

THÈSE

N° d'ordre : 3242

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Discipline : **Physique**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Présentée et soutenue le 21/09/2019 par :

Sara MTOUGUI

Contribution à l'étude des propriétés magnétiques de certains nanomatériaux type pérovskites, simple : BiFeO_3 , CeFeO_3 et CeCrO_3 , double : $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ et triple : $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ par la méthode Monte Carlo

JURY :

Abdelilah BENYOUSSEF	PES	l'académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat Maroc	Président
Lahoucine BAHMAD	PES	Faculté des sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse
Soumia ZITI	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Co-Directrice de thèse
Said BENMOKHTAR	PES	Faculté des Sciences Ben M'Sik, Université Hassan II Casablanca	Rapporteur/ Examineur
Abdellah BAH	PES	Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Hicham LABRIM	PhD	Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat-Maroc	Invité

Année Universitaire : 2018/2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي بِنِعْمَتِهِ تَتِمُّ الصَّالِحَاتُ

Dédicace

*À la mémoire de mes grands-parents
Puisse Dieu les accueillir dans son infinie Miséricorde
À mes très chers parents
À mes très chers frères Anouar, Ayoub et Ilyass
À tous ceux qui m'ont aidée
À tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin
À tous ceux qui ont cru en moi
À tous ceux qui m'ont fait confiance
À tous ceux qui m'ont encouragé
À tous ceux qui ont supporté mes questions incessantes*

Je vous dédie ce Manuscrit avec toute la grâce du monde

Sara

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI) du département de physique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur Lahoucine BAHMAD, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat et la co-direction de Madame Soumia ZITI, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat.

Toute ma gratitude et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Lahoucine BAHMAD, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des sciences Université Mohammed V de Rabat pour le formidable encadrement qu'il m'a accordé. sa disponibilité, ses expériences et son sens de transmission des connaissances scientifiques m'ont permis de mener à bien ce travail.

Un spécial remerciement à ma Co-directrice de thèse Madame Soumia ZITI, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences Université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir guidée, encouragée, conseillée tout au long de ce travail. Je ne peux que la remercier, non seulement pour ses compétences scientifiques, mais aussi pour ses qualités humaines, sers conseils judicieux et ses attentions aux détails.

J'adresse mes remerciements les plus profonds au professeur Abdelilah BENYOUSSEF, membre résident à l'Académie Hassan II des Sciences et Technologies, Rabat, Maroc, qui m'a fait l'honneur d'être le président de mon Jury de thèse. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur Hamid EZ-ZAHRAOUY, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ma thèse. Vos remarques et votre sens du devoir m'ont énormément marqué. Soyez assuré, Monsieur, de ma profonde gratitude.

Mes remerciement s'adressent également à Monsieur Said BENMOKHTAR, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de mon rapport de thèse. Ses remarques et ses recommandations sont très bénéfiques pour ce mémoire de thèse. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde considération.

Je suis très honoré que Monsieur Abdellah BAH, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'École normale supérieure de l'enseignement technique, Université Mohammed V de Rabat, ait accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de ma respectueuse considération et de ma profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines.

Je voudrais tout particulièrement exprimer ma reconnaissance à Monsieur Hicham LABRIM, Docteur chercheur au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), qui m'a suivi tout au long de cette thèse et d'avoir accepté mon invitation au jury. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance, pour son aide, sa disponibilité, ses nombreux conseils et son soutien sans faille.

Veuillez recevoir, Messieurs, Madame, l'expression de mon respect et de ma profonde gratitude.

Si je suis arrivée là aujourd'hui, c'est aussi parce que j'ai rencontré sur mon chemin des personnes qui m'ont apporté le meilleur d'elles-mêmes et m'ont hissé vers l'excellence.

Je tiens à remercier toute l'équipe de recherche Mesdemoiselles Najlae EL MEKKAOUI, Samira IDRISSE, Rajaa KHALLADI et Ibtissam ELHOUSNI pour leur collaboration.

Ne pouvant malheureusement pas citer toutes les personnes que j'ai rencontré durant mon parcours et qui ont pu contribuer d'une façon ou d'une autre, de près ou de loin, à l'aboutissement de cette thèse, je leur dis à toutes merci d'avoir été là à cet instant précis où je les ai rencontrées et où ils m'ont apporté cette aide qui a sûrement contribué à aller au bout de cette thèse.

Cette thèse s'est rédigée avec l'encouragement continu, le soutien financier et moral constant et la bienveillance sensationnelle de ma tendre très chère mère Siham et mon adorable aimable père Abdelhafid. Merci à vous deux pour tout ce que vous avez fait pour moi durant tout le parcours de ma vie et grâce auquel je suis là présente aujourd'hui. Mille merci à ma petite famille, pour toutes les petites aussi bien que les très grandes choses que vous m'avez présentées et que je n'oublierai jamais, vous étiez tous présents chaque moment où j'avais besoin de vous, merci pour votre dévouement illimité et votre amour zélé.

Merci à tous les membres de ma grande famille, particulièrement ma tante Hajja Fatema, son mari et mes chers cousins, pour chaque douce parole prononcée et chaque belle prière provenant

de leur cœur purs et limpides, traversant mon âme comme une flèche, me redonnant un grand et nouvel espoir pour demain et repoussant tout sentiment répugnant.

Résumé

Les matériaux de formule générale ABO_3 , $A_2BB'O_6$, $A_3BB'B''O_9$ et $AA'_3B_4O_{12}$ appartiennent à la famille des pérovskites et sont intéressants comme sujet de recherche dans les applications industrielles. Ces matériaux présentent un intérêt significatif pour les applications en spintronique et photovoltaïque en raison de leur faible coût, de leur adaptabilité et de leur stabilité thermique.

Dans ce travail, le comportement magnétique des pérovskites : $BiFeO_3$, $CeFeO_3$, $CeCrO_3$, Pb_2FeReO_6 et la pérovskite triple $LaSr_2Cr_3O_9$ a été étudié en utilisant des simulations Monte Carlo. Dans une première étape, nous avons étudié les diagrammes de phase de l'état fondamental illustrant les configurations stables en l'absence de la température ($T=0$). D'autre part, pour une température non nulle, nos études se sont focalisées sur l'effet de la variation des différents paramètres physiques, intrinsèques et extrinsèques, sur les comportements des aimantations et des susceptibilités partielles et totales de ces composés. Ces paramètres physiques intrinsèques sont : le couplage d'interaction d'échange, le champ cristallin, et le moment magnétique de spin. Alors que le paramètre physique extrinsèque auquel nous sommes principalement intéressés est le champ magnétique extérieur. En plus, nous avons pu déterminer la température de transition de chaque composé. Finalement, nous achevons cette thèse par une conclusion et des perspectives.

***Mots-clés** : Pérovskites ; Simulation Monte Carlo ; Propriétés Magnétiques ; Spintroniques ; Température de Transition.*

Abstract

Materials with the chemical formula ABO_3 , $A_2BB'O_6$, $A_3BB'B''O_9$ and $AA'_3B_4O_{12}$ belong to the perovskite family and represent a hot topic study for industrial applications. These materials exhibit a significant interest for spintronic and photovoltaic applications because of their low price, adaptability, and their thermal stability.

In this work, the magnetic behavior of the perovskites $BiFeO_3$, $CeFeO_3$, $CeCrO_3$, Pb_2FeReO_6 and the triple perovskite $LaSr_2Cr_3O_9$ was studied using Monte Carlo simulations. In a first step, we studied the ground state phase diagrams illustrating the stable phases in the absence of the temperature ($T=0$). On the other hand, for a non-zero temperature, our studies have focused on the effect of the variation of different physical parameters on both the behavior of the partial and total magnetizations and susceptibilities of such compounds. These physical parameters are the exchange coupling interaction, the crystal field and the external field. In addition, we have determined the transition temperature of each compound for various predefined physical parameters. Finally, we complete this thesis with a conclusion and perspectives.

Keywords: *Perovskites; Monte Carlo Simulation; Magnetic properties; Spintronic; Critical Temperature.*

Table des matières

Dédicace	1
Remerciements	2
Résumé	5
Abstract	6
Liste des figures.....	11
Liste des publications	15
Introduction Générale.....	17
Chapitre I : Vue d'ensemble sur les multiferroïques pérovskites.....	23
I.1. Contexte général.....	24
I.2. Les applications des pérovskites	25
I.3. Les différents types de pérovskites.....	27
I.3.1. Les pérovskites simples.....	27
I.3.2. Les pérovskites doubles.....	28
I.3.3. Les pérovskites triples	28
I.3.4. Les pérovskites quadruples.....	28
I.1.1. Les anti-pérovskites.....	29
I.1.2. Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques	29
I.2. Les propriétés magnétiques des pérovskites.....	30
I.4.1. Les phénomènes critiques.....	34
A. La singularité.....	35
B. Les transitions de phase.....	35
C. Les paramètres d'ordre et brisure de symétrie.....	36
D. Classification des transitions de phase	36
i. Classifications d'Ehrenfest.....	36
ii. Classifications de Landau.....	37
I.4.2. Théorie du champ cristallin	37
I.4.3. Mécanisme d'échange magnétique	39
i. Interaction d'échange direct.....	40
ii. Interaction d'échange indirect.....	40
I.4.4. Types de température de transition.....	40

i.	La température de Curie	41
ii.	La température de Néel	41
iii.	La température de compensation.....	42
iv.	La température de blocage (en anglais Blocking temperature)	42
I.4.5.	Cycles d'hystérésis.....	43
I.4.6.	Matériaux magnétiques durs et doux.....	44
I.5.	Les propriétés spintroniques.....	46
I.5.1.	L'histoire de la spintronique.....	47
I.6.	Les propriétés électriques.....	48
I.7.	Les propriétés mécaniques	50
I.8.	Les propriétés optiques.....	50
I.9.	Les propriétés thermiques.....	51
Chapitre II : Modèles théoriques et méthodes de simulations numériques		53
II.1.	Modèles théoriques.....	54
II.1.1.	Les modèles de spin.....	54
II.1.1.1.	Le modèle d'Ising.....	54
II.1.1.2.	Le modèle XY	55
II.1.1.3.	Le modèle d'Heisenberg.....	55
II.1.1.4.	Les modèles de Blume-Capel et Blume-Emery-Griffiths	56
II.2.	Méthodes de simulation numérique.....	57
II.2.1.	Les simulations de Monte Carlo.....	57
II.2.1.1.	L'histoire de la simulation Monte Carlo.....	58
II.2.1.2.	Les principes de la simulation de Monte Carlo	59
II.2.1.3.	La mise en œuvre de l'algorithme de Metropolis.....	61
II.2.1.4.	Les mesures des grandeurs thermodynamiques.....	62
II.2.1.5.	Organigramme des simulations de Monte Carlo	63
I.	64
Chapitre III : Contribution à l'étude des pérovskites simples BiFeO_3 , CeFeO_3 et CeCrO_3		
III.1.	Introduction	65
III.2.	Propriétés magnétiques de la pérovskite BiFeO_3 : simulation de Monte Carlo.....	65
III.2.1.	Modèle théorique.....	66
III.2.2.	Résultats et discussion.....	67

III.2.2.1.	Etude de l'état fondamental	67
III.2.2.2.	Résultats Monte Carlo	68
III.2.3.	Conclusion.....	72
III.3.	Etude des propriétés magnétiques de la pérovskite CeFeO_3 : simulations de Monte Carlo..	73
III.3.1.	Modèle théorique.....	73
III.3.2.	Résultats et discussion.....	75
III.3.2.1.	Etude de l'état fondamental	75
III.3.2.2.	La simulation Monte Carlo.....	78
III.3.3.	Conclusion.....	87
III.4.	Propriétés magnétiques de la pérovskite Orthochromite de Cérium CeCrO_3 à base de terre rare	88
III.4.1.	Modèle théorique.....	89
III.4.2.	Résultats et discussion.....	90
III.4.2.1.	Etude des états fondamentaux	90
III.4.2.2.	La simulation Monte Carlo.....	93
III.4.3.	Conclusion.....	101
Chapitre IV : Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$		102
IV.1.	Diagrammes de phases et propriétés magnétiques de la pérovskite double $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ (Article soumis).....	103
IV.1.1.	Modèle théorique.....	104
IV.1.2.	Résultats et discussion.....	105
IV.1.2.1.	Etude des états fondamentaux	105
IV.1.2.2.	La simulation Monte Carlo.....	108
IV.1.3.	Conclusion.....	112
IV.2.	Diagrammes de phases et propriétés magnétiques de la pérovskite triple $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$	112
IV.2.1.	Modèle théorique.....	113
IV.2.2.	Résultats et discussion.....	114
IV.2.2.1.	Etude des états fondamentaux	114
IV.2.2.2.	La simulation Monte Carlo.....	116
IV.2.3.	Conclusion.....	120
IV.3.	Les propriétés électroniques et magnétiques de la pérovskite quadruple $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (Article en préparation).....	121

Conclusion générale et perspectives.....	123
Annexe : Méthode ab-initio, code Quantum Espresso	127
V. L'approche ab-initio	127
V.1. L'équation de Schrödinger	127
V.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	128
V.3. L'approximation de Hartree	128
V.4. L'approximation de Hartree-Fock	129
V.5. La Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)	129
V.6. Quantum Espresso	132
Références	134

Liste des figures

Figure I.1 : Cellule unitaire de la structure d'une pérovskite simple exemple BaTiO_3 .

Figure 02 : Représentation des matériaux diamagnétique et paramagnétique ainsi que les matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques [72].

Figure I.3 : Représentation des différents ordres de magnétisme : (a) Paramagnétisme, (b) ferromagnétisme, (c) antiferromagnétisme, (d) antiferromagnétisme incliné ou ferromagnétisme faible et (e) ferrimagnétisme [73].

Figure I.4 : Représentation des différents types d'ordre antiferromagnétique proportionnel (a) type A (b) type C (c) type G and (d) type E [74].

Figure I.5 : Représentation des différents types d'ordre antiferromagnétique disproportionnel (a) sinusoïdal and (b) cycloïdal [75].

Figure I.6 : Champ cristallin se divisant en symétrie octaédrique [87].

Figure I.7 : Arrangement spatial des ligands dans le champ d'un ligand octaédrique par rapport aux cinq orbitales d [87].

Figure I.8. L'aimantation en fonction de la température. La courbe rouge représente l'aimantation refroidie en présence du champ magnétique externe et la bleue représente l'aimantation sans champ magnétique externe [97].

Figure I.9. Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. Les points d'interception sont le champ coercitif H_C et l'aimantation rémanente M_R [100].

Figure I.10. Cycles d'hystérésis pour différents types de matériaux : les matériaux durs sont représentés par la courbe rose tandis que les matériaux doux sont représentés par la courbe verte [103].

Figure II.1. Organigramme représentant les étapes majeures des simulations Monte Carlo avec l'algorithme Metropolis.

Figure 0 : Visualisation de la structure de BiFeO_3 .

Figure III.2 : Diagrammes de phase des états fondamentaux : dans le plan (H, Δ) en (a) pour $J = 1$, dans le plan (H, J) en (b) pour $\Delta = 1$, dans le plan (Δ, J) en (c) pour $H = 0$.

Figure III.3 : Profils de l'aimantation thermique totale en (a) et de la susceptibilité thermique totale en (b) pour $H=0$ et $J=1$ et pour les différentes valeurs du champ cristallin $\Delta = -1, 0$ et 1 .

Figure III.4 : L'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour $H = 0$ en (a) pour différentes valeurs de couplage d'interaction d'échange $J = -1, -4, 1$ et $T = 0.25$ K, en (b) pour différentes valeurs de température $T = 0.01, 2, 10$ et $J = 1$.

Figure III.5 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange pour $H = 0$, $T = 0.25$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -1, 0$ et 1 .

Figure III.6 : L'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe en (a) pour $\Delta = J = 1$ et $T = 0.25, 2$ et 10 K. En (b) pour $T = 0.25$ $J = 1$ et $\Delta = -1, 0$ et 1 . En (c) pour $\Delta = 0$, $T = 0.25$ et $J = -1$ et $+1$.

Figure III.7 : La géométrie du Cérium Orthoferrite (CeFeO_3).

Figure III.8: Diagrammes de phases de la pérovskite CeFeO_3 : (a) dans le plan (J_1, J_2) pour $H=0$, $\Delta = 0$ et $J_3=1$; (b) dans le plan (J_3, J_2) pour $H=0$ $\Delta = 0$ et $J_1=1$; (c) dans le plan (J_3, J_1) pour $H=0$, $\Delta = 0$ et $J_2=1$; (d) dans le plan (J_1, Δ) pour $H=0$ et $J_2=J_3=1$; (e) dans le plan (J_2, Δ) pour $H=0$ et $J_1=J_3=1$; (f) dans le plan (Δ, J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$; (g) dans le plan (H, J_1) pour $\Delta = 0$ et $J_2=J_3=1$; (h) dans le plan (H, J_2) pour $\Delta = 0$ et $J_1=J_3=1$; (i) dans le plan (H, J_3) pour $\Delta = 0$ et $J_1=J_2=1$; (j) dans le plan (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$.

Figure III.9 : Comportement thermique de l'aimantation totale et de la susceptibilité pour la pérovskite CeFeO_3 avec : $H=0$, $\Delta = 0$ et $J_1=J_2=J_3=1$.

Figure III.10 : Le comportement thermique des susceptibilités totales pour la pérovskite CeFeO_3 pour : $\Delta = -5, 0$ et 6 , $H=0$ et $J_1=J_2=J_3=1$.

Figure III.11 : L'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$, en (a) pour $J_1=J_2=J_3=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_2=J_3=1$ et $J_1=-4, 1$ et 5 . En (c) pour $T=1$ K, $J_1=J_3=1$ et $J_2=-4, 1$ et 5 . En (d) pour $T=1$ K, $J_1=J_2=1$ et $J_3=-4, 1$ et 5 .

Figure III.12 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_1 entre les atomes Ce-Ce pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_2=J_3=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_2=J_3=1$ et $\Delta = -5, 0$ et 6 . En (c) pour $T=1$ K, $\Delta = 0$, $J_3=1$ et $J_2=-4, 1$ et 5 . En (d) pour $\Delta = 0$, $T=1$ K, $J_2=1$ et $J_3=-4, 1$ et 5 .

Figure III.13 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_2 entre les atomes Fe-Fe pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_1=J_3=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_1=J_3=1$ et $\Delta = -5, 0$ et 6 . En (c) pour $T=1$ K, $\Delta = 0$, $J_3=1$ et $J_1=-4, 1$ et 5 . En (d) pour $\Delta = 0$, $T=1$ K, $J_1=1$ et $J_3=-4, 1$ et 5 .

