $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$, un ordre ferromagnétique surtout pour les composés où les cations sont une combinaison entre les terres rares (RE) et les métaux de transitions à l'image de $RE MnO_3$, $RE NiO_3$, $RE FeO_3$, et un ordre ferroélastique représentés par $SrTiO_3$, $RE AlO_3$, $RE ScO_3$.

L'origine et la compréhension des phénomènes de couplages entre différentes propriétés ferroïques au sein des matériaux est un sujet central en sciences des matériaux.

Les matériaux pérovskites de type ABO_3 , où l'anion est l'atome d'oxygène, se caractérisent par des propriétés spéciales telles que la supraconductivité, la magnéto-résistance, la piézoélectricité et le comportement diélectrique. L'oxygène est très électronégatif, il forme des composés ioniques facilement avec les métaux comme oxydes et hydroxydes, il forme aussi des composés iono-covalents avec les non-métaux (dioxyde de carbone, trioxyde de soufre).

Ces composés sont d'excellents candidats pour les condensateurs multicouches tels que les piles à combustible, les cellules solaires, les capteurs et les batteries électriques, ou même les écrans d'affichage de nouvelle génération, les LED, les dispositifs de mémoire (RAM) et les supraconducteurs à haute température.

Grace à l'implication des pérovskites de type ABO_3 dans des domaines de technologies de pointe citées ci-dessus, les travaux de recherche se multiplient de jour en jour dans le but d'améliorer leurs propriétés et d'étudier de nouvelles compositions structurales de ces matériaux.

4.5. Les multiférriques ABO_3 à base de fer :

La plupart des composés $AFeO_3$ cristallisent dans une structure orthorhombique, d'où l'appellation : orthoferrites. Ces dernières années, les orthoferrites de formule $AFeO_3$ ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés spécifiques et de leurs applications potentielles en spintronique, en optoélectronique et même en photovoltaïque [13, 14], par exemple l'effet magnétoresistif géant (GMR) utilisé dans les têtes de lecture des disques durs, les capteurs de courant à fibre optique, et les switches optiques ultrarapides [15, 16]. Saha et al [17] ont présenté quelques caractéristiques importantes des composés magnétoélectriques et multiférriques à base de fer, il s'agit de $BiFeO_3$, de l'orthoferrite $LnFeO_3$ ($Ln = Dy, Gd$ et Sm), et l'oxyde pérovskite $YFeO_3$. Une autre investigation a porté sur le système $REFeO_3$ où ($RE = Ho, Er, Tm$ et Lu) [18] et a montré que ces composés adoptent un ordre antiferromagnétique de type G (voir figure 7).

Les pérovskites de formule $AFeO_3$ possèdent des propriétés multiférriques captivantes et attractives [17-20], à l'image de $AFeO_3$ ($A = La, Y$ et Sc) qui présente un couplage entre la ferroélectricité et l'antiferromagnétisme. Ce couplage a conféré à ces matériaux un grand potentiel d'application dans le stockage et l'échange de l'information et dans les systèmes 5G des téléphones mobiles [21].

2^{ème} chapitre

Etat de l'art de $YFeO_3$ et méthode de calcul

Sommaire

1. Etat de l'art de $YFeO_3$	20
1.1. Les données cristallographiques et structurales de $YFeO_3$	20
1.2. Les propriétés électroniques et magnétiques de $YFeO_3$	21
1.3. Le dopage par substitution dans le composé $YFeO_3$	22
2. La méthode de calcul.....	25
2.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	25
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	25
2.3. Les équations de Kohn-Sham	26
2.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)	26
2.5. Les pseudos potentiels.....	27
2.6. Le code de calcul utilisé VASP.....	27

1. Etat de l'art de $YFeO_3$:

Parmi les pérovskites $AFeO_3$ où A est une terre rare ou un alcalino-terreux (Sr, Be, Ca, Cr...), le $YFeO_3$ est l'un des composés qui promet des applications minutieuses et pointilleuses. Le composé $YFeO_3$ contient trois atomes : l'yttrium, le fer et l'oxygène. L'yttrium, l'élément chimique de numéro atomique 39 a été découvert en 1789. C'est un métal de transition, il est classé historiquement parmi les terres rares et partage de nombreux traits communs avec les lanthanides. L'yttrium n'existe presque qu'à l'état trivalent (Y^{3+}) et présente un ordre diamagnétique.

D'autre part, le fer l'élément le plus abondant, son âge commence vers le 12^{ème} siècle avant J.C. De numéro atomique 26, il est classé comme un métal de transition. Le fer est énigmatique du point de vue propriétés magnétiques, puisqu'on n'arrive ni à expliquer ni à identifier l'origine du ferromagnétisme qu'il présente.

Quant au dernier élément qui compose le $YFeO_3$ qui est l'oxygène, c'est un élément chimique de numéro atomique 8, il a été découvert en 1772, il appartient au groupe des chalcogènes (groupe de l'oxygène). L'oxygène est un élément non-métallique et il est paramagnétique.

1.1. Les données cristallographiques et structurales de $YFeO_3$:

L'oxyde pérovskite $YFeO_3$ est bien connu sous le nom d'orthoferrite, en raison de la structure orthorhombique qu'il possède, mais de nombreux chercheurs ont montré que cet oxyde adopte d'autres structures telles que la structure cubique de groupe spaciaie $Pm\bar{3}m$ (n°221), la structure hexagonale de groupe spaciaie $P63mmc$ (n°194) et la structure hexagonale de groupe spaciaie $P63cm$ (n°185). Derras et al. [22] se sont intéressés au $YFeO_3$ cubique et hexagonal, et ont trouvé que la phase cubique est plus importante que la phase hexagonale. L'argument évoqué dans leur étude est que la phase cubique présente un ordre magnétique plus intense et plus intéressant que celui dans la phase hexagonale. Un autre travail publié par Moreira et al. [23] montre également que le $YFeO_3$ est stable dans la structure cubique.

Les positions des atomes l'yttrium, le fer et l'oxygène dans la structure cubique de groupe spatiale $Pm\bar{3}m$ sont rapportées dans le **tableau 2**.

Quant à la maille conventionnelle correspondante, elle est représentée par la **figure 6**. Ainsi, on peut remarquer que les atomes d'yttrium occupent les sommets, le fer est au centre du cube et les atomes d'oxygène se trouvent au milieu de chaque face.

Les Atomes	Les positions
Y	(0, 0, 0)
Fe	(1/2, 1/2, 1/2)
O	(0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0)

Tab 2: Les positions atomiques de $YFeO_3$ dans sa structure cubique.

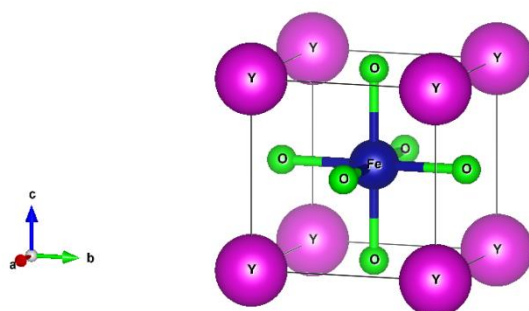


Figure 6 : La structure cristalline cubique de $YFeO_3$.

1.2. Les propriétés électroniques et magnétiques de $YFeO_3$:

Les études sur les propriétés électroniques et magnétiques de $YFeO_3$ sont utiles pour mener des recherches plus poussées sur l'amélioration des propriétés électriques et magnétiques de ce composé multiferroïque.

Dans le but de divulguer le comportement de $YFeO_3$, et d'étudier le caractère spintronique spécialement les propriétés magnétiques et les effet de spin, Derras et al. [22] ont étudié le $YFeO_3$ dans ses deux phases cubique et hexagonale et ont confirmé que l'interaction magnétique est dûe aux électrons des états d de l'atome de fer. Ils ont montré aussi que les moments magnétiques

correspondant aux différentes configurations dans la phase cubique sont largement supérieurs au moment magnétique du $YFeO_3$ dans la configuration ferromagnétique de sa phase hexagonale. Par conséquent, ils ont affirmé que la phase cubique est plus intéressante. De plus, ils ont trouvé que l'oxide $YFeO_3$ dans sa phase cubique est ferromagnétique puisque la valeur du moment magnétique dans cette configuration est la plus grande.

Par ailleurs, le composé $YFeO_3$ présente des caractéristiques et fonctionnalités de la ferroélectricité moléculaire à basse température (10-40K), de bonnes propriétés diélectriques et magnétiques [24-28], et il est devenu parmi les matériaux multiferroïques les plus étudiés [29-35].

