



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

Par :

M^{elle} OUGGAD WAFAE

Sur le thème

Prédiction par des calculs ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'orthoferrite $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$.

Soutenu publiquement le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Melle BOUTASTA Amel	M.C.B	Université de Tlemcen	Président(e)
Mr ZENASNI Hosine	M.C.B	Centre universitaire de Maghnia	Examineur
Mme SARI Aouatef	M.C.B	Centre universitaire de Maghnia	Encadrante

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents AMINA et MOHAMMED.

A mes chers frères RIDA et FAYSA.

A ma chère sœur MERWA.

*A toutes mes chères amies et tous les étudiants de
ma promotion.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu de m'avoir donné la volonté et le courage et la santé pour réaliser ce travail.

Ce mémoire a été effectué au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) affiliée à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à exprimer au fond du cœur mes sincères remerciements à Mme SARI Aouatef Maître de conférence classe B au Centre Universitaire de Maghnia – Tlemcen, de m'avoir encadrée et proposée un agréable et intéressant sujet et aussi pour ses précieux conseils et son soutien.

Je tiens également à remercier énormément Mr ZENASNI Hosine Maître de conférence classe B au Centre Universitaire de Maghnia – Tlemcen et Melle BOUTASTA Amel Maître de conférence classe B à l'Université de Tlemcen, d'avoir acceptés de présider le jury et d'examiner mon travail.

Un grand merci à mes collègues pour les moments agréable et inoubliable passés ensemble et aussi à mes chers enseignants qu'ils m'ont enseigné durant les cinq dernières années.

Enfin je tiens à remercier ma famille et surtout mes parents et mes frères et ma sœur pour leurs soutiens et encouragement et à tous mes amis (es).

Tables des matières

Introduction générale	6
1^{er} chapitre : Généralités sur les pérovskites.....	9
1. Introduction	11
2. La structure pérovskite	11
2.1. Description générale de la structure pérovskite	11
2.2. La structure pérovskite idéale	12
2.3. Critères de stabilité de la structure pérovskites	13
a) Le facteur de Goldschmidt	13
b) L'ionicté des liaisons : anions – cations.....	15
c) Rapport de V_A/V_B	15
d) Coordination en fonction du rayon ionique	15
3. Autres types des pérovskites	15
3.1. Pérovskite tétragonale	16
3.2. Pérovskite rhomboédrique	16
3.3. Pérovskite orthorhombique	16
3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique.....	16
4. Le magnétisme.....	16
a) Le ferromagnétisme	17
b) L'antiferromagnétisme.....	17
c) Le ferrimagnétisme	18
5. Les matériaux multiferroïques... ..	18
5.1 Le multiferroïsme	18
5.2 L'effet magnéto-électrique (Couplage magnétoélectrique).....	19
5.3 Pérovskites multiferroïque.....	20
5.4 Applications des matériaux multiferroïques	21
5.5 Les orthoferrites des terres rares ($RFeO_3$)	21
6. Les propriétés et les applications des pérovskites	22
7. Le composé étudié	23
7.1 Le composé pure $SmFeO_3$	23
7.2 Le dopage de $SmFeO_3$ par le hafnium.....	24
7.3 Thématique.....	25
Références.....	26

Tables des matières

2^{ème} chapitre : Méthode de calcul.....	28
1. La méthode de calcul	30
1.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	30
1.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	30
1.3. Equation de Schrödinger	31
1.4. Approximation de Born-Oppenheimer	31
1.5. Les équations de Kohn et Sham	32
1.6. Approximation de densité locale (LDA)	33
1.7. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
1.8. Les pseudo-potentiels	34
1.9. Le code de calcul utilisé VASP	34
Références.....	35
3^{ème} chapitre : Résultats et discussions.....	36
1. Introduction	38
2. Détails de calcul.....	38
3. Stabilité du composé SmFeO_3	38
4. Etude du composé SmFeO_3 pure	39
4.1. Propriétés structurales de SmFeO_3	39
4.1.1. Les tests de convergence	39
a. Grille des points spéciaux k-points.....	39
b. Energie du coupure E_{cut}	40
4.1.2 L'optimisation de la structure de SmFeO_3	41
4.2. Propriétés magnétiques de SmFeO_3	42
4.3. Propriétés électroniques de SmFeO_3	44
5. Etude du composé SmFeO_3 pure	45
5.2. Propriétés magnétiques de SmFeO_3	45
5.3. Propriétés électroniques de SmFeO_3	47
Conclusion	48
Références.....	49
Conclusion générale.....	51
Résumé.....	52

Introduction générale

Introduction générale :

La physique de matière condensée étudie la structure et les propriétés physiques de la matière à l'échelle microscopique et macroscopique. Ainsi, les solides et les liquides sont considérés mais aussi des matériaux intermédiaires (comme les cristaux liquides). Parmi les matériaux solides très sollicités ces dernières années, on retrouve la pérovskite décrite pour la première fois dans les années 1830. La forme basique d'une pérovskite simple est notée ABX_3 où A est un métal alcalin terreux, B est un métal de transition et X un chalcogène ou halogène. Lorsque l'élément X est de l'oxygène, ces matériaux sont appelés oxydes pérovskites ABO_3 , et forment une nouvelle classe de matériaux généreuse par la diversification de leurs propriétés. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, le semi-conductivité et les propriétés optiques. [1]

Dans les années 1990, les matériaux susceptibles de présenter un effet ferroélectromagnétique sont appelés « multiferroïques » pour prendre en compte des propriétés « ferroïques ». Aujourd'hui, le terme s'est étendu à tous les matériaux contenant au moins deux des propriétés de magnétisme, ferroélectricité et ferroélasticité.

Les oxydes pérovskite 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. [2]

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique, la méthode est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans ce mémoire, nous intéressons à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de composé pur SmFeO_3 et du composé dopé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$.

Ce mémoire se compose de trois chapitres classés comme suit :

Le premier chapitre : donne un aperçu historique sur le développement de la pérovskite ainsi qu'une description des propriétés physiques générales de ces matériaux. a la fin du chapitre, une présentation de l'état de l'art de composé SmFeO_3 .

Le deuxième chapitre : présente la méthode de calcul utilisée DFT et décrit le code de calcul VASP.

Le troisième chapitre : expose les résultats et les interprétations des différentes propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé SmFeO_3 pur et dopé par Hf.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

Références :

- [1] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite $AMnO_3$ ($A=Ca, Sr$ et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, mémoire de magister (2014).
- [2] B. Berrahil, Effet de la substitution de Ca sur les propriétés structurales et magnétiques de la pérovskite orthorhombique $TbMnO_3$. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, mémoire de master (2017).
- [3] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123 (1929), 714

Chapitre 1
***Généralités sur les
pérovskites***

1. Introduction	11
2. La structure pérovskite	11
2.1. Description générale de la structure pérovskite	11
2.2. La structure pérovskite idéale	12
2.3. Critères de stabilité de la structure pérovskites	13
a) Le facteur de Goldschmidt	13
b) L'ionicité des liaisons : anions – cations	15
c) Rapport de V_A/V_B	15
d) Coordination en fonction du rayon ionique	15
3. Autres types des pérovskites	15
3.1. Pérovskite tétragonale	16
3.2. Pérovskite rhomboédrique	16
3.3. Pérovskite orthorhombique	16
3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique	16
4. Le magnétisme	16
a) Le ferromagnétisme	17
b) L'antiferromagnétisme	17
c) Le ferrimagnétisme	18
5. Les matériaux multiferroïques... ..	18
5.1 Le multiferroïsme	18
5.2 L'effet magnéto-électrique (Couplage magnétoélectrique)	19
5.4 Pérovskites multiferroïques	20
5.4 Applications des matériaux multiferroïques	21
5.5 Les orthoferrites des terres rares ($RFeO_3$)	21
6. Les propriétés et les applications des pérovskites	22
7. Le composé étudié	23
7.1 Le composé pure $SmFeO_3$	23
7.2 Le dopage de $SmFeO_3$ par le hafnium	24
7.3 Thématique	25
Références	26

1. Introduction :

Le minéral pérovskite CaTiO_3 a été découvert en 1839 par le chimiste allemand Gustav Rose. L'appellation pérovskite est liée au nom du minéralogiste russe Lev Alexeievitch Perovsky [1]. Depuis lors, le nom « pérovskite » a été utilisé dans de nombreux composés synthétiques et naturels qui partagent une structure similaire. La pérovskite est un terme général désignant une famille de composés structurellement liés la pérovskite minérale CaTiO_3 (figure 1.1). La formule générale des composés de structure pérovskite est ABX_3 , permettent deux cations A et B et un anion X. Cet anion peut être oxyde, fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure iodure, sulfure ou hydrure. La pérovskite est devenue depuis peu une famille de matériaux qui ont une grande importance dans le progrès technologiques de par leurs propriétés électroniques comme la pyroélectricité et la piézoélectricité, les effets électro-optiques et les propriétés diélectrique. Ces propriétés diffèrent d'une pérovskite à l'autre selon la structure cristalline et la composition chimique des pérovskites [2].



Figure 1.1 : La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)

2. La structure pérovskite :**2.1. Description générale de la structure pérovskite :**

La pérovskite représente une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord été appelé titanate de calcium de formule CaTiO_3 , avant d'être étendu à tous les oxydes de formule générale ABO_3 de même structure.

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [3]. Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où :

- A représente un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Rb, Sr, K...). Pour laquelle A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare.
- B représente un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta...). B est généralement un métal de transition. (Figure 1.2).
- O représente l'ion d'oxygène.