Figure III.14 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_3 entre les atomes Ce-Fe pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_1=J_2=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_1=J_2=1$ et $\Delta = -5, 0$ et 6 . En (c) pour $T=1$ K, $\Delta = 0$, $J_2=1$ et $J_1=-4, 1$ et 5 . En (d) pour $\Delta = 0$, $T=1$ K, $J_1=1$ et $J_2=-4, 1$ et 5 .

Figure III.15 : Les cycles d'hystérésis pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $T=1$ K, 10 et 50 , et les valeurs fixes de $\Delta = 0$ et $J_1=J_2=J_3=1$. En (b) pour $\Delta = -6, 0$ et 6 pour $T=1$ K et $J_1=J_2=J_3=1$. En (c) pour $J_1=-4, 1$ et 5 pour $T=1$ K, $\Delta = 0$ et $J_2=J_3=1$.

Figure III.16 : La géométrie du Cérium Orthoferrites CeCrO_3 .

Figure III.17 : Diagramme de phase de la pérovskite CeCrO_3 dans (a) le plan (J_1, J_2) pour $H=0$, $\Delta = 0$ et $J_3=1$. En (b) dans le plan (J_1, J_3) pour $H=0$, $\Delta = 0$ et $J_2=1$. En (c) dans le plan (J_2, J_3) pour $H=0$, $\Delta = 0$ et $J_1=1$. En (d) dans le plan (J_1, Δ) pour $H=0$ et $J_2=J_3=1$. En (e) dans le plan (J_2, Δ)

pour $H=0$ et $J_1=J_3=1$. En (f) dans le plan (Δ, J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$. En (g) dans le plan (H, J_1) pour $\Delta=0$ et $J_2=J_3=1$. En (h) dans le plan (H, J_2) pour $\Delta=0$ et $J_1=J_3=1$. En (i) dans le plan (H, J_3) pour $\Delta=0$ et $J_1=J_2=1$. En (j) dans le plan (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$.

Figure III.18 : Comportement thermique de l'aimantation totale et de la susceptibilité de la pérovskite CeCrO_3 en l'absence du champ magnétique externe et pour $\Delta=30$ et $J_1=J_2=J_3=30$.

Figure III.19 : Le comportement thermique de la chaleur spécifique C_v pour la pérovskite CeCrO_3 en l'absence du champ magnétique externe pour $\Delta=30$ et $J_1=J_2=J_3=30$.

Figure III.20 : L'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$, en (a) pour $J_1=-2, J_2=J_3=-1$ et $T=1, 5$ et 10 . En (b) pour $T=1, J_2=J_3=-1$ et $J_1=-6, -2$ et 6 . En (c) pour $T=1, J_1=-2, J_3=-1$ et $J_2=-6, -1$ et 6 . En (d) pour $T=1, J_1=-2, J_2=-1$ et $J_3=-6, -1$ et 6 .

Figure III.21 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_1 entre les atomes Ce-Ce pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_2=-2, J_3=-1$ et $T=1, 5$ et 10 . En (b) pour $T=1, J_2=J_3=-1$ et $\Delta=-3, 0$ et 3 . En (c) pour $T=1, \Delta=0, J_3=-1$ et $J_2=-6, -1$ et 6 . En (d) pour $\Delta=0, T=1, J_2=-1$ et $J_3=-6, -1$ et 6 .

Figure III.22 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_2 entre les atomes Cr-Cr pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_1=-2, J_3=-1$ et $T=1, 5$ et 10 . En (b) pour $T=1, J_1=-2, J_3=-1$ et $\Delta=-3, 0$ et 3 . En (c) pour $T=1, \Delta=0, J_3=-1$ et $J_1=-6, -2$ et 6 .

Figure III.23 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_3 entre les atomes Ce-Cr pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$. En (a) pour $T=1, J_1=-2, J_2=-1$ et $\Delta=-3, 0$ et 3 . En (b) pour $T=1, \Delta=0, J_2=-1$ et $J_1=-6, -2$ et 6 . En (c) pour $\Delta=0, T=1, J_1=-2$ et $J_2=-6, -1$ et 6 .

Figure III.24 : Les cycles d'hystérésis de la pérovskite CeCrO_3 . En (a) pour $\Delta=0, J_1=-2, J_2=J_3=-1$ et $T=1, 5$ et 10 ; En (b) pour $T=1, \Delta=0, J_2=J_3=-1$ et $J_1=-6, -2$ et 6 ; En (c) pour $T=1, \Delta=0, J_1=-2, J_3=-1$ et $J_2=-6, -1$ et 6 ; En (d) pour $T=1, \Delta=0, J_1=-2, J_2=-1$ et $J_3=-6, -1$ et 6 .

Figure IV.1 : Géométrie de la pérovskite double $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$.

Figure IV.2: Diagrammes de phase de l'état fondamental du composé $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ dans différents plans: (a) plan (J_1, J_2) pour $J_3=-1$ et $(H=\Delta=0)$; (b) plan (J_1, J_3) pour $J_2=-1$ et $H=\Delta=0$; (c) plan (J_2, J_3) pour $J_1=-1$ et $H=\Delta=0$; (d) plan (H, J_2) pour $J_1=J_3=-1$ et $\Delta=0$; (e) plan (H, Δ) $J_1=J_2=J_3=-1$ et (f) plan (Δ, J_1) pour $H=0$ et $J_2=J_3=-1$.

Figure IV.7. Diagrammes de phase des états fondamentaux du composé $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ plans indifférents: (a) dans le plan (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$; (b) dans le plan (H, J_1) pour $J_2=J_3=1$ et $\Delta=50$; (c) dans le plan (H, J_2) pour $J_1=J_3=1$ et $\Delta=50$; (d) dans le plan (H, J_3) $J_1=J_2=1$ et $\Delta=50$ et (e) dans le plan (Δ, J_1) $J_2=J_3=1$ et $H=0$.

Figure IV.8 : L'aimantation totale et la susceptibilité totale en fonction de la température pour les valeurs fixes du couplage réduit et du champ cristallin $R_1 = 0.87$, $R_2 = 0.75$ et $d = 0.62$, respectivement, en l'absence du champ magnétique externe $h = 0$.

Figure IV.9 : L'aimantation totale par rapport au champ cristallin réduit en l'absence du champ magnétique externe $h = 0$, pour les valeurs réduites du couplage d'échange $R_1 = 0.82$ et $R_2 = 0.75$, et pour différentes valeurs de $T = 1, 10$ et 20 .

Figure IV.10 : Magnétisation totale vs champ cristallin réduit pour $T = 1$, les valeurs réduites du couplage d'échange $R_2 = 0.75$ et pour différentes valeurs de $R_1 = 0.5$ et 0.87 .

Figure IV.11: L'aimantation totale vs le champ magnétique externe réduit en l'absence du champ cristallin réduit $d = 0$, pour les valeurs réduites du couplage d'échange $R_1 = 0.87$, $R_2 = 0.75$ et pour différentes valeurs de $T = 1, \dots, 60$.

Figure IV.12 : L'aimantation réduite en fonction de la température en l'absence du champ cristallin réduit $d = 0$, pour les valeurs réduites des couplages d'échange $R_1 = R_2 = 1$ et pour différentes valeurs de $T = 1, \dots, 60$.

Liste des publications

1. **S. Mtougui**, R. Khalladi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Magnetic properties of the perovskite BiFeO₃: Monte Carlo simulation, Superlattices and Microstructures, Volume 123, 2018, Pages 111-118, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.005>.
2. **S. Mtougui**, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, S. Idrissi, L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, Study of the magnetic properties of the perovskite CeFeO₃: Monte Carlo Simulations, Computational Condensed Matter, Volume 17, 2018, e00329, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00329>.
3. **S. Mtougui**, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Magnetic properties of the rare earth cerium orthochromite perovskite CeCrO₃, Computational Condensed Matter, Volume 17, 2018, e00331, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00331>.
4. **Mtougui, S.**, El Mekkaoui, N., Ziti, S. et al. Appl. Phys. A (2019) 125: 491. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2781-8>.
5. R. Khalladi, **S. Mtougui**, S. Idrissi, L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, Magnetic properties and phase diagrams of the inter-metallic compound GdRhIn₅ by Monte Carlo simulations, Chinese Journal of Physics, Volume 56, Issue 6, 2018, Pages 2937-2947, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.09.028>.
6. S. Idrissi, R. Khalladi, S. Ziti, N. El Mekkaoui, **S. Mtougui**, H. Labrim, I. El Housni, L. bahmad, The electronic and magnetic proprieties of the rare earth-based quaternary Heusler compound LuCoVGe, Physica B: Condensed Matter, Volume 562, 2019, Pages 116-123, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.03.018>.
7. El Mekkaoui, N., Idrissi, **S., Mtougui**, S. et al. Appl. Phys. A (2019) 125: 582. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2880-6>.
8. S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, R. Khalladi, **S. Mtougui**, N. El Mekkaoui, I. El Housni, L. Bahmad, Magnetic properties of the Heusler compound CoFeMnSi: Monte Carlo simulations, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Volume 527, 2019, 121406, <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.121406>.
9. R. Khalladi, H. Labrim, S. Idrissi, **S. Mtougui**, I. El Housni, S. Ziti, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, Magnetic properties study of the anti-perovskite Mn₃CuN compound by Monte Carlo simulations, Solid State Communications, Volume 290, 2019, Pages 42-48, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.12.018>.

10. Idrissi, S., Bahmad, L., Ziti, S., Labrim, H., El Mekkaoui, N., Khalladi, R., El Housni, I., **Mtougui, S.** Magnetic properties of the new quaternary Heusler compound NbRhCrAl (2019) Applied Physics A: Materials Science and Processing, 125 (5), art. no. 306. DOI: 10.1007/s00339-019-2580-2.
11. El Housni, I., Labrim, H., El Mekkaoui, N., Idrissi, S., Khalladi, R., **Mtougui, S.**, Ziti, S., Bahmad, L. Magnetic Properties Study of the Nano-Alloy Fe_{1+x}Co_{1-x} by Monte-Carlo Simulations (2019) SPIN, 9 (1), art. no. 1950002. DOI: 10.1142/S2010324719500024.
12. Idrissi, S., Labrim, H., Ziti, S., Khalladi, R., El Mekkaoui, N., El Housni, I., **Mtougui, S.**, Bahmad, L. Magnetic Properties of the Double Perovskite Bi₂FeCrO₆ (2019) Journal of Electronic Materials. DOI: 10.1007/s11664-019-07110-z.
13. El Housni, S. Idrissi, N. El Mekkaoui, **S. Mtougui**, R. Khalladi, H. Labrim, S. ZITI and L. Bahmad. Ground state phase diagrams and the magnetic properties of the double perovskite La₂NiMnO₆. Accepted in Multidiscipline Modeling in Materials and Structures (2019).
14. S. Idrissi, L. Bahmad, R. Khalladi, I. El Housni, N. El Mekkaoui, **S. Mtougui**, H. Labrim, S. Ziti, Phase diagrams, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NbRhCrAl, Chinese Journal of Physics, Volume 60, 2019, Pages 549-563, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.05.036>.
15. N. El Mekkaoui, S. Idrissi, **S. Mtougui**, I. El Housni, R. Khalladi, S. Ziti, H. LABRIM and L. Bahmad. Magnetic properties of the double perovskite ruthenate compound Sr₂YRuO₆. Accepted Manuscript in Chinese Physics B (2019).
16. S. Idrissi, R. Khalladi, **S. Mtougui**, S. Ziti, H. Labrim, I. El Housni, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, Magnetism and phase diagrams of the double perovskite Sr₂CrIrO₆: Monte Carlo simulations, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Volume 523, 2019, Pages 714-722, <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.03.004>

Introduction Générale

Introduction Générale

L'utilisation des matériaux fonctionnels, stables, aux meilleures performances et à faible coût, est une exigence de la technologie de pointe et de l'industrie moderne. C'est ainsi que la fabrication et le développement des matériaux nouveaux, aux propriétés physiques fascinantes, constitue un champ principal de recherche en sciences des matériaux. Les utilisateurs des matériaux doivent connaître leurs propriétés et leurs performances principales. Cela couvre les domaines économique, environnemental et scientifique. Ces matériaux se distinguent par le domaine d'emploi aux matériaux structuraux utilisés principalement pour la fabrication de structures résistantes, d'où l'intérêt prioritaire pour les propriétés et performances mécaniques et les matériaux fonctionnels recherchés pour obtenir des performances particulières, le plus souvent liées à des propriétés physico-chimiques telles que les matériaux semi-conducteurs pour la microélectronique ou des lunettes pour leur transparence en lumière visible. Sur le plan économique, nous pouvons segmenter les matériaux selon trois axes, les matériaux traditionnels bien connus (aciers de construction, briques, verre à vitre et aluminium), ce sont les moins chers. Ils bénéficient d'une connaissance étendue des conditions de leur mise en œuvre. Il existe de nombreuses références et leur comportement a été étudié et décrit en détail. Le deuxième type concerne les matériaux avancés tels que les tôles revêtues, les alliages légers, les polymères renforcés et les aciers à haute élasticité. Ils sont fabriqués par extrapolations et optimisations de certaines propriétés des matériaux traditionnels. Le dernier type est les nouveaux matériaux, ils apportent de nouvelles propriétés, même révolutionnaires, par exemple composites haut de gamme et matériaux supraconducteurs.

Les origines du magnétisme sont restées mystérieuses pendant longtemps, mais elles sont beaucoup mieux comprises aujourd'hui. Historiquement, l'existence de forces magnétiques a été découverte avec des aimants. Les manifestations dans lesquelles le magnétisme était auparavant connu sont celles correspondant à des aimants naturels ou des pierres magnétiques, telles que la magnétite (oxyde de fer). Les Grecs et les Chinois ont été les premiers à utiliser ce minéral, ce qui permet d'attirer d'autres pièces du même matériau et du fer. Chronologiquement, au 17^{ème} siècle, William Gilbert fut le premier à étudier systématiquement le phénomène du magnétisme en utilisant des méthodes scientifiques. Les premières investigations théoriques ont été attribuées à Carl Friedrich Gauss, tandis que les

premières études quantitatives sur les phénomènes magnétiques ont été initiées au 18^{ème} siècle par le scientifique français Charles Coulomb. Le physicien danois Hans Christian Oersted a d'abord suggéré un lien entre l'électricité et le magnétisme, tandis que le scientifique français André Marie Ampère et le scientifique anglais Michael Faraday réalisaient des expériences impliquant des interactions de champs magnétiques et électriques. Au 19^{ème} siècle, James Clerk Maxwell a jeté les bases théoriques de la physique de l'électromagnétisme. La compréhension moderne des phénomènes magnétiques dans la matière condensée provient des travaux de Pierre et Marie Curie, qui ont examiné l'effet de la température sur les matériaux magnétiques et ont observé que le magnétisme avait soudainement disparu au-dessus d'une certaine température critique dans des matériaux tels que le fer. Pierre Weiss a proposé une théorie du magnétisme basée sur un champ moléculaire interne, proportionnel à la magnétisation moyenne qui aligne spontanément les micro-aimants électroniques dans les matériaux magnétiques. JMD Coey [1] a résumé l'histoire du magnétisme à sept âges. On peut voir à quel point la compréhension et la fonctionnalité du magnétisme ont évolué, principalement en raison de l'utilisation et du développement de nouvelles technologies basées sur des phénomènes et des matériaux basés sur le magnétisme.

En outre, avec l'apparition de l'électricité, on observe une connexion entre le courant électrique et le champ magnétique : les mouvements d'électrons peuvent générer un champ magnétique. Ce phénomène s'appelle l'électromagnétisme. Les champs électromagnétiques peuvent se propager dans l'espace. Aujourd'hui, le magnétisme évoque l'une des forces d'attraction les plus importantes à l'échelle humaine. Le développement de la recherche en physique atomique se dirige vers l'infiniment petit, appelé nanotechnologie. La nanotechnologie est une nouvelle approche pour comprendre et maîtriser les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique. Cette approche devrait également apporter une contribution essentielle à la résolution des problèmes mondiaux et environnementaux en produisant des produits et des procédés pour une utilisation plus spécifique. Cela réduit également la taille des systèmes et augmente leurs capacités. La famille des pérovskites constitue l'un des systèmes les plus importants utilisés en nanotechnologie.

L'intérêt pour la famille des pérovskites a débuté dans les années 1960, quand ils ont été étudiés en tant que matériaux électrodes excellents dans les dispositifs générateurs de puissance magnétohydrodynamiques [2]. Les pérovskites tirent leur nom du minéral (CaTiO_3), découvert

en 1839 par Gustav Rose dans les montagnes de l'Oural en Russie qui les a donnés le nom du minéralogiste russe L. A. Perovski (1792–1856) [3]. Ils ont beaucoup attiré l'attention en raison de leur stabilité chimique élevée à des températures élevées. Les pérovskites ont au minimum un atome magnétique. Les propriétés physiques des pérovskites en font un bon candidat pour de nombreuses applications telles que les catalyseurs [4], les électrolytes, les piles à combustible [4, 5], les vannes de spin, les céramiques réfractaires [6], les matériaux thermoélectriques [7] ainsi que l'application de capteur de gaz [8]. Une des propriétés les plus importantes qui rendent les pérovskites intéressantes est leur comportement magnétique.

La physique de la matière condensée est un vaste domaine qui parcourt une grande variété de phénomènes, souvent liés à l'émergence de nouveaux types de matériaux. L'étude du magnétisme, l'un des domaines de la physique de la matière condensée, est apparue après la découverte de l'électron en 1897. Depuis lors, le magnétisme s'est considérablement développé, menant à deux découvertes majeures au cours des deux derniers siècles [9, 10]. La première découverte concerne la connexion entre le magnétisme et l'électricité que l'on trouve dans l'onde électromagnétique. La deuxième découverte est basée sur la théorie de la relativité, qui a amélioré la compréhension des mécanismes du magnétisme, en tant qu'effet purement relativiste, en raison du mouvement relatif des électrons dans l'atome.