1.3. Le dopage par substitution dans le composé $YFeO_3$:

Expérimentalement, il est difficile de préparer un composé $YFeO_3$ parfait à cause des problèmes d'introduction de phases secondaires et de transfert de charge (électron) entre Fe^{2+} et Fe^{3+} [36-38]. De plus, ses faibles caractéristiques magnétiques sont probablement ses principales limites [39]. Le moyen effectif et efficace [39-41] pour surmonter ces problèmes est le dopage. Dans certains travaux, on a substitué Y par des ions divalents et trivalents [42,43] et Fe par des ions trivalents ou des ions possédant une grande valence [38]. Notons que jusqu'à présent, la substitution de l'yttrium par d'autres éléments (spécialement des terres rares) se réalise dans le but d'améliorer les propriétés optiques [43], tandis que lors de la substitution du fer (notamment par Mn, Ni,...) on envisage la réduction des fuites et transfert des charges électroniques et l'amélioration des propriétés magnétiques.

De nombreuses études ont porté sur les propriétés électroniques et magnétiques des systèmes $R_xY_{1-x}FeO_3$. Dans leur papier, PSJ Bharadwaj *et al* stipule que le $YFeO_3$ subit une transition de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique pur lorsqu'il est dopé avec Sm en substitution des atomes de Y [30]. Dans le cas où on dope le $YFeO_3$ avec Nd ou Eu [32] dont les rayons sont plus grands que celui de Y, le paramètre de maille augmente, engendrant un accroissement de l'angle de la liaison Fe-O-Fe et un renforcement du super-échange entre Fe-O-Fe, et aussi une augmentation de la valeur du moment

magnétique. Si l'on dope $Bi_xY_{1-x}FeO_3$ par Bi [31], au dessous de $x=0.3$ c'est le paramètre de maille de $Bi_xY_{1-x}FeO_3$ qui est affecté et modifié sans pour autant avoir une transition de phase, lorsque la concentration du dopant est au dessus de 0.3 c'est le comportement magnétique et diélectrique qui change et le composé $Bi_xY_{1-x}FeO_3$ possède un ordre ferromagnétique. Un autre travail concernant le dopage de $YFeO_3$ [35] montre que $Bi_xY_{1-x}FeO_3$ est antiferromagnétique de type G et que la valeur du gap diminue de 0.41 e.V.

Par ailleurs, il n'ya pratiquement pas de travaux concernant le dopage de $YFeO_3$ par le dysprosium (Dy) ou par le cérium (Ce). Toutefois, à travers le peu d'articles qui traitent $Dy_xA_{1-x}BO_3$ et $Ce_xA_{1-x}BO_3$, on va montrer la contribution qu'apporte les cations Ce et Dy lors du dopage de quelques oxydes pérovskites avec ces deux éléments. Lors du dopage par Dy dans le composé $Dy_xBi_{1-x}FeO_3$, l'effet magnétoélectrique passe d'un second ordre, non linéaire (une organisation en spirale cycloïdale des moments magnétiques du Fe^{3+}) à un premier ordre, l'effet magnétoélectrique du $Dy_xBi_{1-x}FeO_3$ est linéaire et le composé devient alors un antiferromagnétique pur [44, 45]. Aussi, le dysprosium dont la susceptibilité magnétoélectrique est la plus élevée est également la seule terre rare qui permet d'observer un effet magnétoélectrique linéaire jusqu'à 77K. Un autre travail cible les combustibles à oxyde solide (SOFC) dans lequel on montre que le composé cubique $Dy_xSr_{1-x}TiO_3$ [46] a une conductivité de type mixte ionique et électronique pour une concentration $x \leq 0.03$ et purement ionique pour une concentration $x \geq 0.08$ et que pour une certaine concentration de Dy, le composé est très prometteur pour SOFC.

D'autres parts tous les travaux qui s'intéressent au cérium comme élément de dopage montrent que ce dernier améliore l'activité catalytique [47]. Dans le composé $Ce_xSr_{1-x}FeO_3$ on montre que la présence du Cérium favorise la réduction Fe^{4+} à Fe^{3+} et l'interaction Fe-Ce est la clé de la performance de $Ce_xSr_{1-x}FeO_3$ de l'activité électro-catalytique, aussi on affirme que la structure cubique est plus effective vu son grand degré de symétrie [48].

Par ailleurs, on montre aussi que $Ce_{0.01}Y_{0.99}BO_3$ (B = Al, Ga et Sc) peut être utilisé afin de développer des cellules solaires efficaces [49].

Dans le présent travail, l'oxyde pérovskite $YFeO_3$ est étudié afin d'examiner les propriétés structurales électroniques et magnétiques dans sa structure cubique en utilisant une approche prédictive. Il s'agit en premier lieu de reprendre les calculs de bases qui permettent de définir la structure la plus stable, tout en optimisant les données et paramètres de calcul. Ensuite, et pour bien comprendre le comportement de ce composé, ses propriétés électroniques sont investiguées, les propriétés magnétiques résultantes de l'interaction magnétique dans cet oxyde sont examinés avec soin et en détail dans le but de répandre une large compréhension de l'effet du spin à l'état fondamental. A cet effet quatre configurations magnétiques sont considérés : ferromagnétique, antiferromagnétique de type A, antiferromagnétique de type C et antiferromagnétique de type G. Dans la deuxième partie de ce travail, une investigation notifiante est entreprise, ainsi les composés $RE_xY_{1-x}FeO_3$ avec (RE= Dy, Ce) sont étudiés avec prudence.

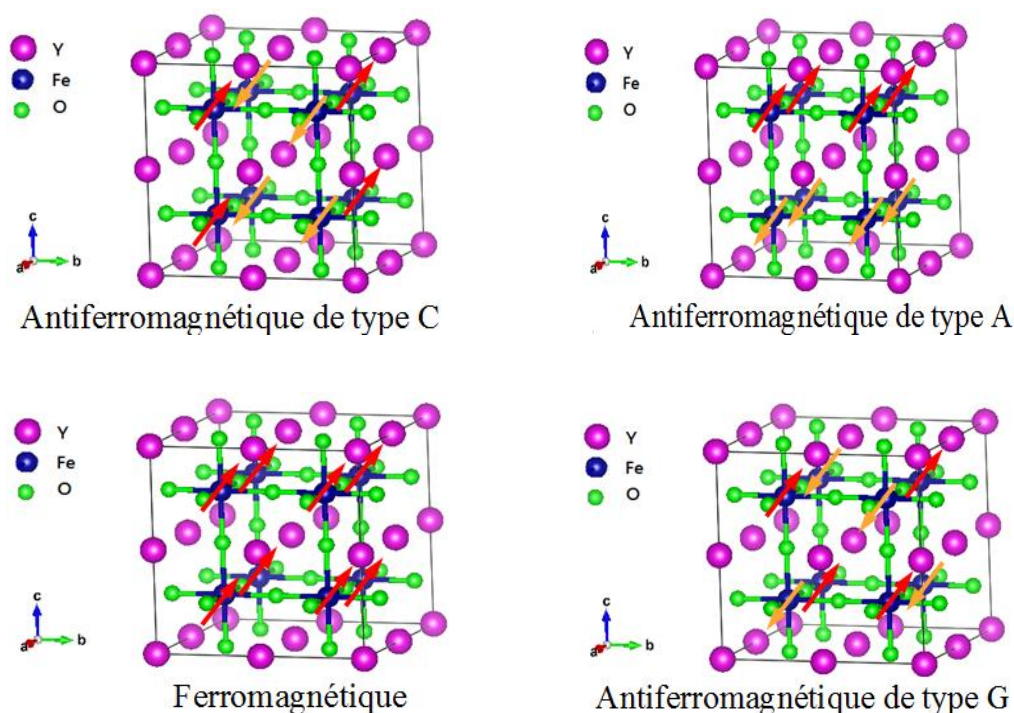


Figure 7 : Les différentes configurations magnétiques considérées.

2. La méthode de calcul :

Les calculs que entrepris dans ce travail sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*), en se servant du gradient généralisé (GGA) et de la méthode PAW-PBE (Projector Augmented Waves)-(Perdew-Burke-Ernzerh) implémenté dans le code de calcul VASP.