Figure 1.2 : Tableau périodique des éléments chimiques. Le tableau est coloré par groupes : métaux alcalins (rouge), métaux alcalino-terreux (orange), métaux de transition (bleu), métaux (vert), non-métaux (jaune), halogènes (bleu), gaz nobles (vert). Les éléments sont classés par numéro atomique croissant. Les cations A sont les métaux alcalins et alcalino-terreux. Les cations B sont les métaux de transition. Les anions X sont les non-métaux et halogènes.

Figure 1.2 : Tableau périodique montrant les cations A et B et les anions X.

2.2. La structure idéale :

Dans la structure idéale, la pérovskite possède une symétrie cubique. Cette symétrie est rarement rencontrée, de composés pérovskites cristallisent dans des systèmes de plus bases symétrie (orthorhombique, rhomboédrique).

La pérovskite idéale ABX_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, avec un paramètre de maille $a_0 = 3.905 \text{ \AA}$ [4]. Dans cette structure cubique, le cation A est placé au sommets $(0, 0, 0)$, B est placé au centre de cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et les anions X

forment un réseau d'octaèdre liés par leur sommets $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$.

La structure pérovskite est représenté généralement par un empilement d'octaèdres BX_6 liés entre eux par leurs sommets. Autrement dit, les cations B sont entourés par 6 atomes plus proches voisins X, d'où une coordinence égale à 6. Les cations A localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BX_6 , les cations A ont douze anions d'oxygène comme proches voisins d'où une coordinence égale à 12 (Figure 1.3).

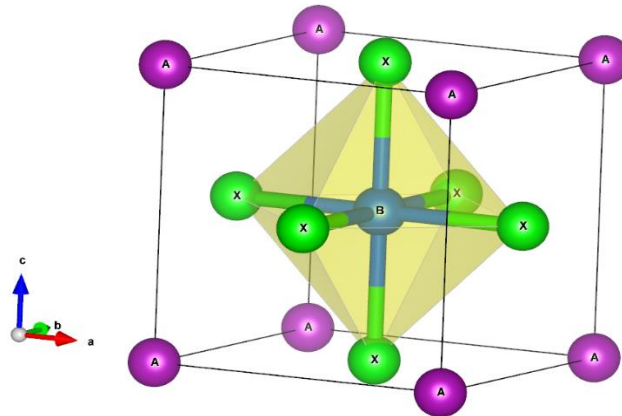


Figure 1.3 : la structure idéale de pérovskite ABX_3 .

Selon l'occupation des sites A et B deux types de pérovskites peuvent être spécifiés :

- **Les pérovskites simples** : dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $BiTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$...
- **Les pérovskites complexes** : dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$...

2.3. Critères de stabilité de la structure pérovskite :

a) Le facteur de Goldschmidt :

Goldschmidt [5] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation (1) :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad \text{ou} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \times d_{B-O}} \dots\dots\dots (1)$$

R_A : est le rayon du cation A.

R_B : est le rayon du cation B.

R_O : est le rayon de l'anion d'oxygène O

d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances cation- oxygène.

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et engage alors une déformation de structure (figure 1.4).

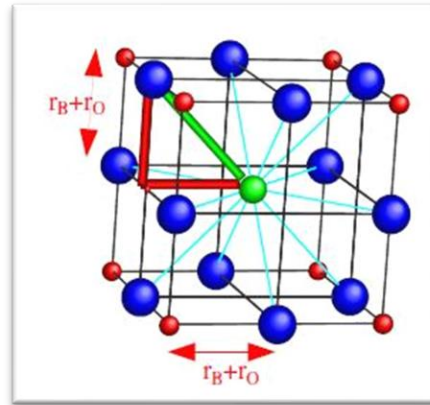


Figure 1.4 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

D'une manière générale, si le rayon ionique de A est inférieur à la valeur idéale 1, alors t devient inférieur à 1. En conséquence, les octaèdres $[BO]$ s'inclineront de remplir l'espace. Dans le cas idéal où $t=1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes [6] :

- $t > 1$: distorsion hexagonale (ex : $BaTiO_3$, $NaNbO_3$)
- $0.9 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique (ex : $RbTaO_3$, $KNbO_3$)
- $0.95 < t < 1$: structure cubique (ex : $BaZrO_3$)
- $0.80 < t < 0.90$: distorsion orthorhombique (ex : $PbTiO_3$, $GdFeO_3$).

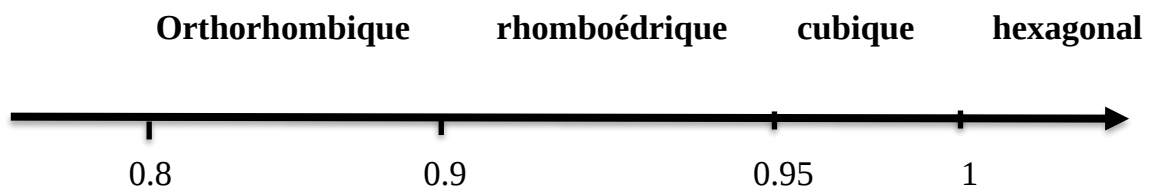


Figure 1.5 : Types de structures suivant la valeur du facteur de Goldschmidt.

b) Ionicté des liaisons : anions-cations :

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABO_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [7]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicté des liaisons se calcule par l'équation (2) :

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

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

c) Rapport de V_A/V_B :

Pour la stabilité de la structure idéale, on peut déterminer le rapport du volume (V_A) du polyèdre du cation A et le volume (V_B) du polyèdre du cation B. Ce rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Une petite valeur de ce rapport indique une grande distorsion de la structure. La valeur culminante de ce rapport pour une structure cubique idéale qui ne contient aucune distorsion vaut exactement 5. Pour $SrTiO_3$ dont la structure est très voisine de structure idéale avec $a=3.905 \text{ \AA}$, $t=1.002$ et $V_A/V_B = 4.999$ [8].

d) Coordination en fonction du rayon ionique :

La stabilité de la structure pérovskite peut également être estimée par la coordination des cations A et B. Ainsi, pour que le cation B conserve sa coordinence 6, il doit avoir un rayon ionique supérieur à $0.51 \text{ \AA}$, et le rayon ionique de A doit être supérieur à $0.9 \text{ \AA}$ afin de garder une coordinence de 12 [9].

3. Autres types des pérovskites :

Des études menées sur la pérovskite ont montré une symétrie cubique idéale pour un grand nombre de matériaux pérovskite, quels que soient les méthodes avec lesquels le matériau est traité à haut température [10], cependant, à cause de divers paramètres la symétrie idéale cubique peut subir de nombreuses distorsions (élongation, déformation). Par ailleurs, on a constaté que la symétrie est en général orthorhombique ou rhomboédrique, et dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique.

3.1. Pérovskite tétragonale :

C'est le cas de la pérovskite BaTiO_3 qui cristallise dans la structure tétragonale à température ambiante [11]. Le groupe d'espace est $P4mm$ et les paramètres de maille sont $a=3,986 \text{ \AA}$ et $c=4,026 \text{ \AA}$. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres TiO_6 . Ces déformations sont dues aux déplacements des atomes Ti [12].

3.2. Pérovskite rhomboédrique :

La structure rhomboédrique est due à une rotation des octaèdres BO_6 suivant la direction cubique $[111]$. La maille rhomboédrique élémentaire peut être indexée à une autre maille contenant deux unités formulaires de ABO_3 . Il est possible de voir la maille élémentaire rhomboédrique comme une maille primitive hexagonale contenant six unités formulaires de ABO_3 . Les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha = 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , PrAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 [13]

3.3. Pérovskite orthorhombique :

Cette structure est décrite dans le groupe d'espace $Pnma$. Elle est due principalement à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube, ce qui nous amène à une maille élémentaire de 4 unités formulaires ($z=4$) de parallélépipède d'axe $a \approx b \approx \sqrt{2}a_c$ et $c \approx 2a_c$, en sachant que a_c est le paramètre de maille cubique [14].

3.4. Pérovskite monoclinique et triclinique :

Les mailles unitaires monoclinique (BiMnO_3 , BiScO_3) ou triclinique (BiCrO_3 , PbSnO_3) ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans d'autre cas, ces mailles se sont avérées être pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple les phases de type GdFeO_3 ont été fréquemment classés sur les basées d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b$ et $\alpha \sim 90^\circ$ [15].

4. Le magnétisme :

Le remplissage des électrons s'effectue selon les règles de Hund c'est-à-dire lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières

distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés).

Le magnétisme est dû aux électrons non appariés des couches localisés d ou f (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies. Le moment magnétique atomique provient alors :

- de la contribution orbitale du moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau $\vec{\mu}_L$.

- de la contribution de moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ qui s'exprime en magnétons de Bohr dont la valeur est [16] :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$$

Avec :

h : la constante de Planck.

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

Le couplage entre les spins et la structure de cristal va déterminer le type d'état magnétique. Selon l'alignement des spins un solide adopte un état magnétique bien précis et exhibe des propriétés magnétiques spécifique [16].

a) . Le ferromagnétisme :

Dans certains matériaux, les moments magnétiques atomiques permanents ont une forte tendance à s'aligner même sans aucun champ extérieur. On dit que ces matériaux sont des matériaux ferromagnétiques. On peut citer certains exemples d'éléments ferromagnétiques à l'image du cobalt, le fer, le gadolinium, etc... Dans un matériau ferromagnétique tous les spins sont alignés dans une même direction l'aimantation macroscopique résultante étant non nulle et est forte au-dessous d'une température d'ordre critique appelés température de Curie (T_c) [17].

b) L'antiferromagnétisme :

L'antiferromagnétisme est la présence de domaines magnétiques alignés dans des directions opposées dans des matériaux magnétiques. Ces domaines magnétiques opposés ont des moments magnétiques égaux qui sont annulés (car ils sont dans des directions opposées). Cela rend le moment magnétique total égale à zéro matériel.