Actuellement, les matériaux magnétiques sont devenus omniprésents dans notre environnement en raison de leur utilisation considérable dans les technologies modernes. Ils constituent de nombreux appareils électromécaniques et électroniques, des générateurs aux transformateurs, en passant par les moteurs électriques, les postes de radio et de télévision, les smartphones, les ordinateurs, les appareils audio et vidéo. Les matériaux magnétiques sont également des composants essentiels dans une large gamme d'équipements industriels et médicaux. Alors, quelle est l'origine du magnétisme dans les matériaux ? L'étude du comportement des grandeurs physiques des systèmes étudiés en fonction de la température permet d'améliorer la disparition de l'aimantation au-delà d'une certaine température critique, marquant ainsi une transition magnétique de phase [11]. Les propriétés magnétiques des matériaux à base de pérovskite sont extrêmement difficiles à étudier en raison des nombreux types de comportement magnétique (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme...). Cela provient principalement de la multitude des différentes interactions spin-spin [12].

Les pérovskites ont attiré l'attention en raison de leur polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi. Leur comportement ferromagnétique semi-métallique avec un moment magnétique important contribue au développement de la technologie des semi-conducteurs [13-14]. Ces composés encouragent plusieurs applications, en particulier dans les dispositifs spintroniques [15-16], les capteurs avancés, les applications de mémoire [3], les applications à micro-ondes et à forte puissance [17-20].

La stœchiométrie générale des pérovskites simples est ABX_3 , où 'A' et 'B' sont deux cations de tailles différentes et X est un anion, souvent un atome d'oxygène. Les atomes "A" sont plus grands que les atomes "B" avec l'oxygène dans les centres de la face [21]. Il est intéressant de mentionner ici que les sites A sont normalement des cations de métaux alcalins, alcalino-terreux ou de lanthanides. B est typiquement un métal de transition divalent qui peut adopter une coordination octaédrique. En raison de la flexibilité chimique de la structure pérovskite, la complexité de ces composés peut être augmentée par la substitution partielle de l'un ou des deux cations A et B. Cela a conduit à la formation de "doubles", "triples" et même "quadruples" pérovskites. Les différentes propriétés physiques rendent les pérovskites intéressantes allant de la magnétorésistance géante « GMR » [22, 23] à la semi-métallicité [24], à la transition métal-isolant [25, 26], à la multi-férocité [27], à la température de commande élevée [28], le comportement non Fermi-liquide [29], état fondamental de spin-liquide [30], transport localisé [31, 32], transfert de charge [33], dismutation de charge, [34–36] et commande de charge [37].

Ce travail de thèse, composé de quatre chapitres et d'une conclusion générale, est une présentation de l'étude de Monte Carlo sur les propriétés magnétiques de certains composés de la famille des pérovskites.

Au chapitre I, nous présentons un aperçu général sur la famille des pérovskites, les différents types de pérovskites, c'est-à-dire des oxydes de pérovskite multiferroïques simples, doubles et multiples et de leur intérêt pour les applications industrielles. Le chapitre I décrit aussi les différentes propriétés des pérovskites multiferroïques, telles que les propriétés magnétiques, spintroniques, thermiques, électriques, mécaniques et optiques.

Le chapitre II présente les modèles théoriques utilisés pour étudier les propriétés magnétiques des pérovskites multiferroïques. En outre, les méthodes de simulation numérique utilisées pour effectuer les travaux de recherche sont décrites dans cette partie.

Les chapitres III et VI exposent les résultats de l'étude Monte Carlo pour les pérovskites simples et multiples, respectivement. Les états stables des pérovskites étudiées ainsi que les comportements thermiques des aimantations et des susceptibilités magnétiques ont été présentés. De plus, la variation des aimantations en fonction de différents paramètres physiques à savoir le champ cristallin, le couplage d'échange sera traitée en détail. Finalement, nous avons conclu par une analyse des cycles d'hystérésis des composés étudiés.

**Chapitre I : Vue d'ensemble sur les multiferroïques
pérovskites**

I.1. Contexte général

Ces dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés aux matériaux multifonctionnels, qui combinent simultanément différentes propriétés physiques en une seule phase. Une question clé est de savoir s'il existe des matériaux qui combinent ces différentes caractéristiques. Les matériaux multiferroïques appartiennent à la classe des matériaux multifonctionnels car ils possèdent plusieurs ordres magnétiques et ferroïques tels que (anti) ferroélectricité, (anti) ferromagnétisme et ferroélasticité dans la même phase. Les multiferroïques appartiennent à cette classe où des paramètres mutuellement exclusifs d'ordre ferromagnétique coexistent dans la même phase. Les oxydes de type pérovskite appartiennent à une famille multiferroïque qui comprend les pérovskites de type ABO_3 et forment un type de structure très polyvalent pour les développements dans plusieurs domaines technologiques. Les pérovskites sont des matériaux fonctionnels présentant une large gamme de stœchiométries et de structures cristallines. Ils continuent à être activement étudiés en raison de leurs propriétés magnétiques et électroniques particulières.

L'idée de combiner des propriétés électriques et magnétiques dans la même phase a été découverte par Landau et Lifshitz à la fin des années cinquantes [38]. Ceci conduisit les chercheurs à se plonger dans ce domaine et peu de temps après, il a été prouvé expérimentalement [39]. Néanmoins, le terme "multiferroïque" a été conçu par Schmid pour définir les matériaux avec plus d'un paramètre d'ordre ferroïque, à savoir la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la ferroélasticité dans la même phase [40]. Ces matériaux sont intéressants pour la science et les applications industrielles [17, 41-43]. Dans un matériau ferroïque, les paramètres d'ordre ont une valeur non nulle en dessous d'une température de transition caractéristique. Cette valeur différente de zéro peut être commutée par une contrainte externe telle qu'un champ électrique, un champ magnétique et une pression. Les ferroïques peuvent être classés principalement en trois catégories, à savoir ferro-élastiques, ferroélectriques et ferromagnétiques. Les paramètres d'ordre correspondants sont respectivement : la déformation, la polarisation et l'aimantation. Un ferromagnétique a une aimantation spontanée et montre un cycle d'hystérésis sous un champ magnétique appliqué. Les propriétés magnétiques des matériaux ont considérablement augmenté avec le temps avec des dimensions réduites. En général, la dimensionnalité est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un matériau, car une même substance a des propriétés complètement différentes lorsqu'elle forme sa structure dans des dimensions différentes [44].

Les multiferroïques sont les matériaux où plusieurs paramètres ferroïques peuvent coexister. La coexistence de ces paramètres d'ordre génère souvent des couplages complexes conduisant à des applications potentielles d'appareils basés sur ces matériaux. La majorité des applications de dispositif existantes sont basées sur des matériaux ayant des propriétés électriques et magnétiques uniquement contrôlées par des champs électriques et magnétiques, respectivement. Cependant, le couplage croisé entre champs électriques et magnétiques offre une opportunité renouvelée dans les années à venir du point de vue de la physique fondamentale ainsi que des applications potentielles. Dans la majorité des matériaux ferroélectriques existants, par exemple la pérovskite BaTiO_3 , la ferroélectricité est causée par l'hybridation entre l'orbitales d de l'orbitales vides de Ti (d^0) et les orbitales p occupés des atomes d'oxygène qui entourent l'atome Ti [45-47]. D'autre part, l'ordre magnétique nécessite des orbitales d partiellement remplies (d^n). Par conséquent, ces deux paramètres d'ordre semblent incompatibles. Hill et Khomskii [48, 43] ont montré que cette propriété mutuellement exclusive n'était pas un théorème et qu'il existait certainement un moyen de combiner ces deux paramètres d'ordre en une seule phase. Bien que, les matériaux multiferroïques sont connus depuis les années 1960, la nouvelle enquête de multi-ferroïcité dans BiFeO_3 et TbMnO_3 revitalise ce domaine parce que la ferroélectricité et le magnétisme non seulement coexistent dans ces systèmes, mais étonnamment le magnétisme est responsable de la ferroélectricité [49-50]. Actuellement, les matériaux multiferroïques augmentent rapidement, à partir d'oxydes de fluorures et oxyfluorures [51].

I.2. Les applications des pérovskites

En raison de leur simple préparation, de leur faible coût de production et de plusieurs propriétés physiques intéressantes, les oxydes de pérovskite constituent l'une des familles de composés les plus polyvalentes pour les développements technologiques. Les oxydes de pérovskite contribuent au développement technologique dans les applications suivantes :

- Les cellules solaires : À base de semi-conducteurs à base de pérovskites organiques-inorganiques, qui ont une grande mobilité et une longue durée de vie des porteurs de charge, les électrons et les trous générés par la lumière peuvent parcourir de longues distances et sont extraits sous forme de courant au lieu de perdre leur énergie sous forme de chaleur dans la cellule [52, 53].

- L'hyperthermie magnétique : les propriétés magnétiques de nanoparticules de pérovskites immergées dans un fluide (ferro-fluide) et exposées à un champ magnétique alternatif externe les rendent utiles pour les traitements thermiques locaux. Ils peuvent chauffer des zones spécifiques, touchées par le cancer et tuer les cellules indésirables. L'hyperthermie magnétique, combinée au traitement traditionnel, est un autre moyen de guérir certains types de cancers. [54].
- La spintronique : plusieurs propriétés des pérovskites, telles que la magnétorésistance géante, la magnétorésistance colossale et leur dépendance à la charge électronique et aux degrés de liberté de rotation, sont exploitées pour un bénéfice optimal des dispositifs spintroniques, et peuvent être utilisées de manière efficace dans les technologies avancées [55, 56].
- La réfrigération magnétique : le changement de l'entropie magnétique est l'une des qualités qui mesurent l'effet magnéto-calorique et la qualité d'un matériau pour la réfrigération magnétique. L'échange d'entropie magnétique des oxydes de manganèse de type pérovskite est plus important que celui de Gd (qui est le matériau le plus étudié pour ce type d'application). Par conséquent, les oxydes de type pérovskite sont les candidats les plus appropriés pour la réfrigération magnétique à haute température, en particulier près de la température ambiante. [57, 58].
- Laser : Les micro-cavités constituées de semi-conducteurs sont au cœur de la recherche scientifique depuis une vingtaine d'années, car ces systèmes confinés facilitent le contrôle des états photoniques et électroniques. L'interaction lumière-matière assure une combinaison linéaire entre les deux états, appelée polariton. La recherche sur les polaritons conduit à la fabrication de lasers à un seuil de polariton bas et sans inversion de population [59].
- Transistors et diodes à base de pérovskites hybrides : Parmi les applications potentielles des pérovskites hybrides, les dispositifs à transistors sont les plus utilisés. Ces types de transistors, découverts par D.B. Mitzi en 1999, ont permis une grande mobilité électrique proche de celle du silicium amorphe. En revanche, Era et al. [60] ont pu fabriquer en 1994 le premier dispositif organique inorganique électroluminescent. Cette diode organique inorganique a atteint une électroluminescence maximale de $10\,000\text{ cd.m}^{-2}$. Au cours de l'année 2011, Koutselas et al. [61] ont développé des LED électroluminescentes, fonctionnant à température ambiante,

utilisant des pérovskites hybrides. Le leader mondial de l'électronique, IBM, a mis au point des diodes électroluminescentes utilisant des pérovskites inorganiques-organiques [62].

I.3. Les différents types de pérovskites

Les pérovskites portent le nom du minéralogiste russe L. A. Perovski (1792–1856) [3]. Gustav Rose fut le premier chercheur à les découvrir en 1839 dans les montagnes de l'Oural en Russie. La première pérovskite principalement étudiée était le minéral (CaTiO₃). Les pérovskites ont beaucoup attiré l'attention en raison de leur stabilité chimique élevée à des températures élevées. En général, les pérovskites ont au minimum un atome magnétique..

I.3.1. Les pérovskites simples

La stœchiométrie générale de la pérovskite simple est ABX₃, comme le montre la figure I.1 où "A" et "B" sont deux cations de tailles différentes et X est un anion. Les atomes "A" sont plus grands que les atomes "B" avec l'oxygène dans les centres de la face [21]. La structure idéale à symétrie cubique a le cation B en coordination de 6, entouré d'un octaèdre d'anions, et le cation A en coordination cuboctaédrique de 12 [63]. Les pérovskites classiques ABX₃ ont une structure idéale de symétrie cubique, mais elles peuvent également apparaître dans d'autres formes de structures rhomboédriques, orthorhombiques et même tétragonales et monocliniques dans certains cas [64].

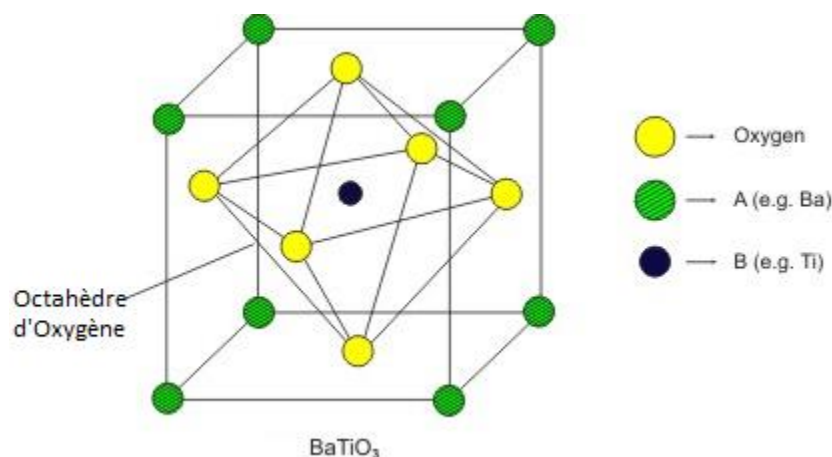


Figure I.1 : Cellule unitaire de la structure d'une pérovskite simple, exemple BaTiO₃.

I.3.2. Les pérovskites doubles

La formule générale des pérovskites doubles est $A_2BB'O_6$ [65], où A est un métal alcalino-terreux ou un métal de terre rare, M représente les atomes de métal de transition 3d (MT) et M' représente les métaux de transition 4d / 5d. [66]. Cette catégorie de pérovskite a suscité beaucoup d'intérêt en raison de sa souplesse, de sa faible réactivité et de ses propriétés magnétiques, diélectriques et optiques [67, 68]. En 1998 et 1999, Kobayashi et al. ont découvert les propriétés ferromagnétiques semi-métalliques (HM-FM), la grande magnétorésistance à effet tunnel (TMR) et la température de Curie élevée (T_c) dans Sr_2FeMoO_6 [23] et Sr_2FeReO_6 [69], respectivement. De plus, ces composés présentent une polarisation de spin à 100% des électrons de conduction au niveau de Fermi et contribuent au développement d'applications technologiques dans les dispositifs de source d'électrons à un spin et de capteur magnétique à haute efficacité [70, 13].

Les combinaisons des atomes A, M et M' peuvent être choisies en fonction des applications souhaitées. Pour les appareils spintroniques, on peut citer Sr_2FeMoO_6 et Sr_2FeReO_6 [38-39], pour la multiferroïcité, la pérovskite double Ba_2NiMnO_6 est un bon exemple [71]. Pour les applications magnéto-diélectriques et magnéto-optiques, on peut voir La_2NiMnO_6 , Sr_2CrReO_6 et Sr_2CrOsO_6 [72-74].

I.3.3. Les pérovskites triples

La présence de trois cations dans les pérovskites triples de formule chimique $A_3BB'B''O_9$ crée de nombreux comportements magnétiques. Les pérovskites triples ont quelques caractéristiques structurelles uniques telles que des octaèdres à face partagée et différentes propriétés magnétiques comme un comportement antiferromagnétique [75], voire magnéto-électrique, ferrimagnétique à la température ambiante [76–80]. C'est le cas de quelques exemples de pérovskites triples, ferromagnétiques $La_3NiAlMnO_9$, $La_3CoAlMnO_9$ et $Sr_3CrFeMoO_9$ ont les températures de Curie de $T_c \approx 140$, 180 K, et 380 K, respectivement [77, 80].

I.3.4. Les pérovskites quadruples

Tout aussi intéressant, les pérovskites quadruples donnent lieu à de nouvelles propriétés créées à l'aide des 134 systèmes ayant la formule $AA'_3B_4O_{12}$, grâce aux possibilités qu'elles offrent. Marezio et al. ont, d'abord, préparé les pérovskites quadruples, où A est un cation monovalent, divalent ou trivalent. A' est Cu^{2+} ou Mn^{3+} , un ion Jahn – Teller (JT), et B une

grande variété d'éléments de métaux de transition ou de groupes principaux [81]. Les pérovskites quadruples sont généralement métastables et nécessitent une pression et une température élevées pour leur synthèse [82]. Les pérovskites quadruples telles que $ACu_3M_4O_{12}$ (où $A = Ca/Ln$ et $M = Mn / Ti$) seraient particulièrement intéressantes pour les applications [83, 84], qui sont liées à la magnétorésistance colossale (CMR) [85, 86], à une permittivité diélectrique surdimensionnée [87] et aux oxydes à base de manganèse et de titane.

I.1.1. Les anti-pérovskites

Les anti-pérovskites (ou pérovskites inverses) sont des pérovskites ayant un type de structure cristalline similaire à la structure de pérovskite de nature courante [88]. La principale différence est que les positions des cations et des constituants anioniques sont inversées dans la structure cellulaire unitaire. Contrairement à la pérovskite, les composés anti-pérovskites sont constitués de deux types d'anions coordonnés avec un type de cation. Les composés anti-pérovskites constituent une classe importante de matériaux, car ils présentent des propriétés physiques intéressantes et utiles que l'on ne retrouve pas dans les matériaux à base de pérovskite. Le réseau cristallin d'une structure antiperovskite est identique à celui de la structure pérovskite, mais les positions des anions et des cations sont commutées. La structure typique de l'antiperovskite est représentée par la formule générale ABX_3 . Dans les composés antiperovskites, les sites X sont occupés par un ion électropositif, c'est-à-dire un cation (tel qu'un métal alcalin), tandis que les sites A et B sont occupés par différents types d'anions. Dans la cellule cubique idéale, l'anion A se trouve aux coins du cube, l'anion B au centre de l'octaèdre et l'X cation aux faces du cube. Ainsi, l'anion A a un numéro de coordination de 12, tandis que l'anion B se situe au centre d'un octaèdre avec un numéro de coordination de 6. Semblable à la structure pérovskite, la plupart des composés anti-pérovskites s'écartent de la structure cubique idéale et forment des phases orthorhombiques ou tétraogonales en fonction de la température et de la pression.