2.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT est le fruit d'un travail fait par Hohenberg et Kohn. C'est un outil théorique très puissant qui permet la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques par le biais d'une simulation. Parmi les méthodes de calcul, la DFT est une approche prédictive qui traite les systèmes complexes particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [50,51].

Comme nous l'avons précisé auparavant, la DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

1. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce théorème montre que si le nombre d'électron N d'un système est fixé ; toutes les propriétés de l'état fondamental de ce système sont une fonctionnelle unique de la densité électronique. Autrement dit, la connaissance du potentiel extérieur V_{ext} est suffisante pour accéder à l'énergie cinétique T , l'énergie totale E , l'énergie potentielle $V \dots$ du système considéré.

2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans ce théorème Hohenberg et Kohn démontre une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Ainsi, il stipule que la plus basse valeur de l'énergie de l'état fondamental correspond à la densité réelle de l'état fondamental [51].

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970)) et Robert Oppenheimer (1904- 1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c-à-d une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation s'appuie sur l'approximation adiabatique connue sous le nom « approximation adiabatique de BO» qui est justifiée par la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [52].

De la sorte, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes.

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Par conséquent, le mouvement de noyaux est négligeable et leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [53].

Le hamiltonien électronique \hat{H} peut ainsi être défini par la relation (3) :

$$\hat{H} = T_{el}(\vec{r}) + V_{noy-el}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{el-el}(\vec{r}, \vec{r}) \dots \dots \dots (3)$$

Cette approximation est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière.

2.3. Les équations de Kohn-Sham :

L'énergie de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} est déterminé par Kohn et Sham [54] sous la forme d'une fonctionnelle E dépendant seulement de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3 \vec{r} V_{ext} \rho(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots \dots (4)$$

où :

$T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant.

$\int d^3 \vec{r} V_{ext} \rho(\vec{r})$ traduit l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur.

$\int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ représente l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons.

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est le terme lié à l'échange, de corrélation et l'auto-interaction.

Tous les termes de l'énergie peuvent être déterminés hormis celui d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho]$. Afin d'évaluer ce terme on fait appel à diverses approximations entre autre la GGA.

2. 4. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour augmenter la précision des calculs de la DFT nous avons besoin d'utiliser des approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation ε_{xc} .

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est dépendante de la densité locale $\rho(r)$ et aussi du gradient de cette densité $|\nabla\rho(r)|$ en négligeant l'homogénéité de la densité du gaz d'électron.

L'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme (5) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] dr \dots\dots\dots(5)$$

2.5. Les pseudos potentiels :

Lorsqu'on étudie des systèmes lourds qui contiennent un grand nombre d'électrons à l'image des métaux de transitions, le coût du calcul numérique devient cher. Toutefois les électrons qui définissent les propriétés des matériaux sont les électrons de valences, ceux du cœur sont presque inertes aux changements environnementaux.

Une astuce très pratique pour alléger le calcul est de construire un pseudo-potential qui remplace le potentiel coulombien divergeant dans la région du cœur de l'atome par un potentiel ionique effectif. Dans la région de valence le pseudo-potential retrouve la forme du potential primitif. Les premières valeurs propres coïncident avec les états de valences qui seraient obtenus avec un calcul "tout électrons".

2.6. Le code de calcul utilisé VASP :

Le code de calcul utilisé VASP [55,56] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est utilisé dans le but d'effectuer des calculs de la DFT. L'une des caractéristiques de ce code est la réitération infinie est dans toutes les directions de la supercellule traduisant ainsi la haute symétrie du système. Par conséquent, ce code permet de résoudre le problème des effets de bords, ce qui lui permet d'être très adopté dans l'étude des solides.

Le calcul fonctionne d'une manière itérative et auto-cohérente, de la sorte que les données de sortie d'un pas $n-1$ seront réintroduites tant que données d'entrée du pas suivant n . Le calcul commence à partir d'un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 (Figure 8). La construction et la

résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations donnent une nouvelle densité ρ_1 . Les deux densités ρ_0 et ρ_1 sont mélangées et donne naissance à la densité ρ_2 qui va subir des tests de convergence. Quand la différence entre la densité d'entrée et de sortie vérifie le critère de convergence, l'état fondamental est atteint. Sinon ρ_2 est réintroduite comme densité d'entrée jusqu'à ce que le système satisfait et vérifie les tests de convergence.

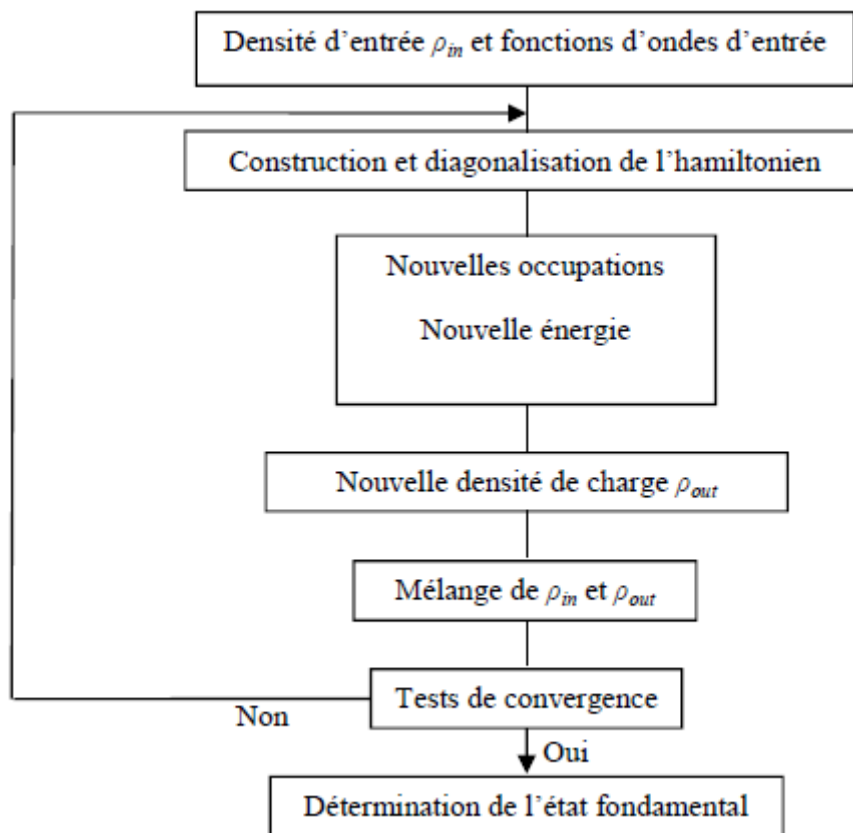


Figure 8 : Le cycle auto-cohérent de VASP.

3^{ème} chapitre

Résultats et discussions

Sommaire

1. Introduction.....	30
2. Etude du composé YFeO ₃ non dopé	30
2.1. La structure cristalline de YFeO ₃	30
2.2. Les tests de convergence	31
2.2. 1. La grille des K-points.....	31
2.2. 2. L'énergie de coupure.....	32
2.3. L'optimisation de la structure de YFeO ₃	32
2.4. Les propriétés magnétiques de YFeO ₃	34
2.5. Les propriétés électroniques de YFeO ₃	35
3. Etude du composé YFeO ₃ dopé	36
3.1. Le composé YFeO ₃ dopé par le cérium	37
3.1. 1. Les propriétés magnétiques de Ce _x Y _{1-x} FeO ₃	37
3.1. 2. Les propriétés électroniques de Ce _x Y _{1-x} FeO ₃	39
3.2. Etude du composé YFeO ₃ dopé par le Dysprosium.....	40
3.2. 1. Les propriétés magnétiques de Dy _x Y _{1-x} FeO ₃	40
3.2. 2. Les propriétés électroniques de Dy _x Y _{1-x} FeO ₃	41
Références	43
Conclusion générale	47
Résumé.....	48

1. Introduction :

Les calculs que nous avons mené sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le code VASP permet d'implémenter cette théorie en se servant de la méthode des pseudo-potentiels (chapitre 2).

Le composé YFeO_3 auquel nous nous intéressons contient l'atome de fer, ce qui justifie que ce matériau est magnétique. Pour cette raison, nous avons utilisé les pseudo-potentiels PAW qui sont performants pour les systèmes magnétiques. La configuration électronique considérée dans les pseudo-potentiels PAW du composé YFeO_3 est donnée dans le **tableau 3**. Les effets d'échange-corrélation ont été traités avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew et Wang (PW91) [57].

atomes	Configuration électronique
Y	$[\text{Kr}]4s^24p^64d^15s^2$
Fe	$[\text{Ar}] 3p^6 3d^74s^1$
O	$[\text{He}] 2s^22p^4$
Ce	$[\text{Xe}] 4f^15d^16s^2$
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 5d^0 6s^2$

Tab 3: La configuration électronique des atomes de YFeO_3 dans les pseudo-potentiels PAW.