Autrement dit, dans un matériau antiferromagnétique les spins sont repartis dans deux groupes alignés dans des directions antiparallèles, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle. En présence d'un champ magnétique extérieur, l'antiferromagnétique disparaît si on dépasse une certaine température nommée température de Néel (T_N).

c) Le ferrimagnétique :

Les spins sont repartis dans deux sous-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. L'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.

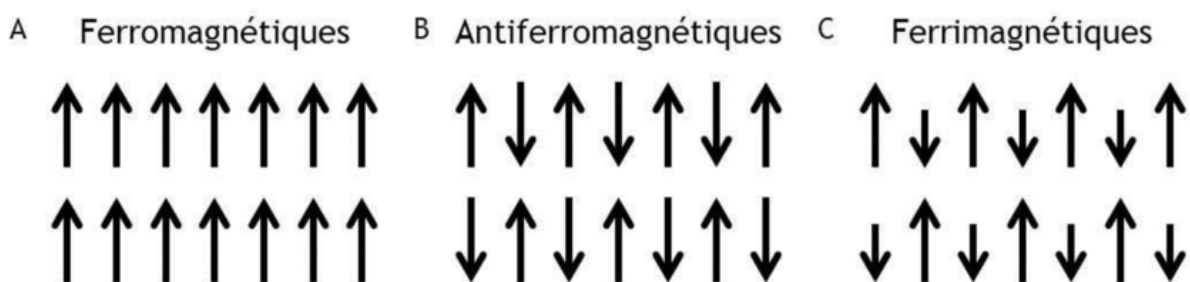


Figure 1.6 : Différents états magnétiques.

5. Les matériaux multiferroïques :

5.1. Le multiferroïsme :

Un composé est dit multiferroïque quand il présente deux ou plus phases ferroïques en même temps. Les phases primaires sont le ferromagnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité. Chacune de ces phases est respectivement définie par la présence d'une aimantation spontanée (en l'absence de champ magnétique extérieur), d'une polarisation électrique spontanée (en l'absence de champ électrique extérieur) et d'une déformation mécanique spontanée (en l'absence de contrainte mécanique extérieur).

✓ Le ferromagnétisme :

Le ferromagnétisme est la plus ancienne des propriétés ferromagnétiques connues, par exemple utilisée dans la boussole inventée par les Chinois en 100 avant J.C.

Les matériaux ferromagnétiques présentent une aimantation spontanée M , qui peut être contrôlée en appliquant un champ magnétique H . Le mouvement des électrons dans le nuage électronique contribue à l'existence de ce que l'on appelle le magnétisme orbital,

et la rotation autour d'eux contribue généralement à l'effet dominant, le magnétisme de spin [18].

✓ La ferroélectricité :

Le terme ferroélectricité a été introduit pour la première fois en 1912 par Erwin Schrödinger. La ferroélectricité a longtemps été considérée comme un phénomène rare. Mais aujourd'hui de nombreux matériaux ferroélectriques sont connus, notamment sous la forme de pérovskites ABO_3 . Un matériau ferroélectrique est caractérisé par une polarisation électrique spontanée P dont la direction peut être inversée par le champ électrique E . Cette polarisation macroscopique est directement liée au déplacement des cations chargés positivement au niveau microscopique [18].

✓ Le ferroélastique :

La déformation ferroélastique a longtemps été considérée comme une propriété liée au ferromagnétisme (qui produit de la magnétostriction), et à la ferroélectricité (électrostriction). Mais dans les années 70 que la ferroélasticité a été réellement reconnue comme une propriété indépendante [18]. Un matériau ferroélastique est un matériau qui présente une déformation spontanée qui peut être inversée par une contrainte mécanique

5.2. L'effet magnéto-électrique (Couplage magnétoélectrique) :

L'intérêt d'étudier la multiferroïcité découle de propriétés souvent associées à de tels composés : l'effet magnéto-électrique, pointant vers le paramètre d'ordre des phases respectivement ferromagnétique (aimantation) ou ferroélectrique (polarisation) au paramètre extérieur associé à l'autre phase, respectivement le champ électrique ou le champ magnétique (figure 7). La présence de tels effets dans les composés multiferroïques peut être très utile d'un point de vue applicatif. Ainsi, la possibilité de contrôler la polarisation du champ magnétique ou l'aimantation avec un champ électrique envisagerait l'utilisation de matériaux multiferroïques pour la fabrication de mémoires à quatre états $(+\vec{M}, +\vec{P}) ; (+\vec{M}, -\vec{P}) ; (-\vec{M}, +\vec{P}) ; (-\vec{M}, -\vec{P})$. Idéalement, on peut imaginer un mécanisme d'écriture qui utilise un champ électrique (comme dans les FeRAM) et ne nécessite pas un champ magnétique (nécessaire dans les MRAM), mais d'autre part, une lecture non destructive des informations (comme pour les

MRAM et contrairement aux FeRAM). Récemment, le développement d'un tel mécanisme utilisant la jonction tunnel avec barrière multiferroïque basée sur $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$ a montré que la communauté scientifique est sur la bonne direction. Outre les aspects appliqués, il y a un intérêt fondamental à étudier du couplage à l'origine de l'effet magnéto-électrique, en effet ce mécanisme n'est pas encore assez bien compris, et les hypothèses tentant d'en expliquer les tenants et aboutissants regorgent [19].

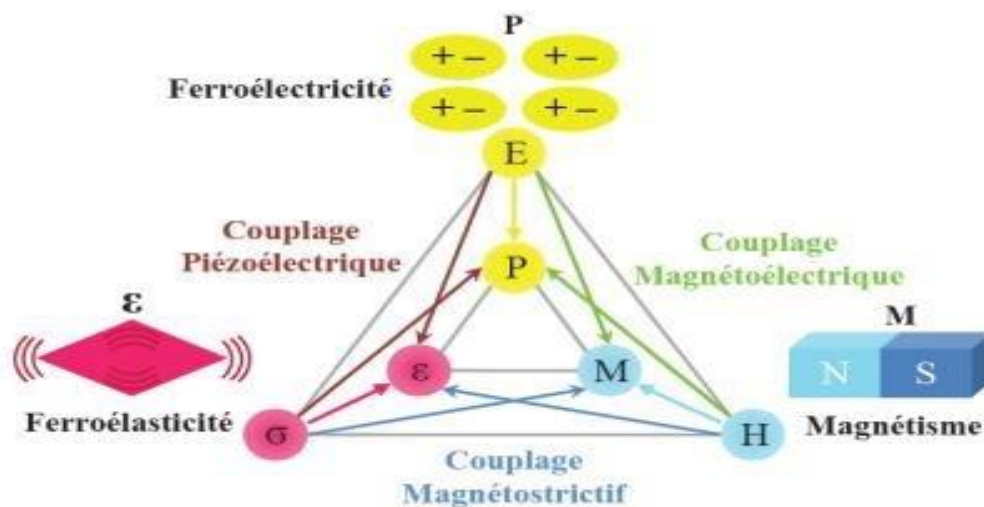


Figure 1.7 : Représentation des différentes phases ferroïques, de leur paramètre d'ordre et de l'effet magnéto-électrique.

5.3. Pérovskites multiferroïques :

Les ferroélectriques les plus connus sont probablement les pérovskites BaTiO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$. Par ailleurs, il y a des centaines de pérovskites magnétiques et pérovskites ferroélectriques. Tandis que pour le magnétisme on a besoin d'un métal de transition avec des orbitales d partiellement remplies, pratiquement toutes les pérovskites ferroélectriques contiennent des ions de métaux de transition avec des orbitales d vides, tels que Ti^{4+} , Ta^{5+} , W^{6+} . La ferroélectricité de ces systèmes est causée par les déplacements non-centrosymétriques du cation métal de transition utilisant l'état vide pour former une liaison covalente forte avec un (ou trois) atomes d'oxygène. La présence de véritables électrons d en position métal de transition magnétique supprime

ce processus et empêche généralement la ferroélectricité dans les pérovskites magnétiques [20].

5.4. Applications des matériaux multiferroïques :

Il existe de nombreuses applications technologiques possibles pour les systèmes multiferroïques, allant de microélectronique (capteur de champ magnétique, capteur de position...) au stockage de données informatiques. Ces matériaux multiferroïques sont également prometteurs pour des applications technologiques basés sur leur capacité à contrôler l'état magnétique d'un système via un champ électrique. En particulier, c'est des excellents candidats pour des mémoires de stockage informatique. Un avantage particulier de ce type de mémoire est la possibilité d'utiliser des champs électriques pour contrôler les données stockées magnétiquement. Cependant, l'efficacité de ce contrôle électrique est fortement dépendante du degré de couplage entre le magnétisme et la ferroélectricité, qui est fortement lié aux mécanismes microscopiques qui produit les propriétés multiferroïques du matériau. Il est très intéressant de comprendre l'origine de ce couplage et les mécanismes mis en jeu, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental [21].