I.1.2. Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques

Les pérovskites hybrides font partie de la famille des pérovskites. Il existe des pérovskites hybrides organiques-inorganiques à base d'halogénures métalliques, qui sont devenues de nouveaux matériaux fonctionnels. Ces systèmes cristallins ont la formule générale $(R-NH_3)_2MX_4$ ou $(NH_3-R-NH_3)MX_4$, (R est un radical, M est un métal de transition et X un halogène). Ainsi, ils ont été intensivement étudiés pour leurs grands avantages, qui résident

dans leur diversité structurale, permettant de développer une gamme de composés différents en fonction des besoins industriels. Tout en ayant la particularité de s'auto-assembler dans une structure hybride, celle-ci peut présenter quatre types de structure, formant des réseaux de faible dimensionnalité. Dans ces différents agencements structurels, le composant inorganique est composé d'octaèdres aux halogénures métalliques MX_4 , qui forment un réseau ou des couches tridimensionnelles, qui s'étendent dans deux directions formant un réseau 2D, ou de simples chaînes d'octaèdres, s'étendant dans une direction formant un réseau 1D ou enfin des tétraèdres MX_6 totalement isolés, qui forment les réseaux 0D. Ils sont utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques [60,89-91], ainsi que dans les cellules photovoltaïques [92-94], en particulier, les travaux qui ont mis au point des matériaux hybrides multicouches [95].

I.2. Les propriétés magnétiques des pérovskites

Exposés à une induction magnétique, certains matériaux produisent eux-mêmes une induction magnétique dans le volume externe qu'ils occupent, les matériaux se magnétisent ou se polarisent magnétiquement. Ceci est une propriété générale de la matière. Ce qui est évident dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques, le spin des électrons et leur mouvement orbital autour du noyau sont responsables de ce phénomène. L'interaction d'échange entre des moments magnétiques localisés dans un matériau provoque un ordre magnétique. L'interaction entre les spins voisins conduit aux moments magnétiques, cette interaction est décrite à l'aide du Hamiltonien de Heisenberg suivant :

$$H = -J_{xy} \sum_{xy} \vec{S}_x \cdot \vec{S}_y \quad (I.1)$$

Où J_{xy} est la constante de couplage d'échange qui représente la nature de l'interaction entre les spins voisins \vec{S}_x et \vec{S}_y . Il existe deux types de matériaux magnétiques, ceux qui sont ordonnés (ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétique) et ceux qui ne le sont pas (diamagnétique et paramagnétique).

- Matériaux diamagnétiques et paramagnétiques

Les matériaux diamagnétiques ne contiennent que des atomes non magnétiques [96]. En outre, tous ces électrons sont appariés, c'est pourquoi il faut un nombre pair d'électrons, voir figure I.2. Cependant, dans ces matériaux, le moment magnétique permanent ne subsiste pas.

Parmi les composés cristallins à comportement diamagnétique : le quartz, le carbone (diamant), le carbone (graphite) et l'argent [97].

Les matériaux diamagnétiques n'ont pas d'aimantation spontanée, c'est le cas des paramagnétiques. Cependant, les atomes du matériau paramagnétique possèdent un seul électron et certains d'entre eux possèdent un moment magnétique dû à des orbitales incomplètes [96-98]. En appliquant un champ magnétique externe au matériau, l'aimantation suit l'orientation du champ, voir figure I.2. Néanmoins, en supprimant le champ magnétique externe appliqué, l'aimantation disparaît à son tour et les moments sont orientés de manière aléatoire. L'aluminium, le sodium et le fer (austénite) constituent un bon exemple de matériaux paramagnétiques [99].

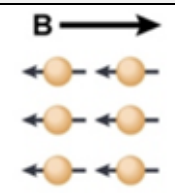
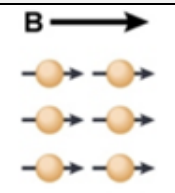
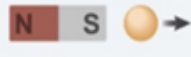

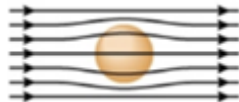

	Diamagnétique	Paramagnétique
Appariement d'électrons	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$
L'alignement de spin avec le champ magnétique B	 Anti parallèle	 Parallèle
Réaction à l'aimant	 Repoussé	 Attiré
Effet sur des lignes de champs magnétiques		

Figure I.22 : Représentation des matériaux diamagnétique et paramagnétique ainsi que les matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques [100].

L'interaction entre les spins voisins est appelée ferromagnétique, si les spins favorisent un alignement parallèle correspondant à un J_{xy} positif. L'interaction est antiferromagnétique si les spins voisins s'alignent de manière antiparallèle. Dans ce cas, le J_{xy} est négatif et donne un moment magnétique nul en dessous de la température de transition connue sous le nom de température de Néel T_N . Le ferromagnétisme est défini comme l'analogue magnétique de la ferroélectricité, où le moment magnétique est non nul en dessous de la température de Curie et

peut être modifié sous un champ magnétique externe appliqué. D'autres types d'ordre magnétique sont découverts, tels que le ferrimagnétisme où les moments magnétiques finis des spins qui invitent différents moments magnétiques à se lier de manière antiferromagnétique. Les types de magnétisme décrits ci-dessus sont décrits dans la figure I.3.

L'antiferromagnétisme se présente sous de nombreuses formes. Cependant, il n'y a pas de moment magnétique en dessous de la température de Néel. Dans l'état antiferromagnétique, l'ordre des rotations dépend de la relation entre la périodicité des rotations et la structure cristalline. Si l'ordre de spin est connecté à la structure cristalline, comme indiqué sur la figure I.4, il est décrit comme étant proportionnel, comme exemple l'antiferromagnétisme de type A et de type G. S'il n'est pas lié à la structure cristalline, comme le montre la figure I.5, où l'ordre de rotation est décrit ici comme disproportionnel, c'est le cas de l'onde de densité de spin modulée de manière sinusoidale et de l'ordre cycloïdal dans lequel les spins changent d'orientation dans la direction de propagation.

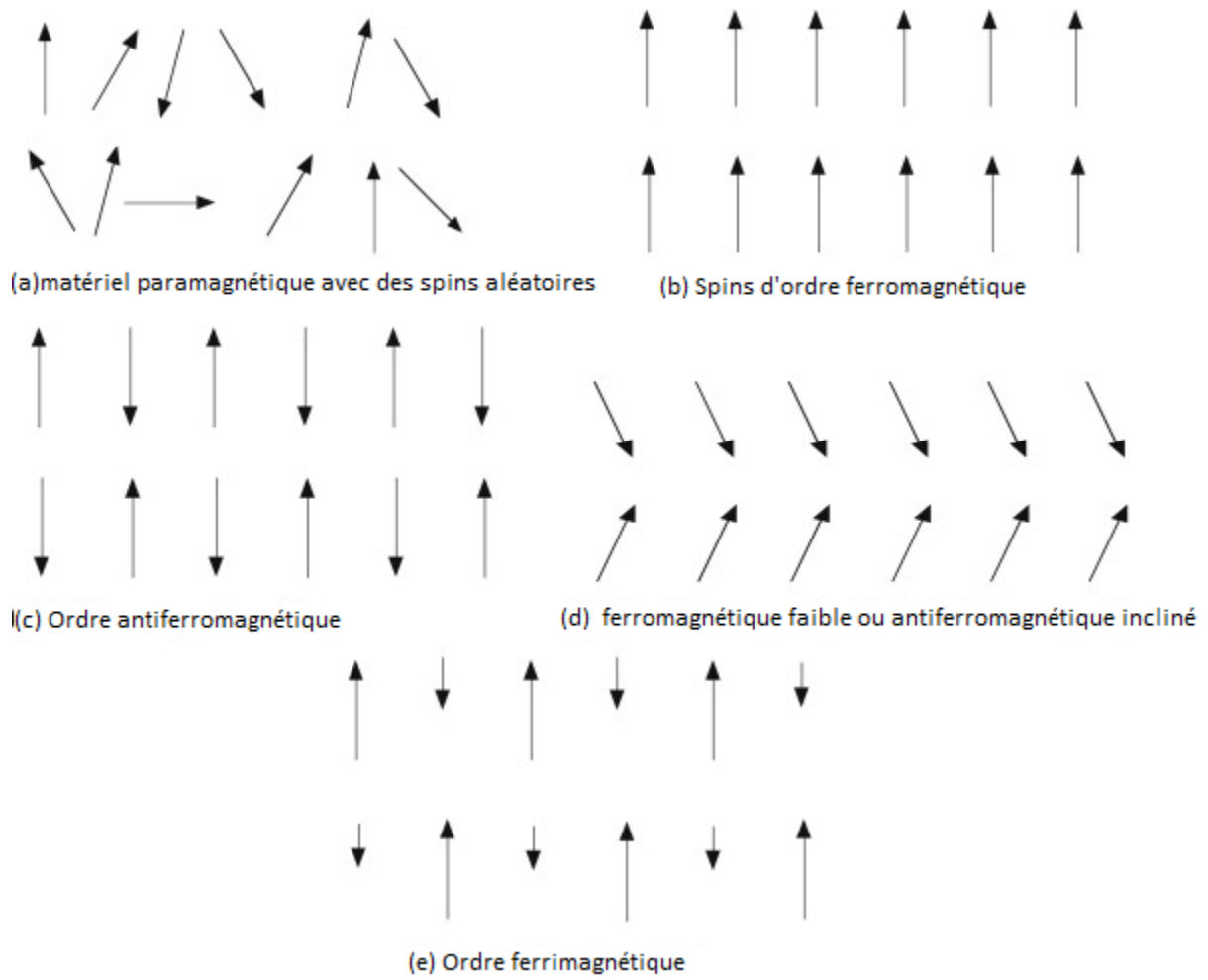


Figure I.3 : Représentation des différents ordres de magnétisme : (a) Paramagnétisme, (b) ferromagnétisme, (c) antiferromagnétisme, (d) antiferromagnétisme incliné ou ferromagnétisme faible et (e) ferrimagnétisme [101].

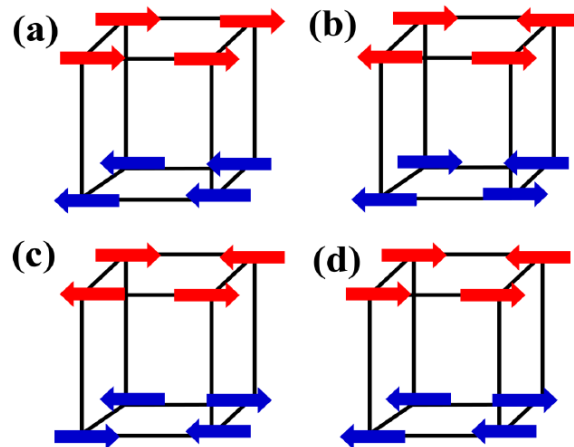


Figure I.4 : Représentation des différents types d'ordre antiferromagnétique proportionnel (a) type A (b) type C (c) type G and (d) type E [102].

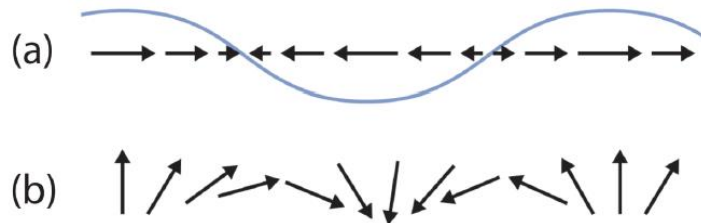


Figure I.5 : Représentation des différents types d'ordre antiferromagnétique disproportionnel (a) sinusoïdal and (b) cycloïdal [103].

I.4.1. Les phénomènes critiques

En physique, les phénomènes critiques sont les phénomènes qui se produisent à des points critiques où les quantités physiques varient très rapidement et présentent donc des discontinuités. Le point critique est une singularité du diagramme de phase. À ce stade, les lois de puissance caractérisées par des exposants critiques donnent la divergence des grandeurs thermodynamiques caractéristiques du système. Ces phénomènes critiques incluent les relations entre les différentes quantités physiques au cours d'une transition de phase du premier ordre, telles que la discontinuité de l'état d'un système physique, et la transition de second ordre, telles que la divergence en loi de puissance de certaines quantités (telles que la susceptibilité magnétique dans la transition de phase ferromagnétique). Les phénomènes critiques comprennent également les relations d'échelle entre différentes quantités, l'universalité, le comportement fractal et la rupture d'ergodicité [104]. Cette section est consacrée à une brève description des phénomènes critiques et des transitions de phase.

A. La singularité

Le comportement critique est caractérisé par les singularités de certaines fonctions thermodynamiques. Cette singularité peut être une discontinuité ou une divergence [105]. Les singularités sont interprétées comme des modifications de la structure de phase du système, ou plus précisément comme des transitions de phase [104]. Les transitions de phase sont classées en fonction de la nature de la singularité typique qui s'y produit. Les singularités des propriétés thermodynamiques, telles que la chaleur spécifique et la susceptibilité, sont très petites et très difficiles à détecter expérimentalement. De plus, ces singularités n'apparaissent qu'à la limite thermodynamique pour des systèmes infiniment grands [105]. Cependant, un système fini ne peut pas présenter une vraie singularité à une température non nulle, mais une température pseudo-critique pouvant être liée à la forte pointe de la chaleur spécifique et de la susceptibilité. Dans le développement de fluctuations critiques, les singularités des grandeurs thermodynamiques et des fonctions de corrélation ont la même origine physique. La connexion est assurée par le théorème de fluctuation-dissipation [104].

B. Les transitions de phase

Une transition de phase est un phénomène spectaculaire qui correspond à une transformation qualitative et quantitative des propriétés macroscopiques d'un système thermodynamique. Cela est dû à la variation typique d'un paramètre de contrôle du système intensif tel que la température, la pression, le champ électrique ou magnétique. Les états de la matière ont des propriétés physiques uniformes. Lors d'une transition de phase, certaines propriétés d'un système thermodynamique donné changent de façon discontinue [105]. L'exemple fondamental de transition de phase le plus connu est celui de l'eau qui passe de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux. Néanmoins, il existe d'autres transitions de phase dans les alliages métalliques et les cristaux liquides, telles que les transitions magnétiques, superfluides, supraconductrices et désordonnées. Les transitions de phase se produisent lorsque l'énergie libre d'un système devient non analytique pour certaines variables thermodynamiques [106]. Généralement, cette condition résulte de l'interaction d'un grand nombre de particules dans un système et n'apparaît pas dans les systèmes de petite taille. Il est important de noter que ces transitions peuvent se produire dans des systèmes non thermodynamiques à température zéro. Les exemples incluent les transitions de phase quantiques, dynamiques et topologiques. Dans ces systèmes, d'autres paramètres remplacent la

température. Par exemple, la probabilité de connexion qui remplace la température pour les réseaux de percolation [107].

C. Les paramètres d'ordre et brisure de symétrie

Le paramètre d'ordre est une quantité physique qui mesure les changements qualitatifs dans la transition de phase qui caractérise l'état d'un système physique [108]. Dans la phase désordonnée (symétrique à haute température) au-dessus de la température critique, le paramètre d'ordre est zéro et non nul dans la phase ordonnée (moins symétrique à basse température). Dans le cas d'une brisure de symétrie, nous avons besoin de plusieurs paramètres d'ordre pour décrire l'énergie libre d'un système. Le paramètre d'ordre peut être un tenseur ou un nombre complexe, voire un vecteur, dont l'amplitude est nulle au moment de la transition de phase (par exemple, pour les systèmes magnétiques, l'ordre du paramètre principal est l'aimantation).

D. Classification des transitions de phase

Il existe deux classes de transitions de phase, à savoir les transitions Ehrenfest et Landau. Les transitions de phase sont classées en deux catégories comme suit :

i. Classifications d'Ehrenfest

Ehrenfest a été le premier à classer les transitions de phase en fonction du degré de non-analyticité de l'énergie ou de la continuité des dérivés d'ordre de l'énergie libre. Ehrenfest distingue deux types de transitions de phase : les transitions de phase du premier ordre et du deuxième ordre [109].

○ Les transitions de phase du premier ordre

Les transitions de phase du premier ordre présentent une discontinuité dans la première dérivée de l'énergie libre par rapport à une véritable thermodynamique. Par exemple, les transitions entre les trois états standard (solide, liquide, gaz) sont les transitions de phase du premier ordre puisque la première dérivée de l'énergie libre par rapport au potentiel chimique est discontinue [104].

○ Les transitions de phase du second ordre

Une transition de phase est du type de second ordre lorsqu'elle détermine une continuité dans la première dérivée de l'énergie libre mais que la dérivée de seconde est discontinue, de

sorte que le passage d'une phase à une autre se fait de manière continue (par exemple la transition de phase entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique). La classification Ehrenfest généralise la définition des transitions multi-critiques d'ordre supérieur, car elle permet de mettre en évidence les différences et les similitudes entre différentes transitions [104].

ii. Classifications de Landau

En 1937, Landau remarqua que la transition de phase pouvait être accompagnée d'une modification de la symétrie du système en l'absence de chaleur latente. Par conséquent, comme dans le cas des classifications Ehrenfest, il a proposé deux types de transition de phase :

○ Transitions de phase sans paramètre d'ordre

Dans ce type de transition, le paramètre d'ordre est discontinu et les groupes de symétrie des deux phases ordonnées et désordonnées sont séparés [106]. Ces transitions sont toujours de premier ordre au sens d'Ehrenfest.

○ Transitions avec paramètre d'ordre

Au cours de ces transitions, si le paramètre est discontinu, la transition est du type du premier ordre et elle est du deuxième ordre si le paramètre de l'ordre est continu au point de transition [106]. Dans ce cas, le groupe de symétrie de la phase ordonnée est inclus dans le groupe de symétrie de la phase désordonnée. Le formalisme de Landau définit un paramètre de pseudo-ordre, rendant difficile la détermination du paramètre d'ordre pour les transitions sans changement de symétrie.

1.4.2. Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin, développée par Bethe et Van Vleck dans les années 1930, décrivait l'effet d'un ion isolé dans un réseau cristallin sur les niveaux d'énergie sous l'influence du champ électrique créé par les ions voisins. Une dégénérescence significative des niveaux d'énergie de l'ion libre a été observée. Cette dégénérescence est liée à la géométrie de l'environnement cristallin et aux termes spectroscopiques des fonctions d'onde des ions libres (1S , 3P , 2D , 1F , etc.) [110]. Quelques années plus tard, cette théorie fut appliquée aux métaux de transition par Garrick en 1931. Dans les années 1950, Tanabe et Sugano [111] furent parmi les premiers à utiliser cette théorie pour obtenir des calculs quantitatifs des niveaux d'énergie des ions du métal de transition. Dans ce contexte, ils ont utilisé les paramètres de Racah [112] A, B

et C pour décrire les répulsions électron-électron dans les complexes. Le terme A est ignoré car il est commun à tous les centres métalliques. La différence entre les niveaux d'énergie n'est exprimée qu'en fonction de B et C et, dans certains cas, en fonction de B. Le terme C est généralement approximé par $4B$. Le paramètre B décrit la force de liaison entre le métal et le ligand [113]. Les termes spectroscopiques de l'ion libre, notés ^{2S+1}L avec L, le moment orbital total des électrons et S le moment de spin total des électrons, sont utilisés pour décrire les configurations possibles des interactions entre différents électrons au sein de l'ion libre. Le tableau I.1 résume les termes spectroscopiques des différentes configurations d^n ($n=1, \dots, 9$).