2. Etude du composé YFeO_3 non dopé :

2. 1. La structure cristalline de YFeO_3 :

Le composé YFeO_3 est étudié dans sa structure cubique de groupe spacial $Pm\bar{3}m$. Afin de vérifier la stabilité du composé dans cette structure, nous avons calculé son énergie de formation E_f donnée par la formule suivante :

$$E_f(\text{YFeO}_3) = E_{\text{YFeO}_3} - E_Y - E_{Fe} - 3E_O \dots \dots \dots (6)$$

Le **tableau 4** regroupe les énergies de chaque atome, l'énergie totale du composé YFeO_3 dans la structure cubique ainsi que l'énergie de formation. Les résultats montrent que le YFeO_3 est stable énergétiquement dans la structure cubique considérée, puisque l'énergie de formation calculée est négative.

	Energie (eV)
Y	-6.4665
Fe	-8.454
O	-4.948
YFeO ₃	-78.9805

$$E_f(\text{YFeO}_3) = -8.191 \text{ eV}$$

Tab 4: Les énergies totales de YFeO₃, des atomes Y, Fe, O et l'énergie de formation de YFeO₃

2. 2. Les tests de convergence :

Les tests de convergence le nombre de points K et de l'énergie de coupure E_{cut} sont essentiel pour mener des calculs corrects.

2. 2.1. La grille de K-points :

La génération de la grille finie des points K a été faite avec la méthode de Monkhorst-Pack [58]. En utilisant les approximations GGA-PW91 et GGA-PBE on réalise la variation de l'énergie totale du YFeO₃ en fonction du nombre de points K. les résultats obtenus sont représentés sur la figure 9. On remarque que l'énergie du système commence à se stabiliser à partir de l'indice 2 qui correspond à une grille de K-points 5x5x5. Ceci qui explique qu'au delà de cette valeur, le calcul converge, ainsi nous prenons la valeur 7x7x7 pour la suite de calcul.

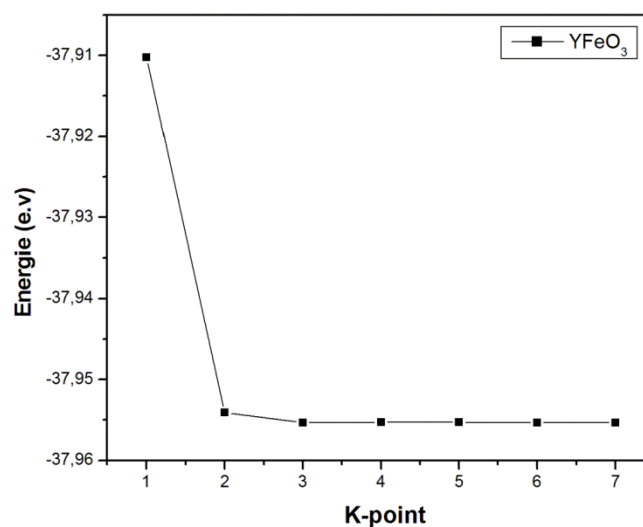


Figure 9 : La variation de l'énergie totale du YFeO₃ en fonction du nombre K-points

2. 2.2. L'énergie de coupure :

Comme pour la grille des K-points, l'énergie de coupure du composé YFeO₃ pour laquelle le calcul converge est recherchée à l'aide du test de convergence. La **figure 10** montre l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de la variation de l'énergie de coupure ENCUT. On remarque bien que pour de faibles valeurs des énergies de coupure, l'énergie du système varie fortement. En revanche, à partir de 480 eV, l'énergie du système commence à se stabiliser et le calcul à converger. Ainsi, pour ce qui suit, une énergie de coupure de 520 eV satisfait amplement la convergence de nos calculs.

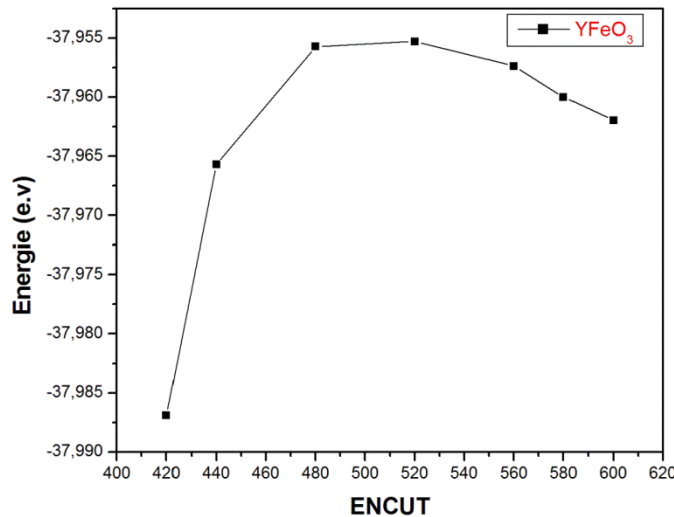


Figure 10 : La variation de l'énergie totale de YFeO₃ en fonction de l'énergie de coupure ENCUT

2. 3. L'optimisation de la structure de YFeO₃:

La détermination de la structure d'équilibre est une étape liminaire, très importante dans le calcul. Afin de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité l'énergie totale est calculée en variant le volume. La courbe obtenue ont été ajustée par l'équation d'état de Murnaghan [59] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B_0(B_0-1)} \right] \times \left[B_0' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \dots\dots\dots(7)$$

E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie de l'état fondamental et son volume à l'équilibre. B_0 et B_0' sont respectivement le module de compression sa dérivée première.

La **figure 11** montre la courbe de variation de l'énergie totale du composé $YFeO_3$ en fonction du volume. Les valeurs du paramètre de maille a et du modules de compression B_0 sont regroupées et comparées aux valeurs théoriques et expérimentales existantes dans la littérature dans le **tableau 5**. Signalons que les résultats que nous avons obtenu sont en très bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques [22,23,60,61].

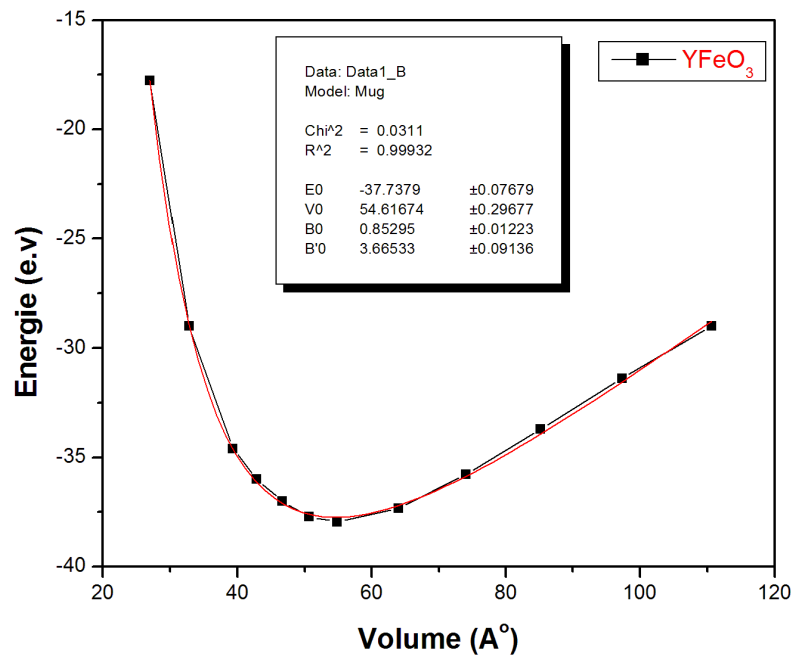


Figure 11 : La variation de l'énergie totale de $YFeO_3$ en fonction du volume.

	a (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)
Notre calcul	3.794	54.6171	136.472
Autres calcul	3.7365 ^a	52.1669 ^a	197 ^a
	3.8214 ^a	55.8042 ^a	322
	3.785 ^b	54.2247 ^b	-
exp	3.83 ^c	56.1818 ^c	-

Tab 5: Les paramètres structuraux de $YFeO_3$ à l'équilibre.