5.5. Les orthoferrites des terres rares (RFeO_3) :

Les orthoferrites de terres rares (RFeO_3) sont une importante famille d'oxydes pérovskite et sont connues pour le fort couplage entre les propriétés électriques, magnétiques et structurales. On observe que les degrés de liberté de spin, de réseau et d'orbite sont fortement couplés dans ces orthoferrites. Certaines études récentes ont confirmé la coexistence de l'ordre électrique et magnétique dans ces matériaux et par conséquent, ces matériaux sont maintenant considérés comme des candidats importants pour les dispositifs spintroniques et multiferroïques. On estime que les propriétés physiques des pérovskites RFeO_3 tels que la ferroélectricité, le ferromagnétisme faible, les propriétés optiques, sont contrôlés de manière critique par la structure cristalline (arrangements périodiques des atomes) et peuvent être modifiées en modifiant la rotation et la distorsion des octaèdres FeO_6 . Ceci conduit à la modification des angles de liaison Fe-O-Fe, des longueurs de liaison Fe-O et de la distance de voisinage proche Fe-Fe. À ce stade, il est important de noter que les angles d'inclinaison

(rotation associée à FeO_6 octaèdres), la longueur de liaison Fe-O et l'angle Fe-O-Fe peuvent être réglés par pression externe.[22]

6. Les propriétés et les applications des pérovskites :

Les matériaux pérovskites qui ont la même structure cristalline que CaTiO_3 présentent des propriétés physiques intéressantes et inhabituelles qui ont été largement étudiées pour les applications pratiques et modélisation théorique. De la découverte des supraconducteurs céramiques à haute température aux semi- conducteurs organiques et inorganiques pour le photovoltaïque à haut rendement. La science des matériaux et les applications de la pérovskite constitue un domaine d'étude très large ouvert à de nombreuses découvertes révolutionnaires sur de nouveaux concepts de dispositifs. La gamme impressionnante d'interactions structurales et de propriétés de pérovskite en fait un excellent domaine d'étude pour la science des matériaux, la physique et la chimie du solide. Structurellement, ces matériaux forment une variété de cristaux, notamment des pérovskites oxydes et organométalliques, des spinelles et des pyrochlores. En raison de flexibilité des angles de liaison, différents types de distorsion du réseau peuvent se produire dans une structure de pérovskite idéale.

Un large éventail de sujets sur les pérovskites peut être abordé, particulièrement les propriétés de conduction ferroélectrique, diélectrique, pyroélectrique, piézoélectrique, magnétique, catalytique, photovoltaïque et électronique ... [23]. Dans le tableau 1.1, on cite quelques matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés et des applications intéressantes [24].

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO_3	Diélectricité	Micro-onde
BaTiO_3	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	Piézoélectricité	Sondes
$\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	Semi-conducteur	Semiconducteur
$\text{Y}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CuO}_{3-\delta}$	Supra-conducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
$(\text{Ln}, \text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$	Conducteur mixte ionique et électronique	Membranes pour diffusion de gaz
$\text{BaInO}_{2.5}$	Conducteur ionique	Electrolyte en piles à combustible
$\text{AMnO}_{3-\delta}$	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

Tableau1.1 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type.

7. Le composé étudié :

7.1. Le composé pure SmFeO_3 :

L'oxyde de samarium de fer ou simplement appelé samarium ferrite SmFeO_3 , fait partie de la famille des pérovskites de type ABO_3 . Il cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille $a = 3.887 \text{ \AA}$ et possède une structure pérovskite idéale à pression et température ambiantes [25].

Le samarium :

Le samarium est l'élément chimique de numéro atomique 62, de symbole **Sm**, il appartient au groupe des lanthanides (inclus dans les terres rares). Le corps simple samarium est un métal. La configuration électronique est $[\text{Xe}]4f^6 6s^2$. Le samarium est

un métal rare sur la terre. Il est de couleur argentée, relativement stable à l'air libre et s'enflamme spontanément à 150°C.

Le fer :

Le fer fait est l'élément chimique de numéro atomique 26, de symbole **Fe**. Le corps simple est le métal. Le fer est un matériau ferromagnétique le plus courant dans la vie quotidienne, il existe le plus souvent sous forme d'alliages divers. Le fer pur est un métal de transition ductile, mais l'adjonction de très faibles quantités d'éléments additionnels modifie considérablement ses propriétés mécaniques. Allié au carbone et avec d'autres éléments d'additions, il forme les aciers, dont la sensibilité aux traitements thermomécaniques permet de diversifier encore plus les propriétés du matériau. Le fer fait partir du groupe des éléments à l'origine des métaux de transition, il présente des analogies caractéristiques avec le ruthénium, l'osmium, le cobalt et le nickel.

L'oxygène :

L'oxygène est l'élément chimique de numéro atomique 8, de symbole **O**. C'est la tête de file du groupe des chalcogènes, souvent appelé groupe de l'oxygène. L'oxygène est un non-métal qui forme très facilement des composés, notamment des oxydes, avec pratiquement tous les autres éléments chimiques.

7.2. Le dopage de SmFeO_3 par le hafnium:

Le hafnium est l'élément chimique de numéro atomique 72, de symbole **Hf**. Le hafnium ressemble chimiquement au zirconium et on le trouve dans tous les minerais de zirconium. Le corps simple hafnium est un métal de transition tétravalent d'un aspect gris argenté. On l'utilise dans les alliages de tungstène pour la confection de filaments et d'électrodes, et comme absorbeur de neutrons dans les barres (ou croix) de contrôle de la réactivité nucléaire. L'abondance du hafnium dans la croûte terrestre est 5.8ppm. Hf est utilisé comme élément de dopage dans $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$, où il vient remplacer l'atome Sm en substitution. Le dopage au site cationique de Sm vise à améliorer les propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Vu que la taille de Hf dépasse celle de Sm, et que le rayon ionique de Hf est plus grand que celui de Sm, on s'attend que la contribution de Hf dans le composé aille apporter des nouveautés dans les propriétés électroniques et magnétiques.

7.3. Thématique :

L'oxyde pérovskite SmFeO_3 est étudié et les propriétés structurales électroniques et magnétiques dans sa structure cubique sont examinées en utilisant une approche prédictive. Afin de définir la structure la plus stable, les calculs structurels de bases sont repris et comparés à la littérature. Ensuite les propriétés électroniques, les propriétés magnétiques résultantes de l'interaction magnétique dans cet oxyde sont investiguées et développées. A cet effet, quatre ordres magnétiques sont examinés : ferromagnétique, antiferromagnétique de type A, antiferromagnétique de type C et antiferromagnétique de type G. Par la suite, le composé dopé $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ est étudié, en commençant par relaxer le composé, et inspecter le rôle et l'apport de Hf dans les propriétés électroniques et magnétiques.

Références :

- [1] Victor.P, and Krupanidhi, S.B(2005). Deep level transient spectroscopy studies on BaTiO₃ and Ba_{1-x}Ti_xO₃ thin films deposited on Si substrates, Semiconductor science and technology, 20(2), 250.
- [2] Maamri Aicha. La structure électronique des pérovskites défectives en atomes d'oxygène de type MnBO_{3-x} (M=Ba, Sr) : Calcul des premiers-principes, Université d'Oran, (2010/2011).
- [3] R. Mitchell, Ontario, Canada (2002).
- [4] ^aMats Johansson and ^bPeter Lemmens. « Crystallography and Chemistry of Perovskites ». ^aUniversity Stockholm, Sweden., ^bUniversity Braunschweig, Germany.
- [5] V.M. Goldschmidt, « Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII » (1927-1928)
- [6] J.F. Marucco, Chimie des solides, (2004), EDP Sciences, ISBN :2-86883-673-9.
- [7] L. Pauling, the chemical bond, vol.152. Cornell University Press Ithaca (1967)
- [8] J. Hutton and R.J. Nemes, Acta Cryst. A 37 (1981)916.
- [9] Cristian Perca, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites RBaMn₂O_{δ-5} (où δ=0 et 0.5) », thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (2005) p 7.
- [10] M. Borowski, Perovskites : structure, properties, and uses : Nova Science Publishers Hauppauge, NY, (2010).
- [11] C. D. Chandler, C Roger, M.J. Hampden-Smith, Chem. Rev. 93(1993)1205.
- [12] R. L. Hines (1997), « Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids », thèse de doctorat, University of Bristol, Angleterre.
- [13] P. M. Raccach, J.B. Goodenough, phys. Rev. 155(1967)932.
- [14] F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F. Abdi, and M. Illierie. Cryst. Res. Technol. 46 4.368-372(2011).
- [15] Benaissa Cherif Yousef. « Structures magnétiques des pérovskites de type ABC₃ : Etude de premier principe ». Université Mostaganem (2018) p14.
- [16] Lantri Tayeb. « Structure électronique, optiques et magnétiques des composés de type pérovskite AMnO₃ (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe ». Thèse de Magister de l'université Mostaganem (2014) p10.
- [17] P.M. Woodward, Acta Cryst, B53, 32-43, (1997).

- [18] Jens Kriesel, Wolfgang Kleemann, Raphael Haumont. « Les matériaux multiferroïques ». p11.
- [19] Karol Marty. Etude des Langasites magnétiques de la frustration magnétique au multiferroïsme, thèse de docteur de l'Université Joseph Fourier en physique des matériaux, (2008), page 11.
- [20] Clair V. Colin. « Structure et propriétés magnéto-électriques de nouveaux oxydes » Université Grenoble Alpes, (2017) p 12.
- [21] Berrahil Bouendienne. « Effet de la substitution du Ca sur les propriétés structurales et magnétiques de la pérovskite orthorhombique TbMnO_3 ». Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen (2017).
- [22] M. Kamel Warshi, Vikash Mishra, Archana Sagdeo, Vinayak Mishra, Rajesh Kumar. « Structural, optical and electronic of RFeO_3 ». India (2018).
- [23] Fatih Dogan, Hong Lin, Maryline Guilloux-Viry et Octavio.Pena. « Focus on properties and applications of perovskites ». Missouri University of science and technology, USA, Tsinghua University China, University of Rennes de France (2015).
- [24] M. Mhboub, « Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$) », thèse de doctorat, université Mentouri Constantine (2012).
- [25] J. Li, J. Alloys Compd. 1994, 203, L1

Chapitre 2

Méthode de calcul

1. La méthode de calcul.....	30
1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30
1.3 Equation de Schrödinger	31
1.4 Approximation de Born-Oppenheimer.....	31
1.5 Les équations de Kohn et Sham	32
1.6 Approximation de densité locale (LDA)	33
1.7 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	33
1.8 Les pseudo-potentiels.....	34
1.9 Le code de calcul utilisé VASP	34
Références	35

1. Méthode de calcul :**1.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est développée par Hohenberg et Kohn, Hohenberg dans 1964 et Kohn dans 1965]. La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la densité électronique. La DFT est devenue l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs *ab initio*.