Table I.1. Composants du champ cristallin du terme fondamental et de certains états excités pour les configurations d^n [110].

Configuration	fondamental de l'ion libre	Sous termes du champ cristallin	Termes excités importants	champ cristallin
d^1	2D	$^2T_{2g}+^2E_g$		
d^2	3F	$^3T_{1g}+^3T_{2g}+^3A_{2g}$	3P	$^3T_{1g}$
d^3	4F	$^4T_{1g}+^4T_{2g}+^4A_{2g}$	4P	$^4T_{1g}$
d^4	5d	$^5T_{2g}+^5E_g$		
d^5	6S	$^6A_{1g}$		
d^6	5D	$^5T_{2g}+^5E_g$		
d^7	4F	$^4T_{1g}+^4T_{2g}+^4A_{2g}$	4P	$^4T_{1g}$
d^8	3F	$^3T_{1g}+^3T_{2g}+^3A_{2g}$	3P	$^3T_{1g}$
d^9	2D	$^2T_{2g}+^2E_g$		

Comme expliqué par la théorie du champ cristallin, les orbitales d dégénérées du métal de transition se divisent en t_{2g} et e_g [114], comme illustré à la figure I.6. Un clivage des niveaux d'énergie se produit en raison de l'orientation des fonctions d'onde de l'orbitale d, ce qui augmente l'énergie d'un électron lorsque l'orbitale est située dans une région où la densité électronique est élevée et diminue lorsque l'inverse est vrai. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} en cristaux se divisent en fonction de la coordination des cations. La figure I.7 présente l'arrangement spatial des ligands dans le champ d'un ligand octaédrique par rapport aux cinq orbitales d. L'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) est une mesure de la stabilité

de la place des ions de métaux de transition dans le champ cristallin généré par un ensemble de ligands. Lorsque les orbitales d se séparent dans un champ de ligand, certaines d'entre elles deviennent plus énergétiques et les autres, plus faibles. Par conséquent, si un électron occupant ces orbitales, l'ion métallique sera plus stable dans le champ du ligand que dans le barycentre. Les orbitales e_g en cas d'octaèdre ont une énergie plus élevée que le barycentre, donc placer un électron dedans réduit l'ESCC.

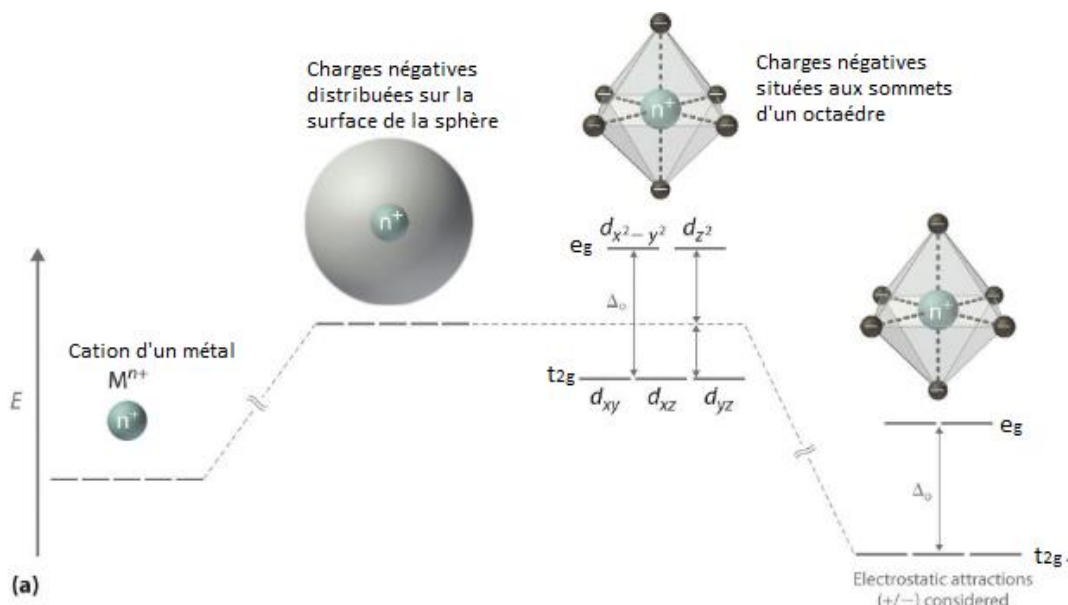


Figure I.6 : Champ cristallin se divisant en symétrie octaédrique [115].

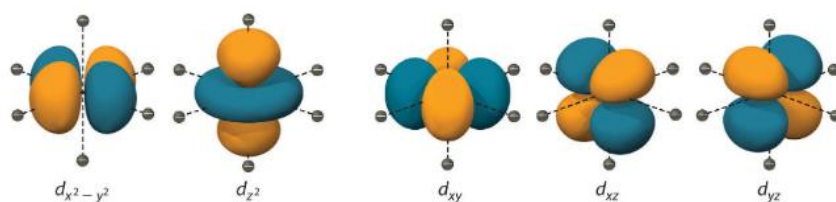


Figure I.7 : Arrangement spatial des ligands dans le champ d'un ligand octaédrique par rapport aux cinq orbitales d [115]

I.4.3. Mécanisme d'échange magnétique

L'interaction d'échange est un effet quantique mécanique entre des particules identiques. En général, ce mécanisme d'échange définit les propriétés magnétiques d'un matériau. Le mécanisme d'échange peut être divisé en deux grandes catégories. Mécanisme d'échange « direct » et « indirect ».

i. Interaction d'échange direct

L'interaction d'échange direct a lieu entre des moments suffisamment proches pour que leurs fonctions d'onde se chevauchent. Cette interaction est très forte mais a une courte portée et diminue rapidement avec la distance.

ii. Interaction d'échange indirect

Elle se compose de trois interactions principales à savoir, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida RKKY, super échange et double échange :

○ **Intéraction RKKY :**

L'intéraction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida RKKY se produit dans les métaux avec des moments magnétiques localisés. C'est une interaction d'échange indirect entre les spins de deux impuretés magnétiques, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction du cristal dans lequel les impuretés sont introduites [116, 117]. L'interaction RKKY est une interaction très forte et à longue distance.

○ **Interaction Super échange :**

L'interaction super d'échange décrit l'interaction entre des moments d'ions trop éloignés pour qu'une interaction d'échange directe puisse se produire, mais interagit par l'intermédiaire d'un ion non magnétique. Hendrik Kramers l'avait proposé pour la première fois en 1934 [118], puis amélioré par Philip Anderson en 1950 [119].

○ **Interaction double échange :**

Le mécanisme de double échange est un type d'interaction d'échange qui se produit entre des ions d'états ioniques différents. Cette interaction apparaît entre les ions 3d ayant des électrons d localisés et délocalisés. Cependant, dans cette interaction, un alignement ferromagnétique ou antiferromagnétique se produit entre deux atomes avec le même nombre d'électrons de valence ; alors que l'interaction double-échange se produit uniquement lorsqu'un atome a un électron supplémentaire par rapport à l'autre [116].

I.4.4. Types de température de transition

La température joue un rôle clé dans le comportement magnétique des composés. Elle permet de distinguer les transitions de phase des différents types de systèmes, notamment les phases ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique et paramagnétique. Il existe

différents types de température de transition : température de Curie, température de Néel, température de compensation et température de blocage.

i. La température de Curie

Le point de Curie, également appelé température de Curie, est la température à laquelle certains matériaux magnétiques subissent une modification brutale de leurs propriétés magnétiques. Cette température porte le nom de Pierre Curie, qui a découvert les lois qui associent certaines propriétés magnétiques au changement de température [120]. Sous le point de Curie, les atomes qui se comportent comme de minuscules aimants s'alignent spontanément dans certains matériaux magnétiques. Dans les matériaux ferromagnétiques, tels que le fer pur, les aimants atomiques sont orientés au sein de chaque région microscopique (domaine) dans la même direction, de sorte que leurs champs magnétiques se renforcent mutuellement. Dans les matériaux antiferromagnétiques, les aimants atomiques s'alternent dans des directions opposées, de sorte que leurs champs magnétiques se neutralisent mutuellement. Dans les matériaux ferrimagnétiques, l'arrangement spontané est une combinaison des deux motifs, impliquant généralement deux atomes magnétiques différents, de sorte que seul un renforcement partiel des champs magnétiques se produit. L'augmentation de la température au point de Curie pour l'un des matériaux de ces trois classes perturbe complètement les divers arrangements spontanés, et il ne reste qu'un faible type de comportement magnétique plus général, appelé paramagnétisme. Lorsque ces matériaux sont refroidis en dessous de leurs points de Curie, les atomes magnétiques se réalignent spontanément pour faire revivre le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ou le ferrimagnétisme.

ii. La température de Néel

Le couplage antiparallèle spontané des aimants antiferromagnétiques atomiques est perturbé par le chauffage et disparaît entièrement au-dessus d'une certaine température, appelée température de Néel. La température de Néel tient son nom du physicien français Louis Néel qui, en 1936, donna l'une des premières explications de l'antiferromagnétisme [121]. Certains matériaux antiferromagnétiques ont des températures de Néel supérieures ou égales à plusieurs centaines de degrés à la température ambiante, mais ces températures sont généralement plus basses. Les solides antiferromagnétiques présentent un comportement particulier dans un champ magnétique appliqué en fonction de la température. À très basses températures, le solide ne présente aucune réponse au champ externe, car la commande antiparallèle des aimants

atomiques est rigoureusement maintenue. À des températures plus élevées, certains atomes se détachent de la disposition ordonnée et s'alignent sur le champ externe. Cet alignement et le faible magnétisme qu'il produit dans le solide atteignent leur apogée à la température de Néel. Au-dessus de cette température, l'agitation thermique empêche progressivement l'alignement des atomes sur le champ magnétique, de sorte que le faible magnétisme produit dans le solide par l'alignement de ses atomes diminue continuellement à mesure que la température augmente.

iii. La température de compensation

Dans un matériau ferrimagnétique, la structure cristalline peut être divisée en plusieurs sous-réseaux de moments magnétiques différents avec une somme vectorielle non nulle. Dans le cas simple d'un ferrimagnétique divisible en deux sous-réseaux A et B, correspondant aux moments M_A et M_B , respectivement, qui sont opposés dans le sens mais de valeurs différentes. La dépendance à la température des matériaux ferrimagnétiques est similaire à celle des matériaux ferromagnétiques. En effet, la polarisation spontanée d'un matériau ferrimagnétique varie avec la température. Lorsque la température augmente, l'agitation thermique tend à désorienter progressivement les moments magnétiques M_A et M_B . L'aimantation spontanée du matériau diminue donc avec l'augmentation de la température. La température pour laquelle l'aimantation du matériau est nulle s'appelle la température de Curie. Les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont alors orientés de manière aléatoire et le moment magnétique total est nul. Au-delà de cette température, le matériau ferrimagnétique adopte un comportement paramagnétique. Cependant, les variations thermiques peuvent affecter les deux sous-réseaux de manière plus complexe et il peut y avoir une température inférieure à la température de Curie T_C pour laquelle l'aimantation spontanée du matériau est nulle. Cette température est appelée température de compensation T_{comp} et l'aimantation zéro résulte d'une compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. [122].

iv. La température de blocage (en anglais Blocking temperature)

Les courbes de refroidissement des aimantations pour un champ externe appliqué non nul (en anglais field cooled FC) et en absence du champ externe (en anglais zero field cooled ZFC) tracées à la figure I.8 présentent les aimantations en fonction de la température pour les matériaux super-paramagnétiques. Les mesures (ZFC) sont effectuées à basse température sans champ magnétique externe, tandis que les mesures (FC) démarrent à haute température en présence du champ magnétique externe. La principale conclusion tirée de cette figure est que

la température appelée température de blocage est définie comme le point maximum du pic dans la courbe (ZFC) [123-124]. C'est aussi la température séparant l'état bloqué et l'état paramagnétique.

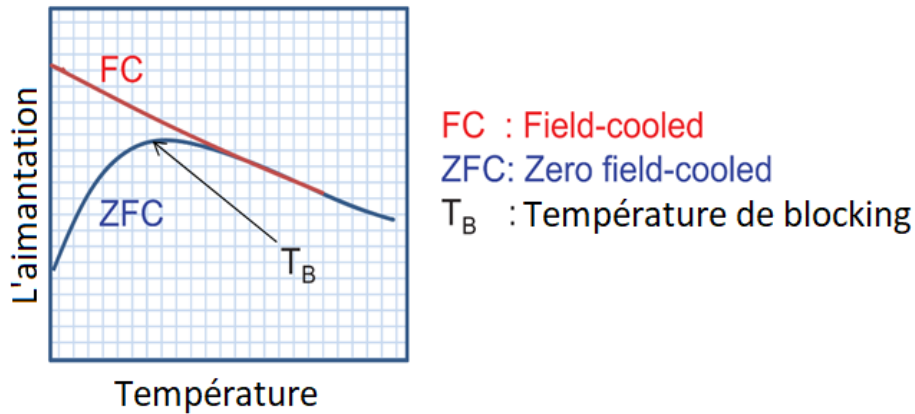


Figure I.8. L'aimantation en fonction de la température. La courbe rouge représente l'aimantation refroidie en présence du champ magnétique externe et la bleue représente l'aimantation sans champ magnétique externe [125].

I.4.5. Cycles d'hystérésis

Lorsqu'un matériau ferromagnétique est magnétisé jusqu'à l'aimantation de saturation dans une direction, lorsque le champ magnétisant imposé sera supprimé le matériau ne reviendra pas à une aimantation nulle. La quantité de magnétisation retenue à un champ magnétique appliqué à zéro est appelée rémanence. Ensuite, il doit être ramené à zéro par un champ dans la direction opposée. La quantité de champ magnétique appliqué inverse nécessaire pour amener à zéro la magnétisation est appelée coercivité. Le champ magnétique inverse est appliqué jusqu'à l'aimantation de saturation, puis inversé jusqu'à saturation dans la première direction du champ magnétique appliqué. Ainsi, son aimantation tracera une boucle appelée cycle d'hystérésis comme expliqué dans la figure I.9 [126-127].

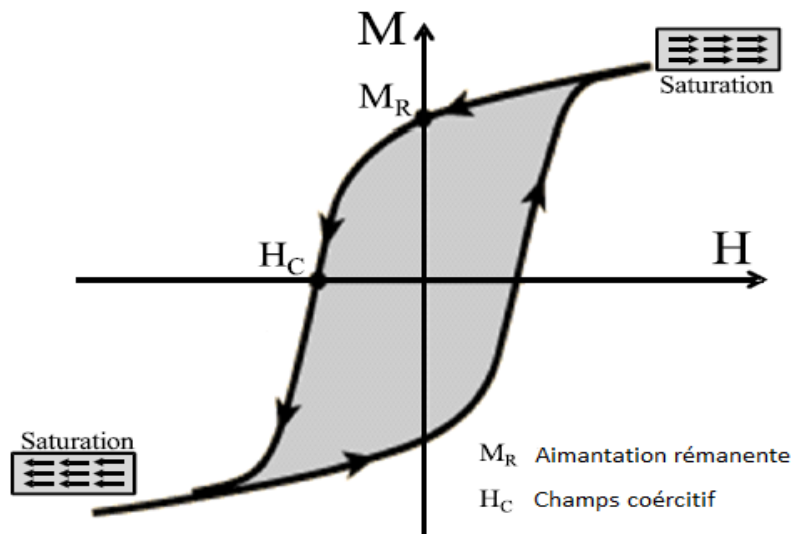


Figure I.9. Cycle Hystérésis d'un matériau ferromagnétique. Les points d'interception sont le champ coercitif H_C et l'aimantation rémanente M_R [128].

- L'aimantation rémanente :

L'aimantation rémanente est obtenue en réduisant le champ de façon monotone vers zéro après saturation. Dans ce cas, une partie des moments magnétiques reste orientée dans la direction du champ magnétique appliqué.

- L'aimantation à saturation :

L'aimantation à saturation correspond à la valeur maximale de l'aimantation du matériau, où tous les moments magnétiques sont parallèles au champ magnétique appliqué.

- Le champ coercitif :

Le champ coercitif est le champ qui doit être appliqué dans le sens opposé au champ de saturation, pour réduire la magnétisation à zéro afin de démagnétiser le matériau.

- Le champ de saturation :

Le champ de saturation correspond à la valeur minimale du champ magnétique appliqué pour laquelle l'aimantation du matériau atteint sa valeur de saturation.

I.4.6. Matériaux magnétiques durs et doux

Selon la largeur et la forme du cycle d'hystérésis, il existe deux types de matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques. En fait, lors du tracé du cycle d'hystérésis d'un matériau

ferromagnétique ou ferrimagnétique, une certaine quantité d'énergie est perdue sous forme de chaleur au cours du processus de déplacement de la paroi d'un champ magnétique [129-130]. Ces pertes sont définies par :

$$W = \int H \cdot dM \quad (I.2)$$

Où H est le champ magnétique appliqué et M la magnétisation du système. Il est évident qu'ils sont proportionnels à la surface du cycle d'hystérésis. Cela permet de distinguer les deux types de matériaux :

- Les matériaux durs

Les matériaux qui conservent leur aimantation et sont difficiles à démagnétiser sont appelés matériaux magnétiques durs. Ces matériaux conservent leur magnétisme même après l'élimination du champ magnétique appliqué. Par conséquent, ces matériaux sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents. Dans les aimants permanents, le mouvement de la paroi du domaine est empêché. Ils sont préparés en chauffant les matériaux magnétiques à la température requise, puis en les trempant. Les impuretés augmentent la résistance des matériaux magnétiques durs. Elles présentent une perte d'hystérésis importante en raison d'une zone du cycle d'hystérésis étendue, comme illustré à la figure I.10. La susceptibilité et la perméabilité de ces matériaux sont faibles. Cependant, ils représentent de grandes valeurs de coercivité et d'aimantation rémanente. Ainsi, l'énergie magnétique emmagasinée est élevée.