^a Ref. [22].

^b Ref. [23].

^c Ref. [60].

2. 4. Les propriétés magnétiques de YFeO_3 :

Pour situer l'ordre magnétique du composé YFeO_3 , nous avons calculé les énergies totales du composé dans les quatre états considérés, à savoir : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique de type A (AFM-A), antiferromagnétique de type C (AFM-C) et antiferromagnétique de type G (AFM-G). Rappelons que la définition de chaque état repose sur l'orientation et l'arrangement des spins des atomes magnétique (chapitre 2). Le **tableau 6** regroupe les résultats obtenus.

	Etat magnétique	Energie du système (eV)
YFeO_3	FM	-37.955
	AFM-A	-38.067
	AFM-C	-38.166
	AFM-G	-38.253

Tab 6: Les énergies totales de YFeO_3 dans les quatre états : FM, AFM-A, AFM-C et AFM-G.

L'énergie totale de l'ordre AFM-G est inférieure aux énergies des autres ordres. Ce qui indique que l'ordre AFM-G est le plus favorisé pour YFeO_3 , ce résultat s'avère en accord avec les résultats expérimentaux [60]. Nos calculs montrent que l'origine de cet état magnétique est due aux atomes de fer. Cette interprétation est confirmée par les valeurs des moments magnétiques partiels qui sont attribués complètement aux cations Fe. Les états Y-4p et les états O-2s respectivement sont presque insensible au magnétisme. Le moment magnétique de l'atome de fer dans l'état AFM-G est $M_{Fe}^{total} = 4.231 \mu_B$, cette valeur est très comparable à la valeur $4.149 \mu_B$ obtenue par Derras et al [22].

Le **tableau 7** regroupe les valeurs des moments magnétiques atomique et total de Fe et ceux de Y et de O dans l'état AFM-G.

	$M^{\text{états } s}$ (μ_B)	$M^{\text{états } p}$ (μ_B)	$M^{\text{états } d}$ (μ_B)	$M^{\text{total}}_{/cell}$ (μ_B)
YFeO ₃	0.001	-0.002	0	-0.001
Y	0	0	0	0
Fe	+0.012 -0.012	+0.011 -0.011	+4.207 -4.207	+4.231 -4.231
O	0	0	0	0

Tab 7: Les moments magnétiques de chaque atome dans YFeO₃

2. 5. Les propriétés électroniques de YFeO₃ :

La méthode la plus importante d'étudier la structure de bandes du composé YFeO₃ est de présenter sa densité d'états en fonction de l'énergie. La **figure12** montre la densité d'états du spin majoritaire et minoritaire du composé YFeO₃ dans son état antiferromagnétique de type G.

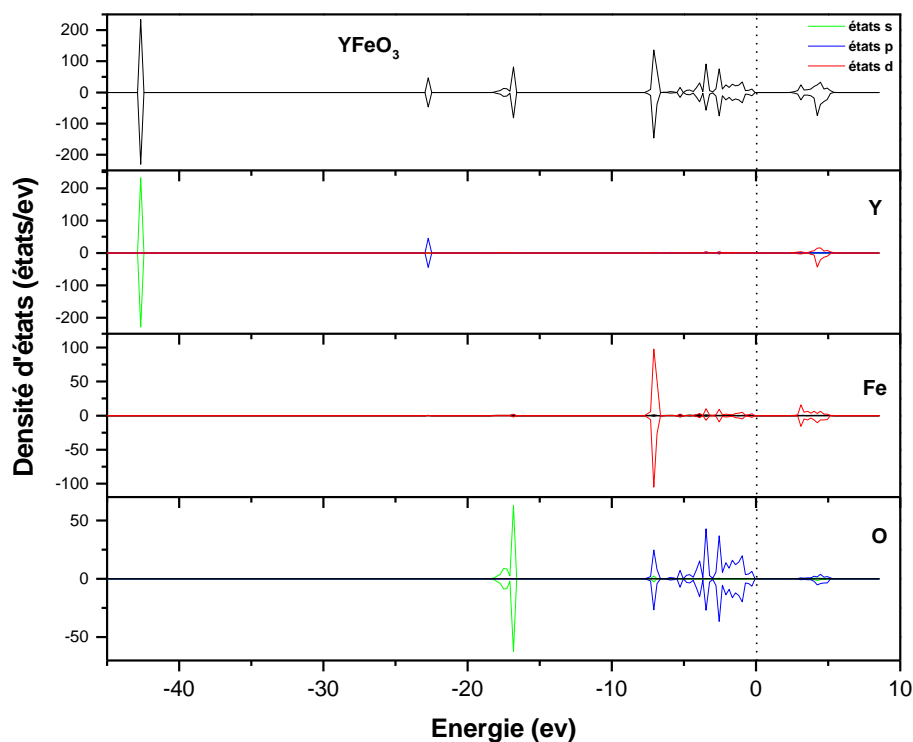


Figure 12 : Les densités d'états partielles et totale de YFeO₃

La densité d'états s'étend de -43 eV à 5eV. La bande de valence se situe de -24 eV à 0 eV tandis que la bande de conduction se situe de 2.6 eV à 6 eV. Le niveau de Fermi est représenté par une ligne verticale discontinue à 0 eV.

La densité d'états totale de spins majoritaire et minoritaire est nettement symétrique, ce qui confirme l'ordre AFM de YFeO₃.

Les plus basses bandes de -43 à -15 eV sont occupées par les états Y-4s, Y-5s, Y-4p et les états O-2s.

Le haut de la bande de valence de -8 eV à 0 eV est dominé par les états O-2p et les états Fe-3d. De plus, une forte hybridation entre ces deux états est localisée de -7.53 eV à -6.65 eV, indiquant une liaison covalente entre l'atome du fer et l'atome de l'oxygène.

De -5 eV à 0 eV le caractère électronique des électrons O-2p domine principalement, en raison de l'interaction O-O.

Par ailleurs la bande de conduction inoccupée de 0.5 eV à 6 eV se compose des états Y-4d, des états Fe-3d et quelques traces des états O-2p.

La bande interdite est formée entre la fin de la bande de valence occupée particulièrement par O-2p et le début de la bande de conduction occupée par Fe-3d. L'énergie de la bande interdite est appelée communément « le gap ». Le composé YFeO₃ présente un caractère semi-conducteur avec un gap de 2.36 eV.

3. Etude du composé YFeO₃ dopé:

Dans cette partie le YFeO₃ est dopé avec une terre rare (RE) en position substitutionnelle avec RE est le cérium (Ce), ou le dysprosium (Dy). La concentration réalisée pour chaque substitution est 25%. Ainsi les composés étudiés sont Ce_{0.25}Y_{0.75}FeO₃ et Dy_{0.25}Y_{0.75}FeO₃. La **figure 13** montre les sites de substitution de Y par Ce et ou Dy.

Pour réaliser le pourcentage de substitution de RE, nous avons construit une supercellule formée par : 32 atomes de Y, 32 atomes de Fe et 96 atomes de O. Pour une concentration de 25%, on remplacera huit atomes de Y par huit atomes de RE.

La relaxation de la structure est faite en minimisant les forces de Hellmann-Feynman [61]. Ainsi, les forces agissant sur les atomes sont inférieures à 0.05eV/Å.

L'analyse des résultats structuraux nous a permis de s'assurer que la substitution de Y par Ce ou par Dy ne va influencer sur les paramètres structuraux, nous avons trouvé que la maille ne subit pas de distorsion et que le paramètre de maille n'est presque pas modifié. Ceci s'explique par le fait que les rayons atomiques des trois atomes Y, Ce et Dy sont très peu différents ($R_Y=1.80 \text{ \AA}$, $R_{Ce}=1.85 \text{ \AA}$, $R_{Dy}=1.77 \text{ \AA}$).