1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn [1] adoptent l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ donné on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 : dans un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé à une constante près par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ [2].

Théorème 2 : pour un potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle : la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho(r)] \dots\dots\dots (3)$$

Donc ces deux théorèmes offrent un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale.[3]

1.3. Equation de Schrödinger :

En 1926, le physicien Autrichien Erwin Schrödinger [4] a proposé une équation qui fait la base de la mécanique quantique appelée l'équation Schrödinger. Cette équation sert à décrire toutes les propriétés des matériaux à l'échelle microscopique et comprendre la façon dans laquelle les particules (les noyaux et les électrons) constituant leurs systèmes s'organisent et réagissent entre eux. Elle est donnée par :

$$\widehat{H}\psi = E\psi \dots\dots\dots (4)$$

Avec :

E : Energie totale du système.

ψ : Fonction d'onde (fonction propre).

$\widehat{H}$: L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante :

$$\widehat{H} = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \dots\dots\dots (5)$$

Où :

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : terme d'interaction électron-électron.

V_{e-n} : terme d'interaction électron-noyaux.

V_{n-n} : terme d'interaction noyaux-noyaux.

1.4. Approximation de Born-Oppenheimer :

Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en estimant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons (en effet la masse d'un proton est environ deux mille fois plus grande que celle électron). On va alors considérer les noyaux comme fixes relativement au mouvement des électrons du solide.

Les électrons peuvent être décrits comme suivant instantanément le mouvement du noyau et ayant une énergie cinétique beaucoup plus élevée.

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

L'hamiltonien totale est donc la somme des contributions des électrons et des noyaux :

$$H_{tot} = H_{noyau} + H_{elec} \dots\dots\dots (6)$$

Il faut résoudre alors l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique totale :

$$H_{elec} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \dots\dots\dots (7)$$

L'approximation adiabatique réduit le degré de complexités mais reste difficile à résoudre l'équation, pour cela d'autres approximations sont introduites comme la méthode de Hartree-Fock.

1.5. Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham [5] publiées en 1965, constituent une étape importante vers l'applicabilité de la DFT. Kohn et Sham ont démontré qu'il est possible de remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif de N électrons indépendants, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ de telle sorte que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction, de ce fait les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent au système non interactif de la façon que le système réel. Kohn et Sham ont proposé d'écrire la fonctionnelle $E_{HK}[\rho(r)]$ sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots (8)$$

E_H : L'énergie de Hartree.

E_{xc} : L'énergie d'échange-corrélation.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement pour décrire l'énergie d'échange-corrélation d'un système électronique est l'approximation de densité locale (LDA) et approximation du gradient généralisé (GGA).

1.6. Approximation de densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [6] est la base de tous les fonctionnels d'échange et de corrélation approximatifs. Au centre de ce modèle est l'idée d'un gaz d'électrons uniforme. Il s'agit d'un système dans lequel les électrons se déplacent dans le champ d'une distribution de charge positive de sorte que l'ensemble total est neutre. L'idée centrale de LDA est l'hypothèse que l'on peut écrire E_{xc} sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \dots\dots\dots (9)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \dots\dots\dots (10)$$

Où :

ε_x : l'énergie d'échange.

ε_c : l'énergie de corrélation.

ε_{xc} : peut-être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage [7].

1.7. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La GGA (Generalized Gradient Approximation) c'est amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ dans l'équation suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \dots\dots\dots (11)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

1.8. Les pseudo-potentiels :

La fonction du pseudo-potentiel dans le formalisme de DFT a prouvé son efficacité ces dernières années, dans les calculs des propriétés de l'état fondamental du solide. L'idée fondamentale d'un pseudo-potentiel est le remplacement d'un potentiel avec un autre. L'application primaire en structure électronique est de remplacer le potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons des cœurs) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [8]. Dans les méthodes pseudo-potentiels (PP) les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées une fois que la description des interactions électroniques est achevée dans le cadre de la DFT. Elle consiste en un couplage d'ondes planes et de pseudo-potentiel au moyen d'une technique de transformée de Fourier.

1.9. Le code de calcul utilisé VASP :

Le code VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) est créé par l'équipe du Professeur Jürgen Hafner (Université de Technologie de Vienne en Autriche), il est utilisé dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dus à Ceperley et Adler [9]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrisée par Perdew et Zunger [10]. Les variations locales de la densité sont prises en compte, en ce qui nous concerne une fonctionnelle PW91 [11] est considérée.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [12] est utilisée.

Références :

- [1] D.M Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45,566 (1980).
- [2] D. Bentaïfour, Etude des propriétés électroniques et magnétique de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, mémoire de master (2017).
- [3] T. Lantri, « Structures Electroniques, Optiques et Magnétiques des Composés de Type Pérovskite AMnO3 (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, mémoire de magister (2014).
- [4] E. Shrödinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves », Ann. Phys.i (Leipzig) 82 : 265, (1927).
- [5] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
- [6] Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, R.G Parr and W. Yang, Oxford Uni- versity Press, New York (1989).
- [7] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [8] M. C. Warren, G. J. Ackland, S. J. Clark, Phase transition in silicate perovskites frome first principles. Mineral, Mag, 62,598 (1998)
- [9] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys, Rev. Lett, 45, pp566-569, (1980).
- [10] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B45, 5048 (1981)
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev, B45, 2471 (1992).
- [12] H. J. Monkhorst et J.D. Pack, Phys. Rev, B13, 5188 (1976).

Chapitre 3

Résultats et discussions

1. Introduction	38
2. Détails de calcul	38
3. Stabilité du composé SmFeO_3	38
4. Etude du composé SmFeO_3 pure	39
4.1. Propriétés structurales de SmFeO_3	39
4.1.1. Les tests de convergence	39
a. Grille des points spéciaux k-points	39
b. Energie du coupure E_{cut}	40
4.1.2 L'optimisation de la structure de SmFeO_3	41
4.2. Propriétés magnétiques de SmFeO_3	42
4.3. Propriétés électroniques de SmFeO_3	44
5. Etude du composé SmFeO_3 dopé par le hafnium	45
5.1. Propriétés magnétiques de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$	45
5.2. Propriétés électroniques de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$	47
5.3. Conclusion	48
Références	49

1. Introduction :

Notre travail vise à étudier l'influence de la substitution d'Hafnium sur les propriétés électroniques et magnétiques de la pérovskite cubique SmFeO_3 . Dans un premier temps, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de SmFeO_3 non dopé. Cette étude préliminaire va nous permettre d'une part de confirmer les résultats déjà existants sur le composé pure et d'une autre part d'examiner l'effet de la substitution de Hf sur les propriétés du $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$.

2. Détails de calcul :

Les calculs ont été effectués avec le code VASP en utilisant les pseudo-potentiels PAW. Les configurations électroniques des atomes considérés sont comme suit :

Sm : [Xe] $6s^2 4f^6$

Fe : [Ar] $3d^6 4s^2$

O : [He] $2s^2 2p^4$

Hf : [Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$

La structure cristalline est relaxée en utilisant l'algorithme du gradient conjugué GGA-PBE [1]. Les positions de chaque atome sont relaxées en minimisant les forces de Hellmann-Feynman [2]. L'optimisation est menée jusqu'à ce que toutes les forces agissant sur les atomes soient inférieures à $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$.

3. Stabilité du composé SmFeO_3 :

Le composé SmFeO_3 est étudié dans sa structure cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Pour vérifier la stabilité du composé dans cette structure, nous avons calculé son énergie de formation E_f donnée par la formule suivante :

$$E_{f(\text{SmFeO}_3)} = E_{(\text{SmFeO}_3)} - E_{(\text{Sm})} - E_{(\text{Fe})} - 3E_{(\text{O})} \dots\dots\dots (12)$$

Le tableau 3.1 résume les énergies et les structures cristallines de chaque atome, l'énergie totale de SmFeO_3 dans sa structure cubique et l'énergie de formation. On remarque que l'énergie de formation calculée de SmFeO_3 est négative, ce résultat confirme que le composé étudié est stable énergétiquement dans la structure cubique.

Une autre manière de confirmer la stabilité du composé étudié est de faire appel au facteur de Goldschmidt t (mentionné en 2.3.a) du chapitre 1). Ce facteur de tolérance peut être écrit en fonction des longueurs des liaisons atomiques (cation-anion) existantes dans la structure utilisée lors de la simulation.

Ainsi t est calculé en utilisant la formule :

$$t = 0.707 \frac{\langle Sm-O \rangle}{\langle Fe-O \rangle} \dots\dots\dots(13)$$

Où $\langle Sm - O \rangle$ et $\langle Fe - O \rangle$ sont les longueurs des liaisons entre le samarium et l'oxygène et entre le fer et l'oxygène, ces longueurs valent 2.58Å et 1.91 Å respectivement. Le facteur de tolérance ainsi calculé est $t = 0.955$. Cette valeur se situe dans la plage de fiabilité 0,95-1,04 pour les composés de pérovskite cubique. Ce résultat confirme la stabilité du composé $SmFeO_3$ dans la structure cubique.

	Structure cristalline	Energie (eV)
Sm	Trigonal	-4.7177
Fe	Cubique	-8.4693
O	Monoclinique	-4.9480
$SmFeO_3$	Cubique	-30.731
$E_f(SmFeO_3) = -2.7 \text{ eV}$		

Tableau 3.1 : Energies totales de $SmFeO_3$, Sm, Fe, O dans leur structures correspondantes et l'énergie de formation de $SmFeO_3$.