- Les matériaux doux

Les matériaux magnétiques doux sont faciles à magnétiser et à démagnétiser. Ces matériaux sont utilisés pour fabriquer des aimants temporaires. Le mouvement de mur de domaine est facile. Par conséquent, ils sont faciles à magnétiser. En recuisant le matériau travaillé à froid, la densité de dislocations est réduite et le mouvement de la paroi du domaine est facilité. Les matériaux magnétiques doux ne doivent pas présenter de vide et leur structure doit être homogène afin que les matériaux ne soient pas affectés par les impuretés. Ils présentent une perte d'hystérésis faible en raison de la petite zone d'hystérésis (voir figure I.10). La susceptibilité et la perméabilité sont élevées. Par conséquent, ils représentent de faibles valeurs de coercivité et d'aimantation rémanente. C'est pourquoi ils ne sont pas utilisés pour la fabrication d'aimants permanents.

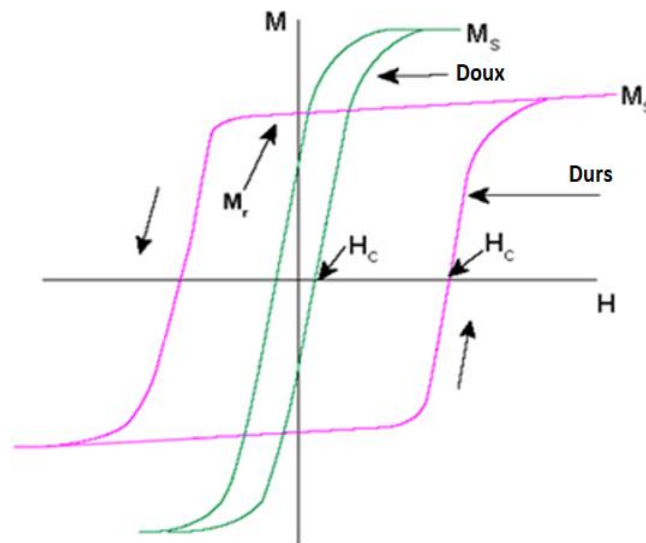


Figure I.10. Cycles d'hystérésis pour différents types de matériaux : les matériaux durs sont représentés par la courbe rose tandis que les matériaux doux sont représentés par la courbe verte [131].

I.5. Les propriétés spintroniques

Au cours des dernières années, le développement technologique est principalement orienté vers la spintronique. La spintronique étudie les rôles joués par le spin électronique et les utilisations possibles de ses propriétés afin de développer des dispositifs, dans lesquels ce ne sont pas la charge électronique mais le spin électronique qui porte des informations. Ces dispositifs, associant la microélectronique classique à des effets dépendants du spin, résultent de l'interaction entre le spin du support et les propriétés magnétiques du matériau, comme dans les composés ferromagnétiques semi-métalliques [132, 13]. Les soi-disant aimants semi-métalliques ont été proposés comme bons candidats pour les applications spintroniques en raison de leur caractéristique de présenter cent pour cent de polarisation de spin au niveau de Fermi. La spintronique est l'abréviation de « SPINTRansfer ELECTRONICS » [133-136], utilise à la fois le spin et la charge des électrons pour développer des dispositifs dotés de nouvelles fonctionnalités et offrant de hautes performances. Contrairement aux matériaux traditionnels basés uniquement sur la charge des électrons. Dans les matériaux traditionnels, les degrés de liberté de charge et de spin des électrons étaient utilisés séparément, tandis que la spintronique combinait les deux paramètres. Cette nouvelle technologie présente un certain nombre de caractéristiques intéressantes, telles que la capacité de stockage élevée, la faible consommation d'énergie, la non-volatilité du stockage des données et la vitesse élevée de

traitement des données. Les principaux dispositifs spintroniques sont les suivants : les têtes de lecture de disque dur, la mémoire magnétique vive (MRAM). Les applications actuelles de spintronique, centrées sur le stockage et la détection magnétiques, peuvent être attribuées comme une clé dans les systèmes métalliques, notamment la magnétorésistance à effet tunnel (TMR), la magnétorésistance géante (GMR) et l'injection de spin électrique [137].

I.5.1. L'histoire de la spintronique

En 1936, Mott a reconnu que les électrons de spin majoritaire et minoritaire (avec un moment magnétique parallèle et antiparallèle à l'aimantation d'un ferromagnétique) ont tendance à ne pas se mélanger dans les processus de diffusion [137]. La conductivité peut alors être exprimée comme la somme des deux parties indépendantes et inégales pour deux projections de spin différentes. Dans les dispositifs de Mott, le débit des supports est déterminé par la direction de leur rotation par rapport à la magnétisation des dispositifs. Cela signifie généralement que lorsque l'aimantation des deux électrodes est parallèle, le courant est autorisé et, lorsqu'elles sont antiparallèles, il est inhibé. Les vannes à spin qui affichent les effets GMR et TMR entrent dans cette catégorie. Des principes similaires aux dispositifs Mott régissent également les portes magnéto-logiques [138], qui pourraient fournir des processeurs reconfigurables pour une intégration transparente de la mémoire non volatile et de la logique. La première mémoire électronique vive (RAM) a été pratiquement introduite avec le tube de Williams Kilburn en 1947, qui utilisait des points chargés électriquement écrits sur le tube à rayons cathodiques sous forme de bits [139, 140]. En 1988, Albert Fert et Peter Gruenberg ont découvert l'effet géant magnétorésistif (GME). Après un an, les scientifiques d'IBM ont fait une série de découvertes majeures sur le GME dans les structures en couches minces. En 1997, IBM a produit des disques durs ayant une magnétoresistivité géante. Après quelques années, en 2001 exactement, à l'Université de l'Arkansas aux États-Unis, des chercheurs ont procédé à l'injection d'une chaîne d'électrons à spins identiques dans un semi-conducteur. La même année, le logiciel « Pixie Dust » d'IBM a révolutionné la densité de disques quadruples. Au bout d'un an, un nouveau dispositif permettant de déterminer la commutation du dispositif par la polarisation (ou la rotation) d'un électron a été fabriqué. En 2003, Min Ouyang et David Awschalom, de l'Université de Santa Barbara en Californie, ont procédé pour la première fois au transfert de spins d'électrons entre des « ponts » moléculaires entre des points quantiques.

I.6. Les propriétés électriques

L'électricité est générée par le mouvement des particules chargées dans les circuits électriques. Par conséquent, nous devons connaître les propriétés électriques des matériaux utilisés dans la fabrication des circuits électriques, ce qui nécessite une compréhension générale de la structure de ces matériaux. Dans cette section, nous examinerons les propriétés électriques des matériaux.

- La conductivité : ou conductibilité, caractérise la capacité des matériaux à diffuser la chaleur, conduire l'électricité ou laisser passer un fluide, sous l'effet d'un gradient de température, de potentiel ou de pression.
- La conductance électrique : est la capacité d'un corps, soumis à une différence de potentiel, à laisser passer une certaine quantité de courant électrique.
- La résistance électrique traduit la propriété d'un composant à s'opposer au passage d'un courant électrique (l'une des causes de perte en ligne d'électricité). Elle est souvent désignée par la lettre R et son unité de mesure est l'Ohm (symbole : Ω). Elle est liée aux notions de résistivité et de conductivité électrique.
- La permittivité, plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué.
- La rigidité diélectrique d'un milieu isolant représente la valeur maximum du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc d'un court-circuit). On utilise aussi l'expression champ disruptif qui est synonyme mais plus fréquemment utilisée pour qualifier la tenue d'une installation, alors que le terme rigidité diélectrique est plus utilisé pour qualifier un matériau. Pour un condensateur quand cette valeur est dépassée, l'élément est détruit. La valeur maximale de la tension électrique appliquée aux bornes, est appelée tension de claquage du condensateur.
- La résistivité d'un matériau : généralement symbolisée par la lettre grecque rho (ρ), représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la résistance d'un tronçon de matériau d'un mètre de longueur et d'un mètre carré de section et est exprimée en Ohms-mètres ($\Omega \cdot m$).
- Polarisation magnétoélectrique: désigne tout couplage entre les propriétés magnétiques et électriques d'un matériau [17, 141].

- Effet thermoélectrique: phénomène thermoélectrique (ou thermomagnétique) observé lorsqu'un échantillon permettant la conduction électrique est soumis à un champ magnétique et à un gradient de température normal (perpendiculaire) les uns aux autres.
- Permittivité: mesure de la capacité rencontrée lors de la formation d'un champ électrique dans un milieu particulier. Plus spécifiquement, la permittivité décrit la quantité de charge nécessaire pour générer une unité de flux électrique dans un milieu particulier.
- La piézoélectricité : est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique [142]. Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique direct ; le second effet piézoélectrique inverse. Cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne. Une application parmi les plus familières est l'allumage-gaz.
- La thermoélectricité : a été découverte au cours du XIXe siècle grâce aux travaux de Seebeck, Peltier ou encore Lord Kelvin. L'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux : il lie le flux de chaleur qui les traverse au courant électrique qui les parcourt. Cet effet est à la base d'applications, dont très majoritairement la thermométrie, puis la réfrigération (ex. module Peltier) et enfin, très marginalement, la génération d'électricité (par « thermopile » ou « calopile »).
- La puissance : reflète la vitesse à laquelle un travail est fourni. C'est la quantité d'énergie par unité de temps fournie par un système à un autre. C'est donc une grandeur scalaire. La puissance correspond donc à un débit d'énergie : si deux systèmes de puissances différentes fournissent le même travail, le plus puissant des deux est celui qui est le plus rapide.
- La pyroélectricité : est une propriété de certains cristaux, qui sont naturellement polarisés électriquement et qui, par conséquent, contiennent des champs électriques importants [143]. La pyroélectricité peut être décrite comme la capacité de certains matériaux à générer une tension temporaire lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis [144, 145].
- L'effet Seebeck : est un effet thermoélectrique, il correspond à l'apparition d'une tension produite par différence de température entre les jonctions à plusieurs conducteurs. Il est le responsable de la conversion de la chaleur directement en

électricité dans la jonction. Découvert en 1749 par le scientifique italien Alessandro Volta [146], il a tiré son nom du physicien allemand Thomas Johann Seebeck, qui en 1821 le redécouvert indépendamment [147].

I.7. Les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont les propriétés physiques d'un matériau, qui décrivent son comportement sous l'action d'une contrainte extérieure. Il existe plusieurs propriétés mécaniques des matériaux, les plus intéressants sont :

- La souplesse : c'est la capacité d'un matériau à subir de grandes déformations sans déformation irréversible ;
- La fragilité : se dit d'un matériau qui n'empêche pas la propagation d'une fissure au choc ;
- La résistance : caractérise la contrainte maximale que peut supporter un matériau avant de se rompre ;
- La dureté : c'est la résistance d'un matériau à la pénétration ;
- La ductilité : c'est la capacité du matériau à se déformer de manière irréversible avant de rompre ;
- La rigidité : représente l'intensité des liaisons entre les atomes ou les molécules d'un matériau (module d'Young) ;
- La ténacité : c'est la capacité d'un matériau à emmagasiner de l'énergie avant sa rupture. Elle caractérise la résistance du matériau à la propagation brutale de fissures.

I.8. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un matériau définissent comment il réagit avec la lumière. Les propriétés optiques de la matière sont étudiées dans la physique optique, et elles incluent :

- L'absorbance : elle définit à quel point un produit chimique atténue la lumière.
- La biréfringence : c'est une propriété optique d'un matériau dont l'indice de réfraction dépend de la polarisation et de la direction de propagation de la lumière [148].
- La couleur : cette perception de la couleur découle de la stimulation des cellules coniques de l'œil humain par un rayonnement électromagnétique dans le spectre visible.
- L'effet électro-optique : un effet électro-optique est une modification des propriétés optiques d'un matériau en réponse à un champ électrique qui varie lentement par rapport à la fréquence de la lumière.

- La luminosité : est la quantité totale d'énergie émise par unité de temps par une source. En terme d'énergie émise par unité de temps, la luminosité est synonyme de puissance [149, 150].
- L'activité optique : ou la rotation optique (parfois appelée polarisation rotative) est la rotation du plan de polarisation de la lumière polarisée linéairement lorsqu'il se déplace à travers certains matériaux.
- La photoélasticité : décrit les modifications des propriétés optiques d'un matériau sous une déformation mécanique.
- La photosensibilité : est la quantité de réaction d'un objet lorsqu'il reçoit des photons, en particulier de la lumière visible.
- La réflectivité : de la surface d'un matériau, c'est son efficacité à réfléchir l'énergie radiante.
- La diffusion : c'est un processus physique général dans lequel certaines formes de rayonnement, telles que la lumière, les sons ou des particules en mouvement, sont obligées de s'écarter d'une trajectoire rectiligne d'un ou de plusieurs chemins en raison de la non-uniformité localisée du milieu traversé.
- La transmittance : de la surface d'un matériau est son efficacité à transmettre de l'énergie rayonnante.

I.9. Les propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont les propriétés d'un matériau, qui sont liées à sa conductivité thermique. En d'autres termes, ce sont les propriétés que présente un matériau lorsque la chaleur le traverse. Les propriétés thermiques relèvent du domaine plus vaste des propriétés physiques des matériaux. Les propriétés thermiques d'un matériau déterminent la façon dont il réagit lorsqu'il est soumis à des fluctuations de chaleur (par exemple chaleur excessive ou très basse chaleur). Les principaux composants des propriétés thermiques sont :

- L'émissivité : L'émissivité de la surface d'un matériau est son efficacité à émettre de l'énergie sous forme de rayonnement thermique.
- L'inflammabilité : c'est la capacité d'une substance à brûler ou à s'enflammer, provoquant un incendie ou une combustion. Le degré de difficulté requis pour provoquer la combustion d'une substance est quantifié par des essais au feu.
- La conductivité thermique : est la propriété d'un matériau de conduire de la chaleur.

- La diffusivité thermique : est la conductivité thermique divisée par la densité et la capacité thermique spécifique à pression constante [151]. Il mesure le taux de transfert de chaleur d'un matériau du côté chaud au côté froid.
- La dilatation thermique : c'est la tendance de la matière à changer de forme, de surface et de volume en réponse à un changement de température [152].
- La capacité thermique : est une quantité physique mesurable égale au rapport de la chaleur ajoutée à (ou retirée de) un objet sur le changement de température résultant [153].
- La capacité thermique : d'un matériau peut être défini comme la quantité de chaleur nécessaire pour modifier la température du matériau d'un degré.

**Chapitre II : Modèles théoriques et méthodes
de simulations numériques**

II.1. Modèles théoriques

II.1.1. Les modèles de spin

Les modèles de spin sont des modèles mathématiques utilisés en physique principalement pour expliquer le magnétisme. Ils sont également utilisés en théorie de l'information quantique et en calculabilité en informatique théorique. La théorie des modèles de spin est un sujet de grande envergure et fédérateur qui couvre de nombreux domaines. Plusieurs modèles de spin développés dépendent essentiellement des degrés de liberté et d'autres termes d'interaction en Hamiltonien. Les modèles de spin peuvent être de nature classique ou quantique. Les modèles de spin classiques comprennent des modèles discrets tels que le modèle de Potts et le modèle d'Ising, ou des modèles continus en tant que vecteurs unitaires bidimensionnels du modèle XY, des vecteurs unitaires tridimensionnels du modèle classique de Heisenberg et du modèle de Blume-Emery-Griffiths [154-156].

II.1.1.1. Le modèle d'Ising

Le modèle d'Ising, du nom du physicien Ernst Ising, est un modèle mathématique du ferromagnétisme en mécanique statistique. Le modèle est constitué de variables discrètes représentant les moments magnétiques dipolaires de spins atomiques pouvant être dans l'un des deux états (+1 ou -1). Les spins sont organisés dans un graphique, généralement un réseau, permettant à chaque spin d'interagir avec ses voisins. Le modèle permet l'identification des transitions de phase, en tant que modèle simplifié de la réalité. Le modèle d'Ising a été inventé par le physicien Wilhelm Lenz (1920), qui l'a posé comme problème à son élève, Ernst Ising. Le modèle unidimensionnel d'Ising n'avait pas de transition de phase et avait été résolu par Ising lui-même dans sa thèse de 1924 [157]. Le modèle d'Ising à réseau carré bidimensionnel est l'un des modèles statistiques les plus simples pour montrer une transition de phase [158]. Ce modèle est beaucoup plus difficile et a été décrit analytiquement plus tard par Lars Onsager (1944) [159]. Le modèle d'Ising est également devenu un modèle standard pour tester les hypothèses d'échelle et d'universalité [160]. Dans ce modèle, les spins interagissent selon l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i \quad (\text{II.1})$$

J représente l'interaction de couplage d'échange entre les proches voisins et $\langle i, j \rangle$ représente les premiers proches voisins $S_i = \pm 1$. H fait référence au champ magnétique externe. Les systèmes

réels décrits par le modèle bidimensionnel d'Ising sont nombreux, dans différents domaines, tels que les fluides binaires, les alliages uni-axiaux et les aimants [161-162].

- ❖ Si $J > 0$ l'interaction entre les spins $S_i - S_j$ est ferromagnétique ;
- ❖ Si $J < 0$ l'interaction entre les spins $S_i - S_j$ est antiferromagnétique ;
- ❖ Si $J = 0$ l'interaction entre les spins $S_i - S_j$ est absente.

II.1.1.2. Le modèle XY

Le modèle classique XY est un autre modèle important abondamment étudié en physique statistique. Il s'agit d'un modèle de réseau de la mécanique statistique pour le cas particulier du modèle à n-vecteur lorsque $n = 2$. L'Hamiltonien décrivant ce système est le suivant :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) \quad (\text{II.2})$$

Où θ_i varie continuellement entre $[0, 2\pi]$. Le modèle XY peut décrire des systèmes réels tels que les superfluides, les supraconducteurs et la mise en ordre dans les cristaux liquides ou la transition rugueuse [163-164].

Le modèle XY peut également être défini à partir de spins vectoriels bidimensionnels S_i de valeur absolue $S_i^2 = 1$.

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (\text{II.3})$$

En considérant les spins vectoriels tridimensionnels, nous obtenons le modèle classique de Heisenberg. L'anisotropie de surface est disponible pour les films minces et permet de stabiliser l'ordre à longue distance à des températures finies. Par exemple, pour les films minces de symétrie cubique, il existe une anisotropie uniaxiale, perpendiculaire ou parallèle au plan du film. Dans ce cas, la transition appartient à la classe universelle du modèle 2D d'Ising [165]. S'il n'y a pas d'anisotropie uniaxiale, l'aimantation se situe dans le plan du film. Le comportement critique peut alors dépendre des champs cristallins à l'intérieur du plan et conduit finalement à un comportement critique non universel comme pour le modèle XY [166].