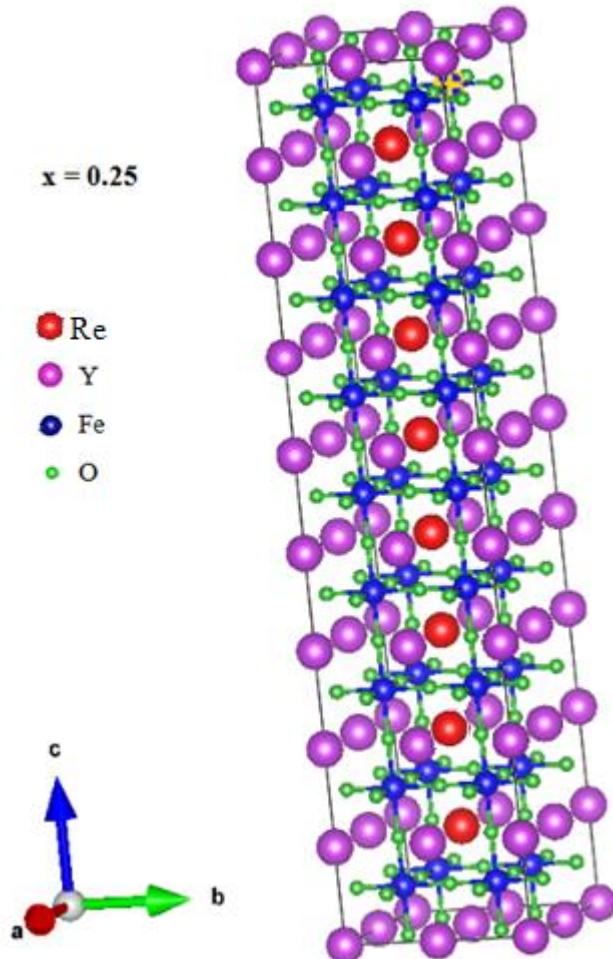


Figure 13 : Les sites de substitution de RE (RE = Ce, Dy) dans $Re_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$.

3. 1. Le composé $YFeO_3$ dopé par le cérium :

3. 1.1. Les propriétés magnétiques de $Ce_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$:

Afin de définir l'ordre magnétique régnant, nous avons calculé l'énergie totale du système $Ce_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$ dans chacune des phases (FM, AFM-A, AFM-C et AFM-G).

Le **tableau 8** illustre les résultats obtenus.

L'énergie totale de l'ordre ferromagnétique s'avère la plus basse. Par conséquent, le composé YFeO_3 passe d'un ordre AFM-G (**tableau 6**) à un ordre purement FM lorsque le cérium substitue l'yttrium.

	ordre magnétique	Energie totale (eV)
$\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$	FM	-40.569
	AFM-A	-40.320
	AFM-C	-40.048
	AFM-G	-40.488

Tab 8: Les énergies totales des quatre ordres magnétiques de $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

Pour bien étudier les propriétés magnétiques et définir l'origine de l'ordre ferromagnétisme, une analyse des moments magnétiques atomiques s'impose. Ainsi, les moments magnétiques M des différents atomes Y, Fe, O, et Ce sont calculés. Nous avons constaté que l'yttrium n'apporte aucune contribution dans le magnétisme du composé car son moment magnétique calculé dans le $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ est nul. Le **tableau 9** regroupe les valeurs obtenues des moments magnétiques total $M^{total}_{/cell}$, de l'atome d'Oxygène M^O , de l'atome de fer M^{Fe} et de l'atome de cérium M^{Ce} pour $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ dans l'ordre FM.

	$M^{états s}$ (μ_B)	$M^{états p}$ (μ_B)	$M^{états d}$ (μ_B)	$M^{états f}$ (μ_B)	$M^{total}_{/cell}$ (μ_B)
$\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$	0.025	0.097	2.76	-0.11	2.773
Y	0	0	0	0	0
Fe	0.020	0.026	2.762	0	2.808
O	0.005	0.062	0	0	0.067
Ce	0.0005	0.009	-0.002	-0.11	-0.102

Tab 9: Les différents moments magnétiques dans $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ à l'état FM.

La valeur du moment magnétique total pour $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ est $2.773 \mu_B$. L'origine de ce moment magnétique est essentiellement l'atome de fer, et plus précisément les états Fe-3d qui possèdent un moment de $2.752 \mu_B$. Une petite contribution non négligeable vient notamment de l'atome de cérium dominé par les états 5d et 4f.

3. 1.2. Les propriétés électroniques de $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$:

Le calcul de la densité d'états électronique permet d'étudier les propriétés électroniques du composé dopé $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$. La **figure 14** montre la densité d'états du composé $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ dans son état ferromagnétique.

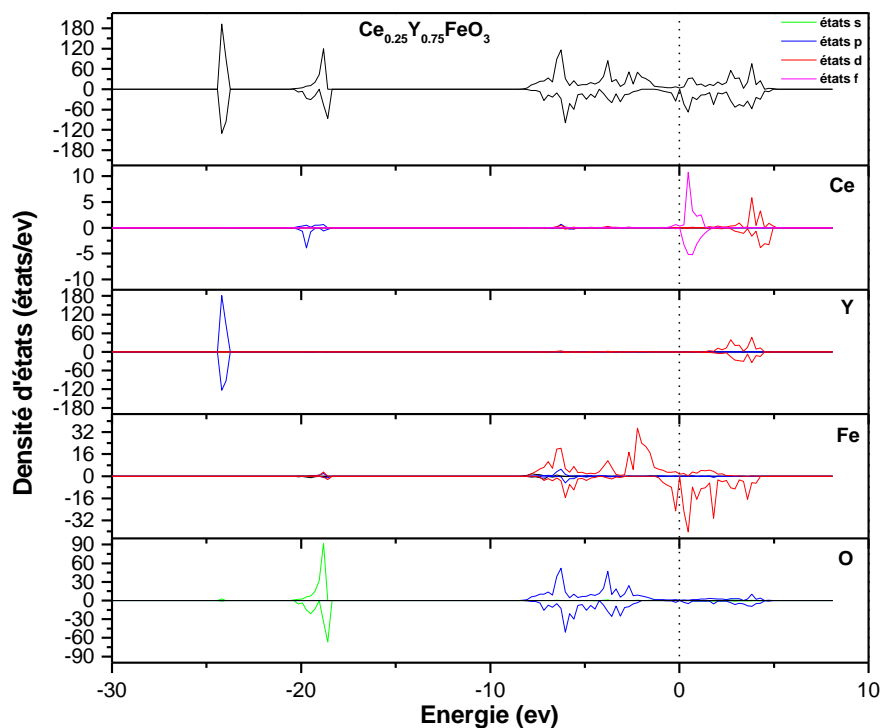


Figure 14 : Les densités d'états partielles et totale de $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

La densité d'états s'étend de -24.5 eV à 5 eV. La bande de valence se situe de -24.5 eV à 0 eV tandis que la bande de conduction se situe de 0 eV à 5 eV. Le niveau de Fermi est représenté par une ligne verticale discontinue à 0 eV.

La densité d'états totale des spins majoritaire et minoritaire est antisymétrique, ce qui confirme l'ordre ferromagnétique de $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

Les plus basses bandes de -24.5 à -18.5 eV sont occupées par les états Y-4p et les états O-2s.

Le haut de la bande de valence de -8 eV à 0 eV est dominé par les états O-2p et les états Fe-3d. De plus, trois hybridations entre ces deux états sont localisées à exactement -6.3 eV, -3.7 eV et -2.7, indiquant une liaison covalente entre l'atome de fer et l'atome de l'oxygène.

Au niveau de Fermi le $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ est polarisé ce qui confirme l'ordre FM du composé étudié. On observe aussi la chute de la densité d'états des spins minoritaires d'où un caractère semi-conducteur alors que les spins majoritaires présentent une valeur de densité non nulle, ce qui confère à ces états un caractère métallique. Finalement, le $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ est un semi-métal.

Par ailleurs la bande de conduction inoccupée de 0 eV à 5 eV se compose des états Y-4d, des états Fe-3d et quelques traces des états Ce-4f.

3. 2. Le composé YFeO_3 dopé par le dysprosium :

3. 2.1. Les propriétés magnétiques de $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$:

Dans le but de définir l'ordre magnétique dominant dans le composé $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$, l'énergie totale du système $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ est calculée dans chacune des phases (FM, AFM-A, AFM-C et AFM-G). Le **tableau 10** illustre les résultats obtenus.

L'énergie totale de l'ordre antiferromagnétique de type A est la plus basse. Par conséquent, on peut conclure que lorsque le dysprosium substitue l'yttrium, le composé résultant est de type antiferromagnétique A, alors que le composé pur YFeO_3 était d'ordre AFM-G (**tableau 6**).