4. Etude du composé $SmFeO_3$ pure :

4.1. Propriétés structurales de $SmFeO_3$:

4.1.1. Les tests de convergence :

Les tests de convergence portent sur le nombre de k-points et l'énergie de coupure Encut. Notons qu'il est nécessaire de fixer ces deux paramètres afin que les calculs soient corrects.

a. Grille des points spéciaux k-points :

La figure 3.1 représente la variation de l'énergie totale en fonction des points spéciaux k-points de composé $SmFeO_3$. Les calculs sont faits avec la méthode Monkhorst-Pack [3]. On remarque que l'énergie du système varie fortement pour les faibles valeurs de k-points, mais à partir de la grille $9 \times 9 \times 9$ l'énergie du système se stabilise et le calcul converge. Ceci veut dire que la valeur de la grille des k-points $9 \times 9 \times 9$ représente la valeur optimisée.

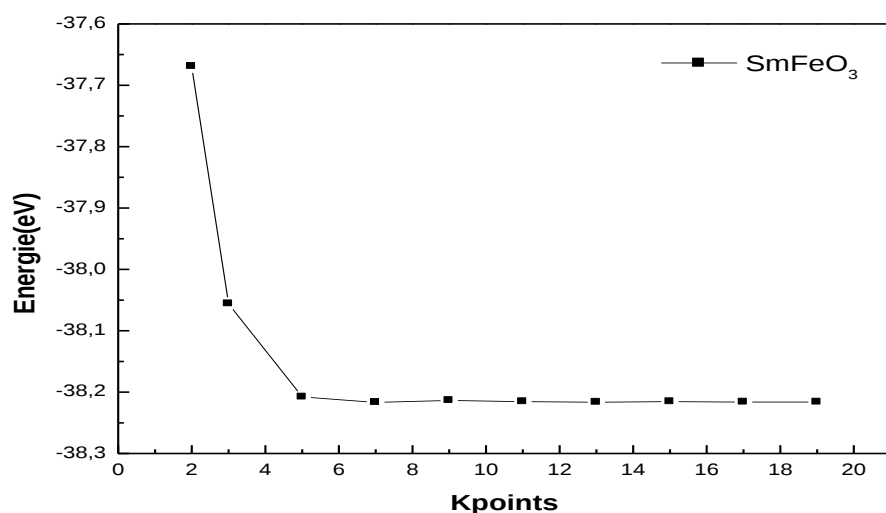


Figure 3.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre du k- points pour SmFeO_3 .

b. Energie du coupure Encut:

La figure 3.2 représente la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure de composé SmFeO_3 . On remarque que l'énergie du système varie fortement pour des faibles valeurs des énergies du coupure. D'autre part, à partir de 550 eV l'énergie du système ne varie que faiblement. Ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur 550eV représente la valeur optimisée.

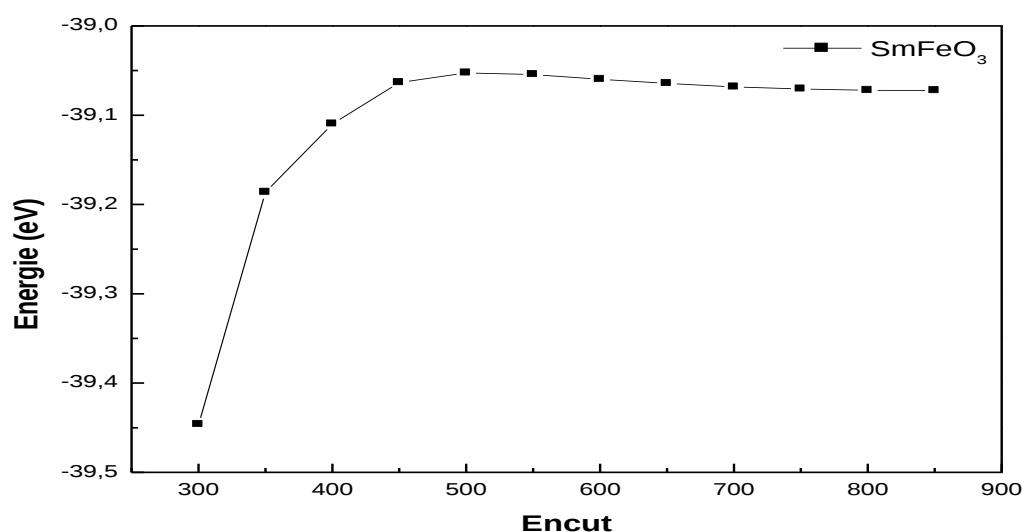


Figure 3.2 Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie du coupure Encut pour SmFeO_3 .

4.1.2 L'optimisation de la structure de SmFeO_3 :

Pour déterminer la structure d'équilibre il faut de trouver le paramètre d'équilibre de maille (a) du composé SmFeO_3 et le module de compression (B). Pour ce faire, l'énergie totale est calculée en variant le volume. La courbe obtenue a été ajustée par l'équation de Murnaghan [4] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B_0(B_0 - 1)} \right] \times \left[B_0' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \dots\dots (14)$$

Où V_0 est le volume à l'équilibre, E_0 est l'énergie de l'état fondamental, B_0 est le module de compression à l'équilibre et B_0' sa dérivée.

La figure 3.3 représente la variation de l'énergie totale du composé SmFeO_3 en fonction du volume. Les paramètres structuraux (paramètre de maille a , module de compression B_0) sont regroupés et comparés aux valeurs théoriques et expérimentales dans littérature dans le tableau 3.2. On remarque que les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théorique et expérimentale [5,6].

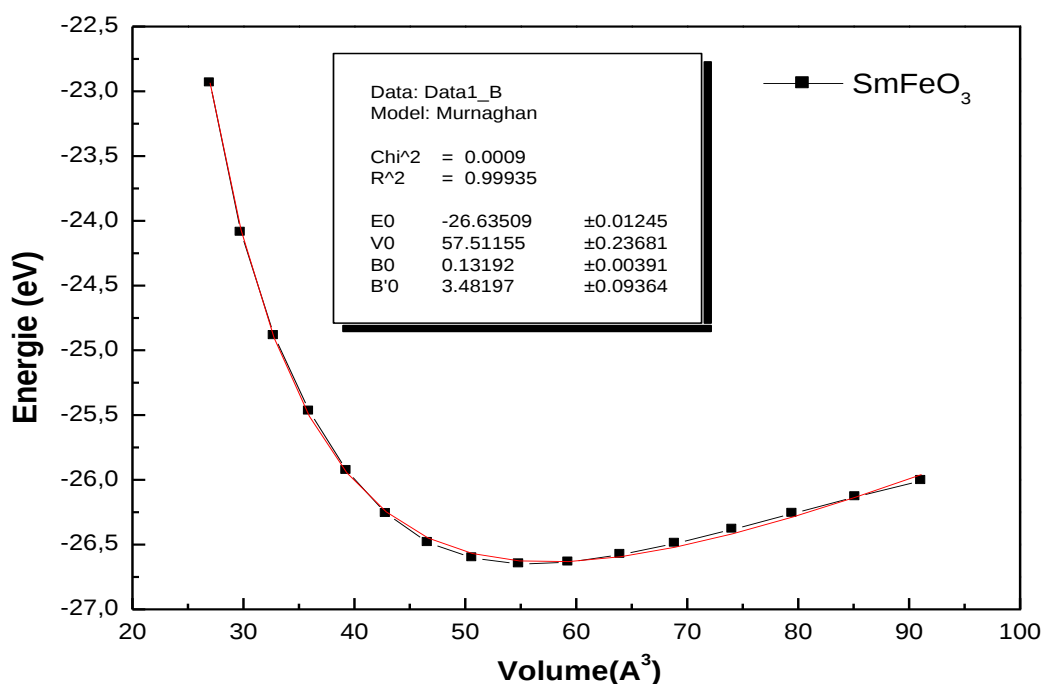


Figure 3.3 : La variation de l'énergie totale de SmFeO_3 en fonction du volume.

	a (Å)	V (Å ³)	B_0 (GPa)
Notre calcul	3.8599	57.5115	21.1072
Autres calcul	3.845 ^a	56.8445 ^a	-
	3.783 ^b	54.1388 ^b	-
Expérience	3.887 ^c	58.7277 ^c	-

Tableau 3.2: Les paramètres structuraux de SmFeO₃ à l'équilibre.^a Ref. [5].^b Ref. [6].^c Ref. [7].

4.2. Propriétés magnétiques de SmFeO₃ :

Dans le but de définir l'ordre magnétique du composé SmFeO₃, nous avons calculé l'énergie totale pour quatre ordres magnétiques de spin différents : ferromagnétique et trois types d'antiferromagnétique ; à savoir :

Antiferromagnétique de type A (AFM-A)

Antiferromagnétique de type C (AFM-C)

Antiferromagnétique de type G (AFM-G)

La figure 3.4 montre les différentes configurations magnétiques considérées. Et les résultats des énergies totales correspondantes aux quatre ordres magnétiques sont groupés dans le tableau 3.3.