II.1.1.3. Le modèle d'Heisenberg

Le modèle classique de Heisenberg est le cas $n = 3$ du modèle n-vecteur. C'est l'un des modèles utilisés en physique statistique pour décrire le ferromagnétisme et d'autres phénomènes. Le modèle de Heisenberg est un modèle mécanique statistique utilisé dans l'étude

des points critiques et des transitions de phase des systèmes magnétiques, dans lequel les spins des systèmes magnétiques sont traités de manière quantique. Dans le modèle prototype d'Ising, défini sur un réseau en dimension d , à chaque site du réseau, un spin $S_i = \pm 1$ représente un dipôle magnétique microscopique auquel le moment magnétique est soit up, soit down. Outre le couplage entre les moments dipolaires magnétiques, il existe une version multipolaire du modèle de Heisenberg appelée interaction d'échange multipolaire. Dans le modèle de Heisenberg, les spins sont des vecteurs unitaires tridimensionnels. Les spins sont représentés par des vecteurs à trois composantes ou par deux variables de coordonnées sphériques θ et Φ [167].

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{H} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{II.4})$$

Où J représente l'interaction de couplage d'échange, \vec{H} est le vecteur du champ magnétique externe.

II.1.1.4. Les modèles de Blume-Capel et Blume-Emery-Griffiths

Le modèle de Blume-Emery-Griffiths (BEG) est un modèle de réseau simple qui présente des transitions de phase de premier et de second ordre. Depuis son introduction en 1971 en tant que modèle de type Ising, qui capture le diagramme de phase du mélange $\text{He}^3 - \text{He}^4$, le modèle a été étudié de manière approfondie et généralisé [168]. Loois et al. ont proposé une généralisation récente du modèle BEG, pour encourager les chercheurs à creuser dans les mélanges atomiques froids. Le modèle BEG d'origine et la généralisation proposée sont examinés dans la réf. [167] L'Hamiltonien effectif dans le modèle BEG est défini comme suit :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 + \Delta \sum_i S_i^2 \quad (\text{II.5})$$

Où le premier terme est responsable de la commande des superfluides (création du coût d'énergie cinétique pour le "glissement de phase" dans superfluide) et les deux derniers termes représentent les effets combinés des interactions intra et inter-espèces et des potentiels chimiques [169].

Pour le cas particulier où $K=0$, le modèle de Blume-Emery-Griffiths se réduit en modèle de Blume-Capel.

II.2. Méthodes de simulation numérique

Récemment, la modélisation et la simulation informatiques ont marqué un développement très important dans plusieurs domaines tels que les propriétés physiques. La modélisation est un ensemble de techniques et d'approches permettant d'étudier et d'analyser les problèmes physiques et mathématiques à l'aide d'un ordinateur. Des méthodes de simulation numériques sont également utilisées pour interpréter les données relatives à l'expérimentation à large spectre, en particulier les domaines qui ne peuvent être réalisés expérimentalement. Par conséquent, les calculs théoriques sont utilisés pour prédire le comportement de composés dans des conditions expérimentales très difficiles telles que des zones de température ou de pression extrêmes. Les méthodes informatiques sont utiles pour synthétiser de nouveaux systèmes difficiles à tester expérimentalement, par exemple les nanomatériaux. Il existe plusieurs méthodes de simulations numériques. Dans la partie suivante, nous présenterons deux modèles Monté Carlo et la DFT.

II.2.1. Les simulations de Monte Carlo

À mesure que la taille des systèmes d'ingénierie augmente, les problèmes de la théorie de la fiabilité peuvent poser des problèmes de calcul, souvent en raison de la croissance combinatoire du nombre de jeux de coupe. Monte Carlo est une approche de simulation, généralement utilisée pour les modèles d'équations stochastiques complexes. Elle peut être appliquée aux problèmes de fiabilité en contrôlant avec soin le compromis biais-variance en se rapprochant du comportement d'un grand système. L'évaluation de la fiabilité des systèmes techniques est un élément crucial de la conception du système et la planification de scénarios peut souvent impliquer une évaluation répétée de la fiabilité pour modifier les configurations de système ou les types de composants, ce qui signifie qu'une simulation rapide est hautement souhaitable. Les simulations de Monte Carlo sont principalement utilisées dans trois classes de problèmes distinctes : l'optimisation, l'intégration numérique et la génération de tirages à partir d'une distribution de probabilité. Les méthodes de Monte Carlo (MC) constituent une vaste classe d'algorithmes de calcul reposant sur un échantillonnage aléatoire répété pour obtenir des résultats numériques [170]. Elles sont souvent utilisées dans des problèmes physiques et mathématiques et sont particulièrement utiles lorsqu'il est difficile, voire impossible, d'utiliser d'autres approches. Dans les problèmes liés à la physique, les simulations de Monte Carlo sont intéressantes pour simuler des systèmes à degré de liberté à couplage multiple, tels que les fluides, les matériaux désordonnés, les solides et les structures cellulaires fortement couplés.

L'importance de MC réside dans les progrès considérables accomplis dans plusieurs domaines au cours des deux dernières décennies. En outre, les simulations MC constituent un outil important pour résoudre des problèmes dans un certain nombre de domaines tels que les statistiques appliquées, l'ingénierie, la finance et le commerce, la conception et les éléments visuels, l'informatique, les télécommunications et les sciences physiques.

II.2.1.1. L'histoire de la simulation Monte Carlo

Avant que la méthode de Monte Carlo ne soit développée, les simulations testaient un problème déterministe et un échantillonnage statistique était utilisé pour estimer les incertitudes des simulations. Les simulations de Monte Carlo inversent cette approche, résolvant des problèmes déterministes à l'aide d'un analogue probabiliste. Les simulations de Monte Carlo sont plus anciennes que l'ordinateur, elles concernent des expériences utilisant des nombres aléatoires comme approche statistique. Cet outil de recherche est largement utilisé et appliqué par de nombreux professionnels de différents domaines tels que la médecine, la biologie, la finance et la physique. En 1930, Enrico Fermi utilisait Monte Carlo dans le calcul de la diffusion neutronique, mais ne publiait rien dessus [171]. Après une décennie, tout en jouant au solitaire pendant sa convalescence après une opération, Ulam avait pensé à jouer à des centaines de jeux pour estimer statistiquement la probabilité d'un résultat positif [172]. La version moderne de la méthode de Markov Chain Monte Carlo a été inventée à la fin des années 1940 par Stanislaw Ulam, alors qu'il travaillait sur des projets d'armes nucléaires au laboratoire national de Los Alamos. Immédiatement après la découverte d'Ulam, John von Neumann a compris son importance et a programmé l'ordinateur ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer) pour effectuer les calculs de Monte Carlo. En 1946, des physiciens du laboratoire scientifique de Los Alamos étudiaient la protection contre les rayonnements et la distance que les neutrons pourraient probablement parcourir à travers divers matériaux. Bien que la plupart des données nécessaires soient disponibles, telles que la distance moyenne parcourue par un neutron dans une substance avant d'entrer en collision avec un noyau atomique et la quantité d'énergie que le neutron dégagerait probablement à la suite d'une collision, les physiciens étaient incapables de résoudre le problème en utilisant des méthodes mathématiques classiques et déterministes. Ulam a eu l'idée d'utiliser des expériences aléatoires. Étant secrets, les travaux de von Neumann et Ulam nécessitaient un nom de code [173]. Un collègue de von Neumann et d'Ulam, Nicholas Metropolis, a suggéré d'utiliser le nom de Monte Carlo, qui fait référence au Casino de Monte Carlo à Monaco, où l'oncle d'Ulam emprunterait de l'argent à des proches

pour jouer [174]. Auparavant, E. Harris et Herman Kahn avaient publié en 1951, en utilisant des méthodes de Monte Carlo de type génétique en champ moyen pour estimer les énergies de transmission de particules [175]. La théorie des méthodes plus sophistiquées de Monte Carlo à particules de type champ moyen avait commencé au milieu des années 1960, avec les travaux de P. Henry Jr. McKean sur les interprétations de Markov d'une classe d'équations différentielles paraboliques non linéaires apparaissant en mécanique des fluides [176, 177]. En 1970, des simulations MC ont été développées après que Hastings ait généralisé l'algorithme Metropolis.

II.2.1.2. Les principes de la simulation de Monte Carlo

Les principes de base des simulations de Monte Carlo sont basés sur :

➤ Échantillonnage d'importance

L'échantillonnage d'importance est une technique de réduction de la variance qui peut être utilisée dans la méthode de Monte Carlo. L'idée derrière l'échantillonnage d'importance est que certaines valeurs des variables aléatoires entrées dans une simulation ont plus d'impact sur le paramètre en cours d'estimation que d'autres. Si l'échantillonnage met davantage l'accent sur ces valeurs "importantes", la variance de l'estimateur peut alors être réduite. Par conséquent, la méthodologie de base de l'échantillonnage en importance consiste à choisir une distribution qui "encourage" les valeurs importantes.

➤ La chaîne de Markov

Une chaîne de Markov est un modèle stochastique décrivant une séquence d'événements possibles dans lesquels la probabilité de chaque événement dépend uniquement de l'état atteint lors de l'événement précédent [178, 179]. Les systèmes markoviens apparaissent largement en thermodynamique et en mécanique statistique, chaque fois que des probabilités sont utilisées pour représenter des détails inconnus ou non modélisés du système, si on peut supposer que la dynamique est invariante dans le temps et qu'aucune histoire pertinente n'est à prendre en compte et qu'elle n'est pas déjà incluse dans la description de l'état [180]. Les chemins, dans la formulation intégrale de chemin de la mécanique quantique, sont des chaînes de Markov [181].

➤ L'ergodicité

Dans une chaîne de Markov avec un espace d'états fini, un état i est dit ergodique s'il s'agit d'un récurrent périodique et positif. Un état est récurrent s'il existe une probabilité non nulle de sortir de l'état et que la probabilité d'un retour éventuel à l'état égal à 1. Si la condition précédente n'est pas vraie, l'état est "absorbant". Si tous les états d'une chaîne de Markov sont ergodiques, la chaîne est dite ergodique.

➤ Balance détaillée

Le principe de la balance détaillée est formulé pour les systèmes cinétiques, décomposés en processus élémentaires (collisions ou étapes ou réactions élémentaires) : À l'équilibre, chaque processus élémentaire doit être équilibré par son processus inverse. Le principe de la balance détaillée est utilisé dans les méthodes de Monte-Carlo en chaîne de Markov depuis leur invention en 1953 [182, 183]. En particulier, dans l'algorithme Metropolis – Hastings. Il est utilisé comme condition simple et fiable pour fournir l'état d'équilibre souhaité.

➤ Probabilité d'acceptation

C'est la quantité critique la plus intéressante dans les simulations MC. Cela donne la probabilité que nous acceptions un mouvement proposé. Nous devons déterminer quelle probabilité d'acceptation utiliser afin de reproduire des probabilités d'échantillonnage d'importance correctes. Il est déterminé en comparant les valeurs de l'énergie du courant et celle du candidat. Le calcul du taux d'acceptation, qui consiste à cibler une cible, puis à calculer le taux d'acceptation de cette transition :

$$\pi(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b) \quad (\text{II.6})$$

Où :

$g(a \rightarrow b)$: Le choix de la cible

$A(a \rightarrow b)$: Acceptation du changement

$$\frac{\pi(a \rightarrow b)}{\pi(b \rightarrow a)} = \frac{P_b}{P_a} \quad (\text{II.7})$$

À l'équilibre :

$$P_a = \frac{e^{-\beta E_a}}{Z} \quad (\text{II.8})$$

Et :

$$P_b = \frac{e^{-\beta E_b}}{Z} \quad (\text{II.9})$$

Il faut que le choix des états vérifie cette équation pour rester dans la balance détaillée :

$$\frac{\pi(a \rightarrow b)}{\pi(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.10})$$

II.2.1.3. La mise en œuvre de l'algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est très général et peut s'appliquer à tous les modèles pour lesquels il est possible de générer des nombres aléatoires et d'y associer des variations d'énergie, tel que le modèle d'Ising. L'implémentation de l'algorithme Metropolis suit les étapes suivantes :

1. A une étape x , le système a une configuration atomique (état A) d'une énergie E_A .
2. La configuration est perturbée de manière aléatoire pour générer une nouvelle configuration atomique (état B) d'une énergie E_B . Une perturbation typique pourrait être un déplacement d'une seule particule ou le flip d'un spin de "up" à "down" (le cas du modèle d'Ising). Dans ce mémoire on donne l'exemple d'un déplacement : choisissez un atome de manière aléatoire et déplacez ses variables de l'emplacement x , y et z de petites quantités aléatoires. En général, ces perturbations sont appelées mouvements de Monte Carlo.
3. La nouvelle configuration est considérée comme un nouvel état proposé ou tenté du système. On calcule la variation de l'énergie $\Delta E = E_B - E_A$. Si $\Delta E < 0$ la proposition est acceptée (le système passe au nouvel état). Si $\Delta E > 0$, on génère un nombre aléatoire "r" compris entre 0 et 1. Si $r < \exp(-\beta \Delta E)$, β étant la température inversée (en fixant la constante de Boltzmann à sa valeur unitaire), la proposition est acceptée, sinon elle est rejetée (le système reste tel qu'il était avant que le déplacement proposé ne soit généré). La configuration à l'étape $x + 1$ est alors soit la configuration proposée si elle est acceptée, soit la configuration d'origine si elle est rejetée.
4. L'acceptation ou le rejet des mouvements proposés est effectué de manière à ce que les configurations soient générées en fonction des conditions données.
5. Le processus est répété à plusieurs reprises pour générer une trajectoire de configurations.
6. La trajectoire inclut les états du système après chaque acceptation ou rejet. C'est-à-dire que si le déplacement proposé a été rejeté à l'étape x , la configuration apparaissant à l'étape x est également identique à celle de l'étape $x-1$, c'est-à-dire qu'elle n'inclut pas la configuration proposée à l'étape x .

II.2.1.4. Les mesures des grandeurs thermodynamiques

Le programme de la simulation doit tourner pendant un temps suffisamment long en faisant converger le système pas à pas pour atteindre l'équilibre. Ce temps correspond aux pas Monte Carlo. L'équilibre peut être déterminé en suivant l'évolution d'une grandeur comme l'aimantation jusqu'à atteindre sa valeur maximale, c'est l'équilibre. Dès que le système arrive à l'équilibre, les quantités pertinentes peuvent être mesurées. Pour le modèle d'Ising, l'algorithme de Metropolis est utilisé pour calculer les grandeurs thermodynamiques suivantes : l'aimantation, la susceptibilité magnétique ou la chaleur spécifique.

II.2.1.5. Organigramme des simulations de Monte Carlo

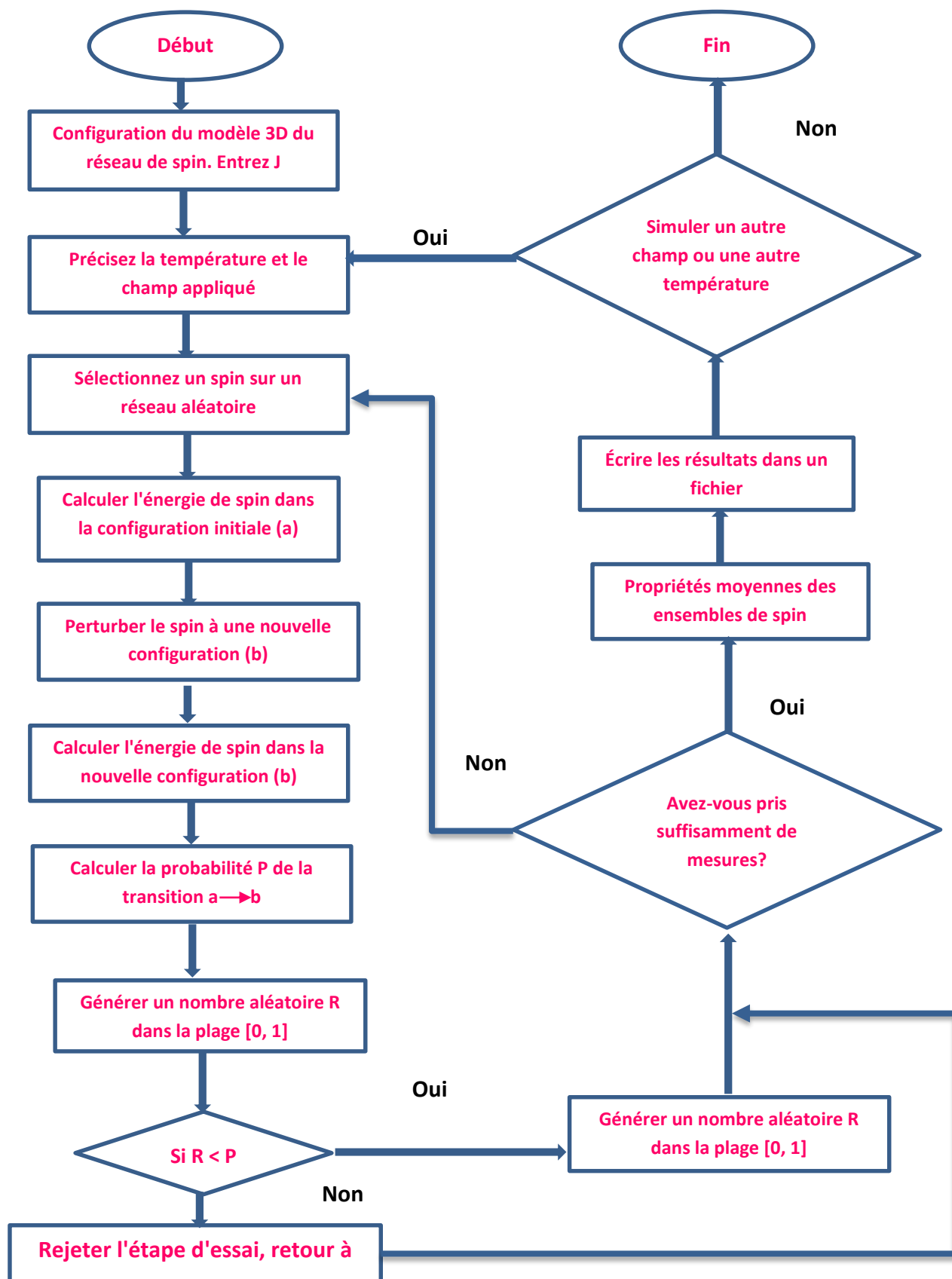


Figure II.1. Organigramme représentant les étapes majeures des simulations Monte Carlo sous l’algorithme Metropolis

**Chapitre III : Contribution à l'étude des pérovskites simples
 BiFeO_3 , CeFeO_3 et CeCrO_3**

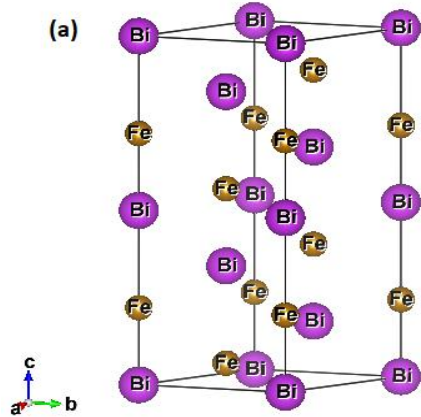
III.1. Introduction

La première pérovskite (CaTiO_3), était découverte en 1839 par Gustav qui l'a donné le nom du minéralogiste russe L. A. Perovski [3]. La stœchiométrie générale de la pérovskite est ABX_3 , où (A) et (B) sont deux cations de tailles différentes et (X) est un anion. Les atomes (A) sont plus grands que les atomes (B) avec l'oxygène dans les centres des faces [21]. La structure idéale à symétrie cubique a le cation (B) en coordination de 6, entouré d'un octaèdre d'anions, et le cation (A) en coordination cuboctaédrique de 12 [63]. Les exigences relatives à la taille des ions pour la stabilité de la structure cubique sont assez strictes. Ainsi, un léger flambement et une distorsion peuvent produire plusieurs versions déformées de symétrie inférieure, dans lesquelles les nombres de coordination de cations (A), (B) ou les deux sont réduits. Les cations (A) et (B) peuvent avoir une variété de charges. Dans la pérovskite (CaTiO_3) d'origine, le cation A est divalent et le cation B est tétravalent [21].