	Etat magnétique	Energie du système (eV)
$\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$	FM	-40.848
	AFM- A	-40.992
	AFM- C	-40.674
	AFM- G	-40.903

Tab 10: Les énergies totales des quatre ordres magnétiques de $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

Nous avons ensuite procédé au calcul des moments magnétiques M des différents atomes Y, Fe, O et Dy. Le **tableau 11** rassemble les valeurs obtenues du moment magnétique total $M^{total}/cell$, de l'atome d'Oxygène M^O , de l'atome de fer M^{Fe} et de l'atome de dysprosium M^{Dy} pour $Dy_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$ dans l'ordre AFM-A.

La valeur du moment magnétique total résultante de $Dy_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$ est nulle. Ce résultat confirme l'ordre antiferromagnétique du composé considéré. Par ailleurs, les moments magnétiques de spin majoritaire et minoritaire ne sont pas nuls, mais valent $\pm 2.860 \mu_B$. L'origine de cette magnétisation est l'atome de fer, qui lui seul possède une valeur de ± 2.673 due essentiellement aux états Fe-3d. L'atome de dysprosium quant à lui apporte une toute petite contribution dont les états 4f en sont responsables.

	$M^{états s}$ (μ_B)	$M^{états p}$ (μ_B)	$M^{états d}$ (μ_B)	$M^{états f}$ (μ_B)	$M^{total}/cell$ (μ_B)
$Dy_{0.125}Y_{0.875}FeO_3$	+0.026 -0.026	+0.092 -0.086	+2.644 -2.624	+0.098 -0.125	+2.860 -2.861
Y	0	0	0	0	0
Fe	+0.025 -0.025	+0.024 -0.024	+2.624 -2.624	0	+2.673 -2.673
O	+0.001 -0.001	+0.064 -0.062	0	0	+0.065 -0.063
Dy	0	+0.004	+0.02	+0.098 -0.125	+0.122 -0.125

Tab 11: Les différents moments magnétiques de $Dy_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$.

3. 2.2. Les propriétés électroniques de $Dy_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$:

La **figure 15** montre la densité d'états du composé $Dy_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$ dans son ordre AFM-A.

La densité d'états s'étend de -56 eV à 4eV. La bande de valence se situe de -56 eV à 0 eV tandis que la bande de conduction se situe de 0 eV à 4 eV. Le niveau de Fermi est représenté par une ligne verticale discontinue à 0 eV.

La densité d'états totale est clairement symétrique, ce qui confirme l'ordre antiferromagnétique de $Dy_{0.25}Y_{0.75}FeO_3$.

Les plus basses bandes de -56 à -43 eV sont occupées par les états Y-4s, Y-5s et les états Fe-3p.

Le haut de la bande de valence de -8 eV à 0 eV est occupé par les états O-2p, Fe-3d et les états Dy-4f.

Notons qu'à l'échelle locale entre -1 eV et 1eV la densité d'états est polarisée à cause de la présence des états Dy-4f, pourtant globalement la densité d'états va se compenser pour satisfaire l'ordre AFM-A.

Le niveau de Fermi est dominé par les états Fe-3d qui procure au composé un caractère métallique. La bande de conduction inoccupée de 0 eV à 4 eV est constituée principalement des états Y-4d et des états Fe-3d.

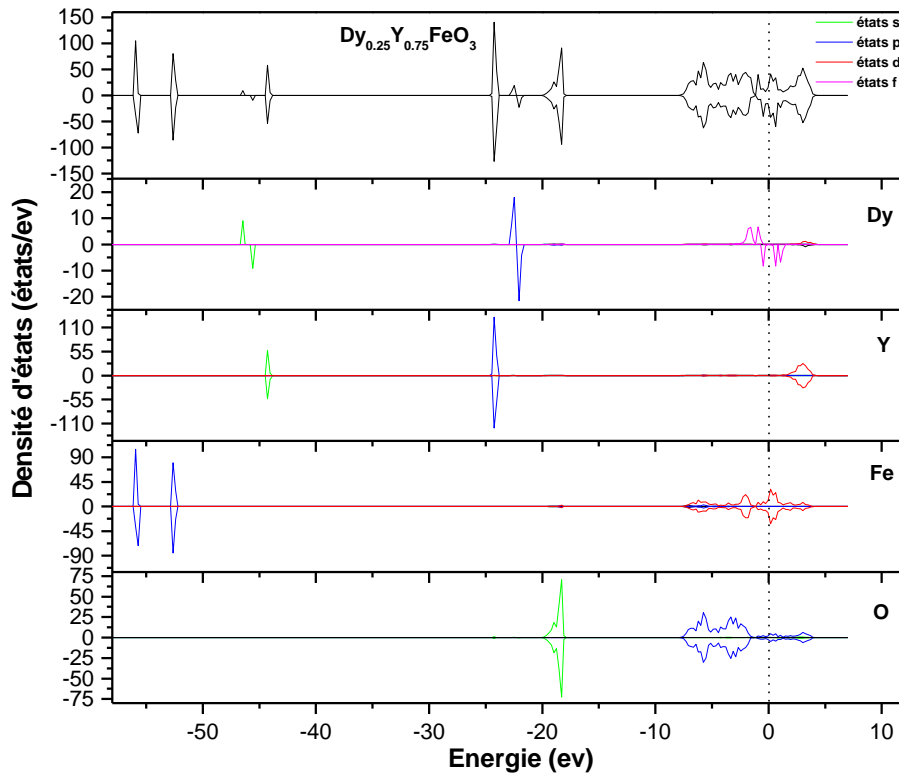


Figure 15 : Les densités d'états partielles et totale de $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

Références :

- [1] R. H. Mitchell, Almaz Press Inc., Ontario, Canada, **2002**.
- [2] J. Haines, J. Rouquette, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, F. Gorelli, *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, 519-523. **2003**
- [3] V.M. Goldschmidt « Geochemische Verteilungs gesetze der Element VII, VIII » **1927-1928**.
- [4] B.J. Kennedy, C.J. Howard, and B.C. Chakoumakos, *J. Phys.: Cond. Matter* 11, 1479, **1999**.
- [5] L. Pauling, New-York: Cornell University Press. 267, **1967**.
- [6] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 54, 337-344, **1989**.
- [7] P. M. Woodward, *Acta Cryst. B* 53, 32-43, **1997**.
- [8] G.L.Song, J.Su, G.J.Ma, T.X.Wang, H.G.Yang, F.G.Chang, *Mater. Sci. Semicond. Process.*27, 899–908, **2014**.
- [9] G. Dhir, P.Uniyal, N.K.Verma, *Mater.Sci.Semicond.Process.*27, p.611–618. **2014**.
- [10] S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Materials* 6, 13, **2007**.
- [11] J. Kreisel, B. Noheda, and B. Dkhil, *Phase Transitions* 82, p.633-661, **2009**.
- [12] V. K. Wadhawan, Gordon and Breach, Amsterdam, **2000**.
- [13] H. Shen, J.Y. Xu, A.H. Wu, J.T. Zhao, M.L. Shi, *Mater. Sci. Eng. B* 157, 77–80, **2009**.
- [14] Y.S. Didosyan, H. Hauser, G.A. Reider, W. Toriser, *J. Appl.Phys.* 95, 7339–7341, **2004**.
- [15] S. Cao, H. Zhao, B. Kang, J. Zhang, W. Ren, *Sci. Rep.* 4, 5960. **2014**.
- [16] F. Pomiro, R.D. Sánchez, G. Cuello, A. Maignan, C. Martin, R.E. Carbonio, *Phys. Rev. B* 94, 134402, **2016**.
- [17] C.C. Chen, L.R. Wang, C.H. Lu, Z.Z. Xu, *Mater. Sci.Semicond. Process.* 14, 253–256, **2011**.
- [18] Zhao-Qi Wang, Yang-Shun Lan, Zhao-Yi Zeng, Xiang-Rong Chen, Qi-Feng Chen. *Journal of Solid State Communications* 288, 10-17, **2019**.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.11.004>