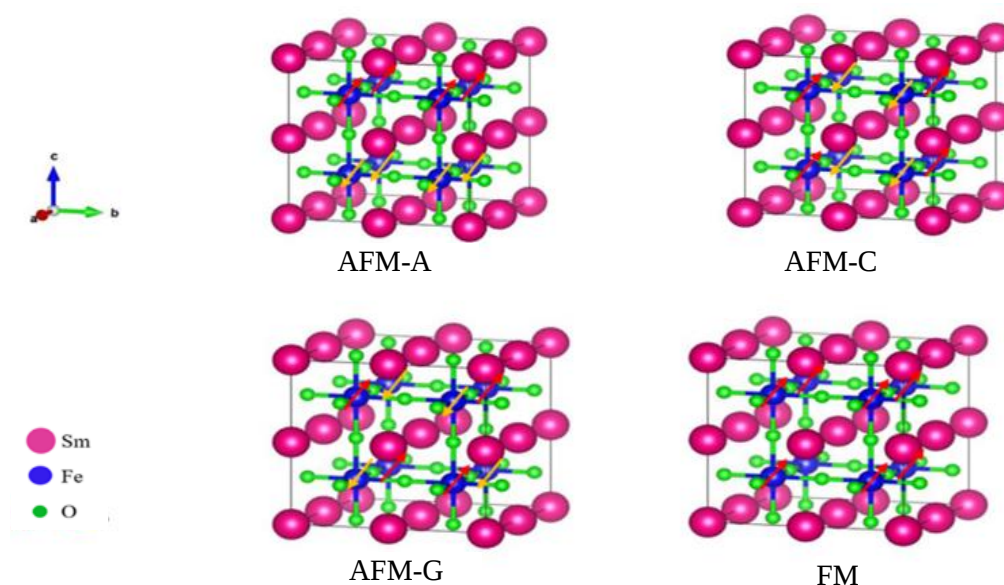


Figure 3.4 : Les différents ordres magnétiques considérées

Le composé	Ordre magnétique	Energie du système(eV)
SmFeO ₃	AFM-A	-311.916
	AFM-C	-311.154
	FM	-313.300
	AFM-G	-313.295

Tableau 3.3 : Les énergies totales de SmFeO₃ correspondant aux ordres magnétiques : AFM-A, AFM-C, AFM-G et FM.

On peut directement voir que l'énergie correspondante à l'ordre FM est la plus basse, ce qui nous informe que le composé SmFeO₃ est un composé ferromagnétique. Cependant, on remarque que l'énergie de l'ordre AFM-G est très voisine à celle de l'ordre FM, en effet la différence est de 0.005 eV. Cette proximité peut renseigner sur les ordres magnétiques qui sont très proches et qu'il suffit d'une simple perturbation pour produire une transition d'ordre magnétique. Le tableau 3.4 illustre les valeurs des moments magnétiques totales et partielles du composé SmFeO₃ dans l'ordre FM.

	$M^{\text{états } s}$ (μ_B)	$M^{\text{états } p}$ (μ_B)	$M^{\text{états } d}$ (μ_B)	$M^{\text{total}}/\text{atome}$ (μ_B)
SmFeO ₃	0.462	0.177	2.62	2.845
Sm	0.002	0.002	0	0.003
Fe	0.015	0.014	2.615	2.644
O ₁	0.014	0.061	0.02	0.077
O ₂	0.005	0.044	0.01	0.051
O ₃	0.011	0.057	0.002	0.07

Tableau 3.4 : Les moments magnétiques de SmFeO₃ dans le ordre FM.

Les résultats du tableau 3.4 montrent que le moment magnétique total correspondant à l'ordre FM est de $2.845\mu_B$, et c'est pratiquement les états *d* des atomes de Fe qui y sont responsables et qui contribue de la même manière.

4.3. Propriétés électroniques de SmFeO_3 :

L'étude de la structure de bandes du composé SmFeO_3 est réalisée à travers l'analyse de sa densité d'états en fonction de l'énergie. La figure 3.5 montre la densité d'états du spin majoritaire et minoritaire du composé SmFeO_3 dans l'ordre FM.

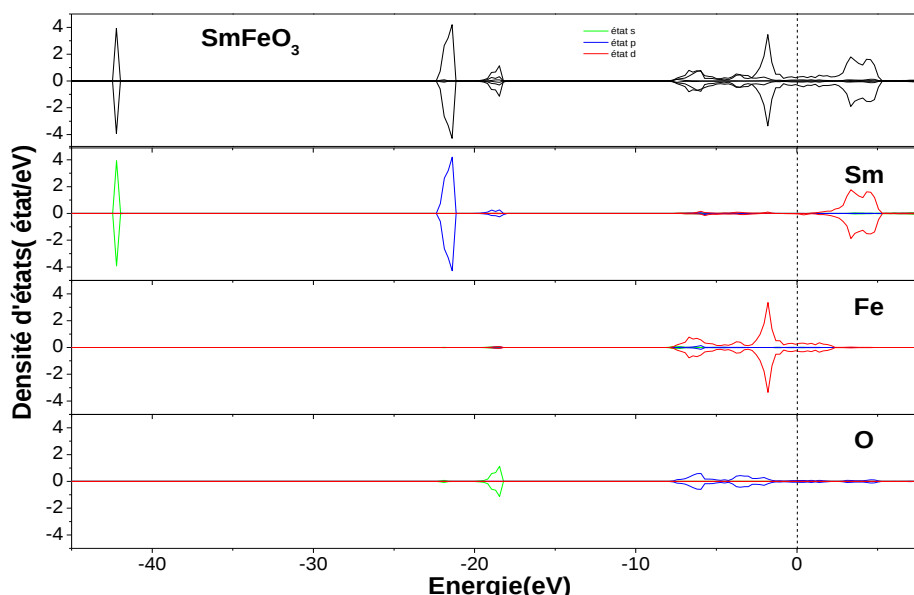


Figure 3. 5 : Les densités d'états totale et partielles de SmFeO_3 dans l'ordre magnétique FM.

D'après la figure 3.5 remarque que le spectre de la densité d'états se situe de -43 eV à 5 eV. La bande de valence s'étend de -23 eV à 0 eV tandis que la bande de conduction se localise de 2.6 eV à 5 eV. Le niveau de Fermi est représenté par une ligne verticale discontinue à 0 eV. Une légère antisymétrie existe dans la densité d'états totale de spins majoritaire et minoritaire, chose qui reflète l'ordre FM de SmFeO_3 .

Les plus basses bandes de -43 à -16 eV sont occupées par les états $s\text{-Sm}$, $p\text{-Sm}$ et les états $s\text{-O}$, tandis que de -7 eV à 0 eV est dominé principalement par les états $d\text{-Fe}$, une petite contribution des états $p\text{-O}$ est notée à cette intervalle. Ainsi, le haut de la bande de valence est véhiculé principalement par le caractère électronique de $d\text{-Fe}$. De plus, une forte hybridation entre ces deux états est localisée de -7 eV à -2 eV, indiquant une liaison covalente entre l'atome du fer et l'atome de l'oxygène.

Par ailleurs la bande de conduction inoccupée de 0 eV à 5 eV se compose des états $d\text{-Sm}$ et quelques traces des états $d\text{-Fe}$. La présence des états $d\text{-Fe}$ dans le haut de la bande

de valence et au début de la bande de conduction de -7 eV à 3eV élimine l'existence de bande interdite et confère au composé SmFeO_3 un caractère métallique.

5. Etude du composé SmFeO_3 dopé par le hafnium :

Dans cette section on va étudier le composé SmFeO_3 dopé au hafnium en position substitutionnelle. Il convient de rappeler que dans la phase de pérovskite SmFeO_3 , les cations Sm occupent le site A et les cations Fe occupent le site B. Intuitivement, on peut penser que Hf remplace Sm puisque la taille de l'atome Hf est proche de la taille de l'atome Sm que de celle de l'atome Fe. Le rayon atomique $R_{\text{Hf}} = 208\text{pm}$, $R_{\text{Sm}} = 238\text{pm}$, $R_{\text{Fe}} = 156\text{pm}$. Le pourcentage de substitution réalisée est de 12.5% qui correspond à une concentration $x=0.125$ où x intervient dans la notation $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$.

Pour réaliser ce taux de substitution de Hf, nous avons construit une supercellule formée par : 8 atomes de Sm, 8 atomes de Fe et 24 atomes de O. dans laquelle on remplacera un atome de Sm par un atome de Hf. La figure 3.6 montre le site de Hf dans composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$.

Après relaxation du composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$, on note que le volume de la structure diminué, en effet, il était d'environ $155 \text{ \AA}^3$ pour le composé pur et atteint une valeur de $422,888 \text{ \AA}^3$ pour le composé dopé, cette diminution engendre une décroissance du paramètre de mille qui passe de $7.719 \text{ \AA}$ pour le composé pur à $7.506 \text{ \AA}$ pour $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$.

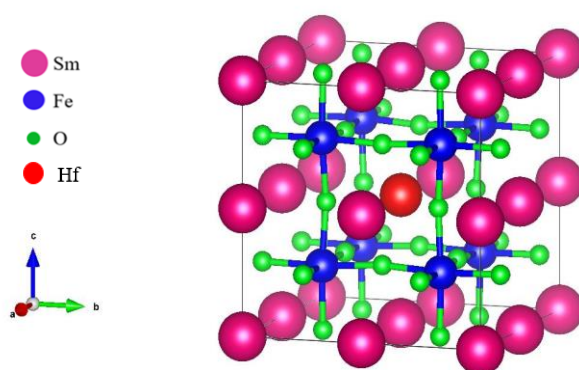


Figure 3.6 : Le site de Hf dans le composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$.

5.1. Les propriétés magnétiques de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$:

Dans le but d'identifier l'ordre magnétique du composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$, nous avons calculé son l'énergie totale dans chacun des états (AFM-A, AFM-C, FM, AFM-G). Le

tableau 3.5 regroupe les résultats obtenus. Les énergies totales des configurations AFM-G et FM sont très inférieures aux énergies des autres ordres magnétiques. Nonobstant les deux ordres AFM-G et FM sont très proches (vu leurs énergies qui sont presque égales), l'ordre AFM-G est le plus favorisé. Ceci peut révéler qu'une transition d'ordre AFM-G vers FM est possible sous l'effet d'une subtile perturbation du système. Enfin, pour inspecter l'origine du magnétisme et examiner la contribution de chaque atome, nous avons calculé les moments magnétiques de tous les atomes dans le composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$. Le tableau 3.6 illustre les valeurs des moments magnétiques totales et partielles du composé dans l'ordre AFM-G.

	Ordre magnétique	Energie du système(eV)
$\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$	AFM-A	-313.72020
	AFM-C	-312.64753
	FM	-314.81283
	AFM-G	-314.81284

Tableau 3.5 : Les énergies totales de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$ correspondant aux ordres magnétiques : AFM-A, AFM-C, FM, AFM-G.

	$M^{\text{états } s}$ (μ_B)	$M^{\text{états } p}$ (μ_B)	$M^{\text{états } d}$ (μ_B)	$M^{\text{total}}_{\text{atome}}$ (μ_B)
$\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$	+0.022	+0.042	+2.32	+2.384
	-0.012	-0.012	-2.358	-2.382
Sm	0.001	+0.001	+0.004 -0.008	+0.006 -0.006
Fe	+0.012 -0.012	+0.012 -0.012	+2.30 -2.30	+2.324 -2.324
O	+0.004	+0.024	+0.016	+0.044
Hf	+0.005	+0.005	-0.05	-0.04

Tableau 3.6 : Les moments magnétiques de SmFeO_3 dans l'ordre AFM-G.

Les résultats du tableau 3.6 montrent que la valeur du moment magnétique total résultante de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$ 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 $\pm 2.38 \mu_B$. On remarque aussi que c'est pratiquement les états d des atomes de Fe qui y sont responsables du magnétisme puisque le moment magnétique partiel des états d du fer seul ont une valeur de $\pm 2.3 \mu_B$. Notons par ailleurs que la contribution de l'atome Hf n'est que minime.

5.2. Propriétés électroniques de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$:

L'étude de la structure de bandes du composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$ est réalisée à travers l'analyse de sa densité d'états en fonction de l'énergie. La figure 3.7 montre la densité d'états des spin majoritaire et minoritaire du composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$ dans l'ordre AFM-G.

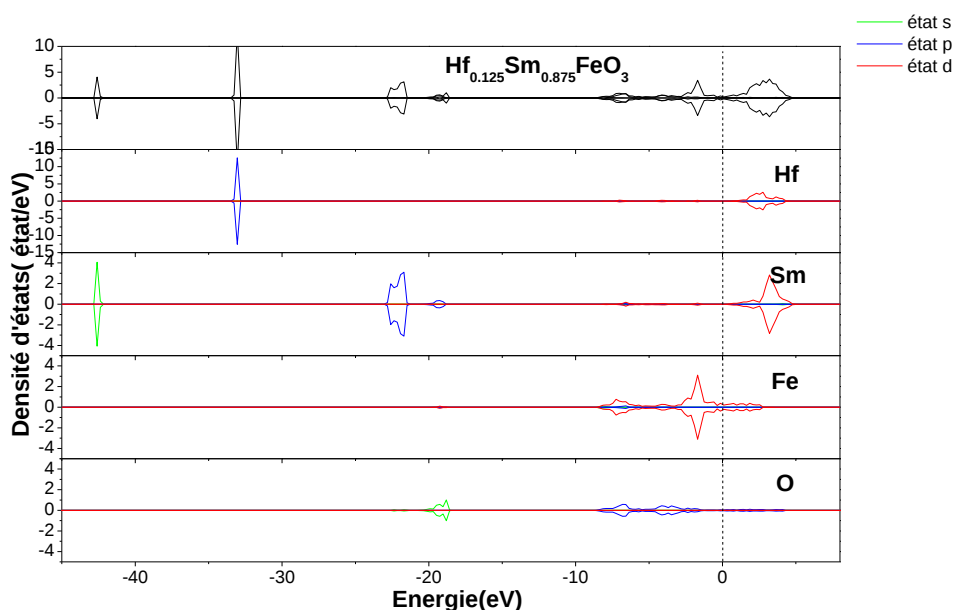


Figure 3.7 : Les densités d'états totale et partielles de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$ dans l'ordre magnétique AFM-G.

D'après la figure 3.7 remarque que le spectre de la densité d'états se situe de -43 eV à 5 eV. La bande de valence s'étend de -24 eV à 0 eV tandis que la bande de conduction se localise de 2.5 eV à 5 eV. Le niveau de Fermi est représenté par une ligne verticale

discontinue à 0 eV. Une symétrie parfaite de la densité d'états totale de spins majoritaire et minoritaire reflète l'ordre AFM de composé dopé.

Les plus basses bandes de -43 à -16 eV sont occupées par les états *s*-Sm, *p*-Sm, *p*-Hf et quelques traces des états *s*-O. Le haut de la bande de valence -7 eV à 0 eV est dominé principalement par les états *d*-Fe, une petite contribution vient des états *p*-O. Ainsi, le haut de la bande de valence est véhiculé principalement par le caractère électronique de *d*-Fe. Par ailleurs la bande de conduction inoccupée de 0 eV à 5 eV se compose des états *d*-Sm et *d*-Hf et quelques traces des états *d*-Fe. La densité d'états totale divulgue un caractère métallique de $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$ dû à la présence des états *d*-Fe au niveau de fermi. Notons par ailleurs qu'une nette hybridation entre les états *d*-Sm et *d*-Hf est localisée dans la bande de conduction de 2.5eV à 4.5 eV justifiant une liaison covalente entre l'atome de Sm et l'atome de Hf.

5.3. Conclusion :

L'étude des propriétés structurelles et de stabilité du composé SmFeO_3 affirme que la structure cubique est favorable, ainsi les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec ceux existants dans la littérature. Le calcul des propriétés magnétique divulgue un ordre ferromagnétique au composé considéré. Outre, la densité d'états analysée stipule que ce matériau présente un caractère purement métallique. Dans le deuxième volet de ce travail, le dopage de SmFeO_3 par le Hafnium en site interstitiel est investigué. La concentration considérée de 12.5%, est réalisée en construisant une supercellule comportant 8 atomes de Sm, 8 atomes de Fe et 24 atomes de O. La relaxation de la supercellule du composé $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$ a permis de noter une diminution dans le paramètre de maille. Par ailleurs, le caractère métallique est conservé pour le composé dopé. Toutefois, l'étude des propriétés magnétiques révèle un ordre AFM-G pour $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$, d'où une transition d'ordre du ferromagnétique vers l'antiferromagnétique résultante de la présence de l'atome Hf.

Références:

- [1] P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, J. Chem. Phys. 105 (1996) 9982-9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>
- [2] R.P. Feynman, Forces in Molecules, Phys. Rev. 56, 340, **1939**.
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13, 5188, **1976**
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390, **1944**.
- [5] R. L. Moreira, A. J. J.o. P. Dias, C.o. Solids, J. Phys. Chem. Solids 2007, 68(8), 1617. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.050>
- [6] A.S. Verma, V.K. Jindal, J. Alloys and Compounds 485 (2009) 514–518. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.001
- [7] J. Li, J. Alloys Compd. 1994, 203, L1.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons effectué une étude ab-initio des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des pérovskites multiferroïques SmFeO_3 et $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$. La méthode utilisée est celle des pseudo-potentiels PAW basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats obtenus durant ce travail sont résumés ci-dessous :

Dans la première partie, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé SmFeO_3 pur dans la structure cubique. Nous avons déterminé les paramètres structuraux (paramètre de maille, module de compression, le volume d'équilibre). 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 arrangements de spin différents : ferromagnétique (FM) et trois antiferromagnétique (AFM), antiferromagnétique de type A (AFM-A), antiferromagnétique de type C (AFM-C), antiferromagnétique de type G (AFM-G). L'étude a montré que SmFeO_3 a un caractère ferromagnétique (FM) avec un moment magnétique total de $2.845\mu_B$. Nous avons terminé par l'étude des propriétés électroniques qui montre que ce composé a un caractère métallique.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques du composé SmFeO_3 dopé par Hf avec une concentration de 12.5%. Cette étude nous a permis de faire les conclusions suivantes :

- Pour les propriétés structurales, le paramètre de maille diminue après relaxation, cette diminution engendre une décroissance du paramètre de maille qui passe de $7.719\text{\AA}$ pour le composé pur à $7.506\text{\AA}$ pour $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$.
- Les propriétés magnétiques révèlent un ordre (AFM-G) pour $\text{Hf}_{0.125}\text{Sm}_{0.875}\text{FeO}_3$.
- Concernant les propriétés électroniques, on a remarqué que le caractère métallique est conservé pour la concentration 12.5%.

Résumé :

Nous avons étudié dans ce travail les propriétés structurales, magnétiques et électroniques de la pérovskite cubique SmFeO_3 pur et composé $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ dopé par l'hafnium Hf avec une concentration 12.5% pour améliorer ces propriétés, nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels PAW basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différents approximations (GGA-PBE).

Mot clés : pérovskite, DFT, hafnium, SmFeO_3 .

ملخص:

درسنا في هذا العمل الخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونية لمكعبات البيروفسكايت المكعب SmFeO_3 ، بتركيز 12.5٪ لتحسين هذه الخصائص ، استخدمنا Hf مخدر مع الهافنيوم $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ ، Hf النقي والمركب وإمكانية التبادل والارتباط (DFT) الزائفة المحتملة على أساس الكثافة يتم التعامل مع النظرية الوظيفية PAW طريقة بتقديرات مختلفة (GGA-PBE).

الكلمات لمفتاحية: perovskite ، DFT ، الهافنيوم ، SmFeO_3 .

Abstract :

We studied in this work the structural, magnetic and electronic properties of cubic perovskite pure SmFeO_3 and compound $\text{Hf}_x\text{Sm}_{1-x}\text{FeO}_3$ doped with hafnium Hf with a concentration of 12.5% to improve these properties, we used the PAW pseudo-potential method based on Density Functional Theory (DFT) and The Exchange and Correlation Potential is treated by different approximations (GGA-PBE).

Keywords: perovskite, DFT, hafnium , SmFeO_3 .