- [19] R. Saha, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, *Mater. Horiz.* 1, 20–31, **2014**.
- [20] C. Ederer, C.J. Fennie, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 434219, **2008**.
- [21] Dho, J.; Blamire, M. *Journal of Appl. Phys. Lett.* 87, 2504, **2005**.
- [22] M. Derras, N. Hamdad, *Results Phys.* 3, 61–69, **2013**.
- [23] Moreira Roberto L, Dias Anderson. *Journal of Physics and Chemistry of solids.* 68, issue 8, 1617-1622, **2007**.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.050>
- [24] Lefevre C., Roulland F., Thomasson A., Meny C., Porcher F., Andre G., Viart N. *Journal of Phys. Chem. C.* 117, 14832-39, **2013**.
- [25] Cherry, M., Islam, M.S., Catlow, C.R.A. *Journal. Solid State Chem.*, 118, 125–132, **1995**.
- [26] Minh, N.Q. *Ceramic fuel cells.* *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 563–588, **1993**.
- [27] Stoeffler D., Chaker Z., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2017**.
<http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.129>.
- [28] E. Traversa, P. Nunziante, L. Sangaletti, B. Allieri, L. E. Depero, H. Aono, Y. Sadaoka. *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 1087–1092, **2000**.
- [29] Meng Wang, Ting Wang, *Materials*, 12, 2423, **2019**.
- [30] PSJ Bharadwaj *et al*, *Journal of Physics: Condensed Matter.* 32, 035810, **2020**.
- [31] Omar Rosales-González, Félix Sánchez-De Jesús, Fernando Pedro-García, Claudia Alicia Cortés-Escobedo , Màrius Ramírez-Cardona, Ana María Bolarín-Miró, *Materials* 12, 2054, **2019**.
- [32] Lingxian Ji , Guojian Jiang, Dandan Wu and Jianbin Chen, *Journal of Materials Research Express* 7, 066103, **2020**.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9c5f>
- [33] G. Padmasree, S. Shravan Kumar Reddy, J. Ramesh, P. Yadagiri Reddy and Ch Gopal Reddy, *Mater. Res. Express* 7, 116103, **2020**.

- [34] Tien A. Nguyen, V. Pham, Diem H. Chau, V.O. Mittova, I. Ya. Mittova, E.I. Kopeychenko, Linh T. Tr. Nguyen, Vuong X. Bui, Anh T.P. Nguyen, *Journal of Molecular Structure* 1215, 128293, **2020**.
- [35] E. Martinez-Aguilar, H. Hmok, J. Ribas-Ariño Jesús, M. S. Beltrones, R. Lozada-Morales. *International Journal of Quantum Chem.* e26551, **2020**.
<https://doi.org/10.1002/qua.26551>
- [36] S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G. F. Goya, W. L. M. Filho, T. S. Berquo, *Journal of Chem. Mater.*, 16, 1906–1913, **2004**.
- [37] N. O. Khalifa, H. M. Widatallah, A. M. Gismelseed, F. N. Al-Mabsali, R. G. S. Sofin · M. Pekala. *Journal of Hyperfine Interact* 237, 46, **2016**.
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1287-4>
- [38] Shang, M.; Wang, C.; Chen, Y.; Sun, F.; Yuan, H. *Mater. Lett.*, 175, 23–26, **2016**.
- [39] Akbashev, A. Semisalova, A.; Perov, N.; Kaul, A. *Appl. Phys. Lett.*, 99, 122502, **2011**.
- [40] Hemberger, J.; Schrettle, F.; Pimenov, A.; Lunkenheimer, P.; Ivanov, V.Y.; Mukhin, A.A.; Balbashov, A.M.; Loidl, A. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 75, 5118, **2007**.
- [41] Zhang, W.; Fang, C.; Yin, W.; Zeng, Y. *Mater. Chem. Phys.* 137, 877–883, **2013**.
- [42] Van Tac, D.; Mittova, V.; Mittova, I.Y. *Journal of Inorg. Mater.* 47, 521–526, **2011**.
- [43] Yuan, X.; Sun, Y.; Xu, M. *J. Solid State Chem.*, 196, 362–366, **2012**.
- [44] Khalifa, N.O.,Widatallah, H.M., Gismelseed, A.M. *Journal of. Hyperfine Interact.*, 237, 1–11, **2016**.
- [44] A.M. Kadomtseva, A.K. Zvezdin, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, G.P. Vorob'ev, *JETP Letters*, **79** N°11, 57, **2004**.
- [45]Z.V. Gabbasova, M.D. Kuz'min, A.K. Zvezdin, I.S. Dubenko, V.A. Murashov, D.N. Rakov, *Physics Letters A*, **158**, 491, **1991**.
- [46]S. Singh, P. Singh, M. Viviani, S. Presto. *Journal of Hydrogen Energy*, **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.160>

- [47] C. Zhang, Y. Wang, D. Chen, Y. Wu, G. Cui, Y. Yang, Y. Wang, Y. Chen. *Applied Surface Science* 542, 148706, **2021**.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148706>
- [48] F. Deganello L.F. Liotta S.G. Leonardi G. Neri, *journal of the international society of electrochemistry. Electrochimica Acta.* **2015**.
<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.101>
- [49] A. Watras, R. Pazik, P.J. Deren. *Journal of Luminescence* 133, 35–38, **2013**. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.031>.
- [50] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross , Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [51] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of atoms and molecules.* Oxford University Press, **1989**.
- [52] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71, 12531266, **1999**.
- [53] Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry 2*, Wiley, **2007**.
- [54] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133, **1965**.
- [55] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, *J. Colloid Interf. Sci.* 184, 680-692, **1996**.
- [56] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6, 15-50, **1996**.
- [57] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45, 13244, **1992**.
- [58] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B* 13, 5188, **1976**.
- [59] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390, **1944**.
- [60] Ray Nirat, Waghmare Umesh V. *Phys Rev. B* 77, 134112, **2007**.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.134112>
- [61] R.P. Feynman, *Forces in Molecules*, *Phys. Rev.* 56, 340, **1939**.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le présent mémoire, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des pseudo-potentiels implémentée dans le code VASP pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pérovskites multiferroïque YFeO_3 , $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ et $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

Nous nous sommes focalisés dans la première partie sur le composé pur YFeO_3 . Nous avons commencé par déterminer les paramètres de convergence (K-points, ENCUT) afin de minimiser le temps de calcul. Nous avons ensuite étudié ses propriétés structurales, magnétiques et électroniques dans la structure cubique. Les résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et par d'autres calculs théoriques. Les calculs des propriétés magnétiques ont porté sur quatre ordres : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique de type A (AFM-A), antiferromagnétique de type C (AFM-C), antiferromagnétique de type G (AFM-G). les calculs ont exhibé que le YFeO_3 adopte un ordre AFM-G. l'étude des propriétés électroniques du composé considéré montre que un caractère semi-conducteur avec la présence d'un gap électronique de 2.36 eV.

La seconde partie est consacré à l'étude du composé pérovskite dopé par des terres rares, en l'occurrence le cérium et le dysprosium.

Nous avons réalisé une concentration de 25%, ainsi les composés étudiés sont, $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ et $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$. Les propriétés structurales affirment qu'aucune distorsion n'est constatée. Par ailleurs, l'analyse des propriétés magnétiques révèlent un ordre FM pour $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ et un ordre AFM-A de $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

Les propriétés électroniques sont abordées via l'étude de la densité d'états électronique une analyse minutieuse de cette dernière divulgue un caractère semi-métallique de $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ et un caractère métallique $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

Résumé : Dans ce travail, on mets en évidence l'un des matériaux fonctionnels de structure pérovskite. Il s'agit du YFeO_3 qui est très prometteur du point de vue magnétoélectrique. Une simulation ab initio est engagée afin d'examiner les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé pur. Le dopage avec les terres rares (Re) est réalisé avec une concentration de 25%. L'influence du dopage sur les propriétés électroniques et magnétiques de $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ et $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ est étudiée avec prudence.

Mots clés : matériau fonctionnel, pérovskite, DFT, YFeO_3 .

Abstract : In this work, we highlight one of functional materials of perovskite structure. The YFeO_3 which is very promising from the standpoint of magnetoelectric. An ab initio simulation is used in order to examine the structural, magnetic and electronic properties of the pure compound. Doping with rare earths (Re) is carried out with a concentration of 25%. The influence of doping on the electronic and magnetic properties of $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ et $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ is carefully studied.

Keywords : functionals materials, perovskite, DFT, YFeO_3 .

ملخص:

في هذا العمل نسلط الضوء على أحد المواد الوظيفية ذو بنية perovskite حيث يعتبر المركب YFeO_3 واعد جداً في المجال الكهرومغناطيسي. باستخدام محاكاة ab initio يتم فحص الخصائص التركيبية، المغناطيسية والإلكترونية للمركب النقي. بعد ذلك نقوم باستبدال الدرة Y بالأترربة النادرة (Re) بتركيز 25%. تمت بعناية دراسة تأثير (Re) على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لـ $\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$ و $\text{Dy}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{FeO}_3$.

الكلمات المفتاحية: المواد الوظيفية - DFT - perovskite- YFeO_3 .