III.2. Propriétés magnétiques de la pérovskite BiFeO_3 : simulation de Monte Carlo

(Superlattices and Microstructures, Volume 123, (2018), Pages 111-118)

Récemment, les pérovskites AFeO_3 ont fait l'objet d'intéressantes études en raison de leur ordre magnétique avec (A), un élément non magnétique. Les matériaux magnétiques, qui ont un caractère semi-métallique/isolant continuent d'attirer l'attention. Différents comportements tels que la ferroélectricité [184-186], le ferromagnétisme, la magnétorésistance colossale [187-188], les propriétés diélectriques, la piézoélectricité [189] et la semi-conductivité rendent la pérovskite semi-métallique intéressante. La ferrite de bismuth attire davantage l'attention en raison de ses propriétés (anti) ferromagnétiques et ferroélectriques, observées à la température ambiante [190-193, 50]. La perovskite semi-métallique BiFeO_3 ayant la formule générale ABO_3 cristallise dans la structure ($\alpha\text{-BiFeO}_3$) avec le groupe d'espace rhomboédrique $R3c$ ($n^\circ 161$) [194–197]. Le moment magnétique de la ferrite de Bismuth BiFeO_3 est $\mu = 2,5 \mu\text{B}$. La pérovskite BiFeO_3 est une pérovskite à distorsion rhomboédrique avec le groupe spatial $R3c$ à la température ambiante, dans lequel les ions Bi^{3+} occupent les positions cuboctaédriques et les ions Fe^{3+} en coordination octaédrique, Fig. III.1. Le composé BFO est antiferromagnétique et l'ordre de rotation est de type G [198].

Figure III.2 : Visualisation de la structure de BiFeO_3

III.2.1. Modèle théorique

Dans cette étude, nous étudions les propriétés magnétiques de la pérovskite BiFeO_3 à l'aide de la simulation Monte Carlo (MC). La structure magnétique est basée sur la position de l'atome magnétique, qui est identifié avec l'atome de Fer (Fe). La structure appartient au groupe d'espace $Rc3$ (n° 161) présenté dans (Fig. III.1). L'Hamiltonien qui contrôle ce système est comme suit :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - H \sum_i s_i - \Delta \sum_i s_i^2 \quad (\text{III.1})$$

Dans cette équation, la notation $\langle i, j \rangle$ représente les voisins les plus proches. J est la constante du couplage d'échange entre les spins d'atomes Fe-Fe. Le moment de spin de (Fe) est $S = 5/2$. H est le champ magnétique externe et Δ représente le champ cristallin octaédrique agissant sur le moment de spin du système. Ce champ provient de la compétition entre les interactions Fe – O dans le composé [197, 198]. Pour simuler le comportement magnétique de ce système, des simulations Monte Carlo sous l'algorithme Metropolis ont été réalisées.

Les propriétés magnétiques de la ferrite de bismuth (BiFeO_3) sont analysées à l'aide des simulations Monte Carlo. Ces calculs sont effectués en utilisant l'Hamiltonien donné dans l'équation (III.1), avec des conditions cycliques aux limites du réseau. Pour chaque configuration de spin, un certain nombre de 10^5 pas Monte Carlo sont effectués, en ignorant les 10^4 premières configurations générées. Tous les sites du système ont été balayés et des

tentatives de flip des spins ont été effectuées. Les flips sont acceptés ou rejetés selon une probabilité basée sur la statistique de Boltzmann sous l'algorithme Metropolis.

À l'équilibre, nous avons calculé la moyenne de l'énergie (E), des aimantations totales (M) et de la susceptibilité magnétique totale du système (χ). Pour chaque itération, nous commençons par calculer l'énergie interne par site. Après cela, nous déterminons l'aimantation et la susceptibilité magnétique

III.2.2. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous présentons et discutons les phases des états fondamentaux de BiFeO_3 en l'absence de la température ($T=0\text{ K}$). Nous analysons également le comportement thermique de l'aimantation et de la susceptibilité du système, ainsi que le comportement de l'aimantation en fonction des différents paramètres physiques.

III.2.2.1. Etude de l'état fondamental

La figure III.2 illustre les diagrammes de phase de l'état fondamental en (a) pour le plan (J, H) pour $\Delta = 1$, en (b) pour le plan (Δ, H) pour $J = 1$ et en (c) pour le plan (J, Δ) pour $H = 0$. En effet, la figure III.2.a montre que toutes les configurations possibles sont stables, à savoir $(-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2)$. On constate que les phases $(-5/2, +5/2)$ sont les plus stables pour les valeurs du champ cristallin : $\Delta \geq -3$. Une symétrie parfaite apparaît par rapport à la valeur du champ magnétique externe $H = 0$. Dans le plan (J, H), les mêmes phases sont stables, voir Fig. III.2.b. De plus, l'effet du couplage d'interaction d'échange consiste à augmenter l'amplitude du moment magnétique en fonction du signe du champ magnétique externe H , comme illustré sur la Fig. III.2.b. D'autre part, afin de contrôler l'effet de la compétition entre le champ cristallin et le couplage d'interaction d'échange, nous traçons dans la Fig. III.2.c le diagramme de phase correspondant. En effet, seules quatre phases $(\pm 5/2, \pm 1/2)$ se révèlent stables dans le plan (Δ, J), avec la domination des phases $(\pm 1/2)$. Sur la base des résultats obtenus sur les Figs. III.2.a et III.2.b, nous concluons que les couplages d'échange ont plus d'effet sur le comportement magnétique du système.

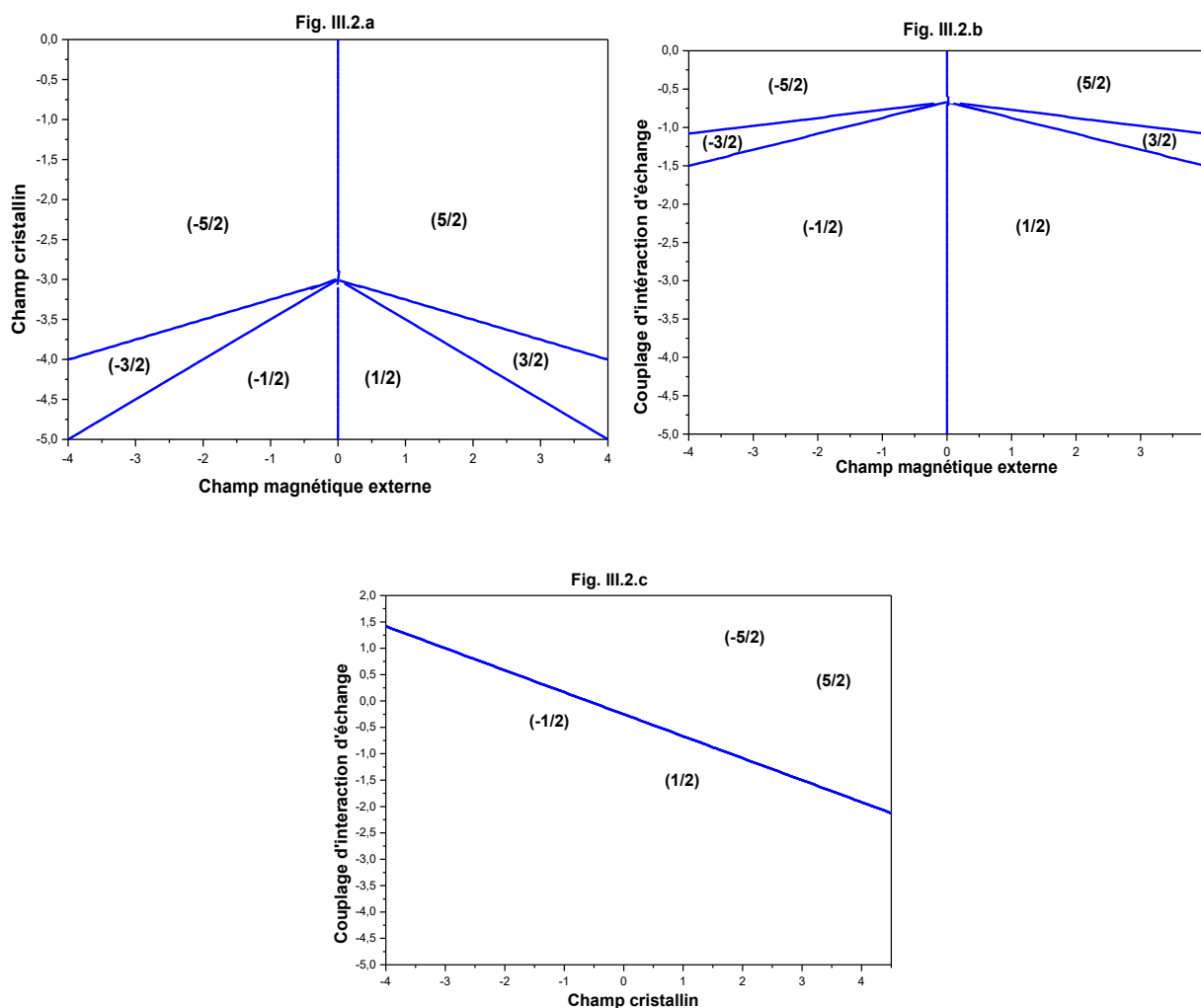


Figure III.2 : Diagrammes de phase des états fondamentaux : dans le plan (H, Δ) en (a) pour $J = 1$, dans le plan (H, J) , en (b) pour $\Delta = 1$, dans le plan (Δ, J) et en (c) pour $H = 0$

III.2.2.2. Résultats Monte Carlo

Afin d'étudier les propriétés magnétothermiques de la pérovskite BiFeO_3 , nous effectuons des simulations Monte Carlo sous l'algorithme Metropolis. En effet, nous illustrons sur la Fig. III.3.a le comportement de l'aimantation pour $J = 1$, $H = 0$ et les valeurs spécifiques du champ cristallin $\Delta = -1, 0$ et 1 . Pour les très basses températures, l'aimantation prend la valeur $(+5/2)$, ce qui est en accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental, voir Fig. III.2.c. D'après la figure III.3.a, l'effet d'augmenter le champ cristallin est de retarder l'apparition de la phase paramagnétique. Afin de confirmer ces résultats, nous reportons sur la figure III.3.b les susceptibilités correspondantes pour le champ cristallin $\Delta = -1, 0$ et 1 . En effet,

en augmentant le champ cristallin, le pic dans chaque courbe de la susceptibilité, est déplacé vers des valeurs plus élevées de la température. Ceci est en bon accord avec la Fig. III.3.a. De plus, les amplitudes de susceptibilité diminuent avec l'augmentation des valeurs du champ cristallin, voir Fig. III.3.b.

Afin d'examiner l'effet du champ cristallin sur l'aimantation totale, nous illustrons sur la Fig. III.4 le comportement de ce paramètre en l'absence du champ magnétique externe $H = 0$. Sur la Fig. III.4.a, nous explorons l'effet des valeurs du couplage d'interaction d'échange sélectionnées $J = -1, -4$ et 1 , pour une température fixe $T = 0.25$ K. Il ressort de cette figure que pour $\Delta \leq -10$, le couplage d'interaction d'échange n'a pas d'effet sur le comportement des aimantations. Cependant, dans la région $-10 \leq \Delta \leq 15$, l'effet du couplage d'échange est dominant. Cependant, pour $J = 1$, l'effet du champ cristallin consiste à changer les aimantations totales de $(-5/2)$ à $(+5/2)$. Comme illustré sur la Fig. III.4.a, pour les valeurs négatives de J , ($J = -4, -1$), pour la grande valeur absolue de J ($J = |-4|$), il n'y a pas d'effet de champ cristallin. Pour une valeur absolue basse de J ($J = -1$), l'effet d'augmenter le champ cristallin est d'atteindre la phase $(+5/2)$ pour une basse température, conformément au diagramme de phase de l'état fondamental illustré sur la Fig. III.2.c. D'autre part, pour examiner l'effet de la variation des valeurs de la température $T = 0.01, 2$ et 10 pour $J = 1$, nous avons tracé ce comportement sur la Fig. III.4.b. En effet, pour $\Delta < -5$, la variation du champ cristallin n'a pas d'effet sur l'aimantation totale. Pour le champ cristallin appartenant à la région $[-5, +5]$, la compétition entre différents paramètres entraîne une diminution de l'aimantation totale. Pour $\Delta > 5$, la compétition température / champ cristallin permet d'atteindre rapidement la saturation des valeurs du moment de spin pour une température élevée ($T = 10$ K). Pour les basses températures, cette saturation est retardée, comme illustré sur la Fig. III.4.b.

Pour étudier l'effet du couplage d'interaction d'échange sur le comportement de l'aimantation totale, nous reportons sur la Fig. III.5 cet effet pour $H = 0$, $T = 0.25$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -1, 0$ et 1 . Sur la figure, on constate que pour les valeurs négatives du couplage d'interaction d'échange, la variation de ce paramètre sur l'aimantation totale n'a pas d'effet. Alors que, pour les valeurs positives de ce paramètre, nous avons trouvé trois cas en fonction des valeurs du champ cristallin : i) Pour $\Delta = -1$, l'aimantation totale arrive à saturation à $-5/2$; ii) Pour $\Delta = 0$, l'aimantation totale se sature à $-1/2$ et iii) pour $\Delta = +1$, l'aimantation

totale se sature à $+5/2$. Ceci est en bon accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental illustré sur la Fig. III.2.c.

Pour compléter cette étude, nous examinons l'effet du champ magnétique externe sur les cycles d'hystérésis du système étudié. Nous présentons les résultats correspondants sur la Fig. III.6. En effet, nous illustrons sur la Fig. III.6.a le comportement du cycle d'hystérésis pour $\Delta = J = 1$ et $T = 0.25, 2$ et 10 K. On constate à partir de cette figure que l'effet de l'augmentation de la température consiste à réduire la surface des cycles d'hystérésis. La figure III.6.b montre que l'effet de la diminution du champ cristallin consiste à diminuer la surface des cycles d'hystérésis. Pour examiner l'effet de l'interaction de couplage d'échange sur les cycles d'hystérésis, nous avons tracé sur la figure III.6.c les résultats correspondants pour $J = -1, +1$. Cependant, pour $J = 1$, nous avons trouvé un cycle avec une grande surface. Pour $J = -1$, nous avons trouvé deux boucles avec des marches, la compétition entre la valeur négative de J et le champ magnétique externe est responsable de ce comportement.

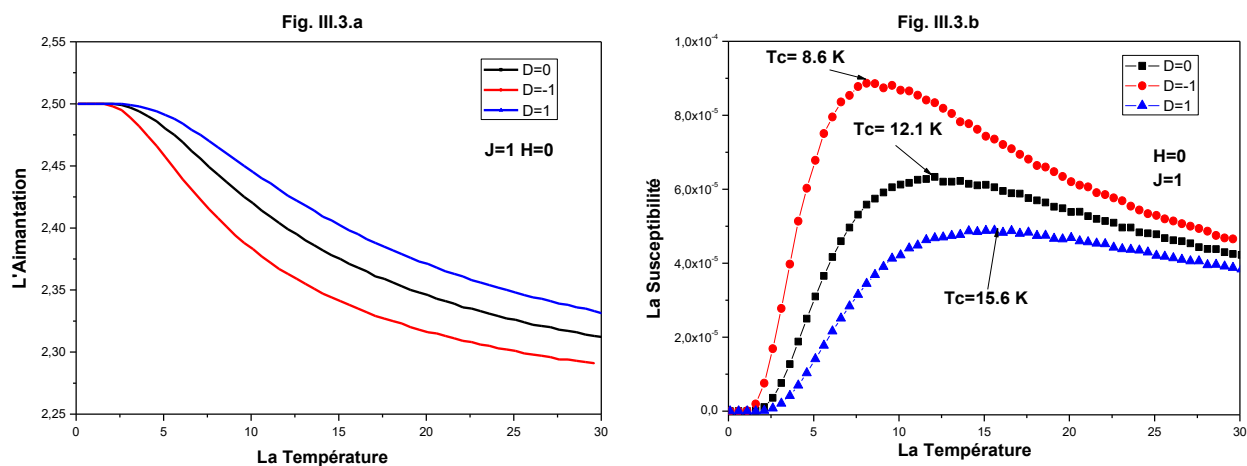


Figure III.3 : Profils de l'aimantation thermique totale en (a) et de la susceptibilité thermique totale en (b) pour $H=0$ et $J=1$ et pour les différentes valeurs du champ cristallin $\Delta = -1, 0$ et 1 .

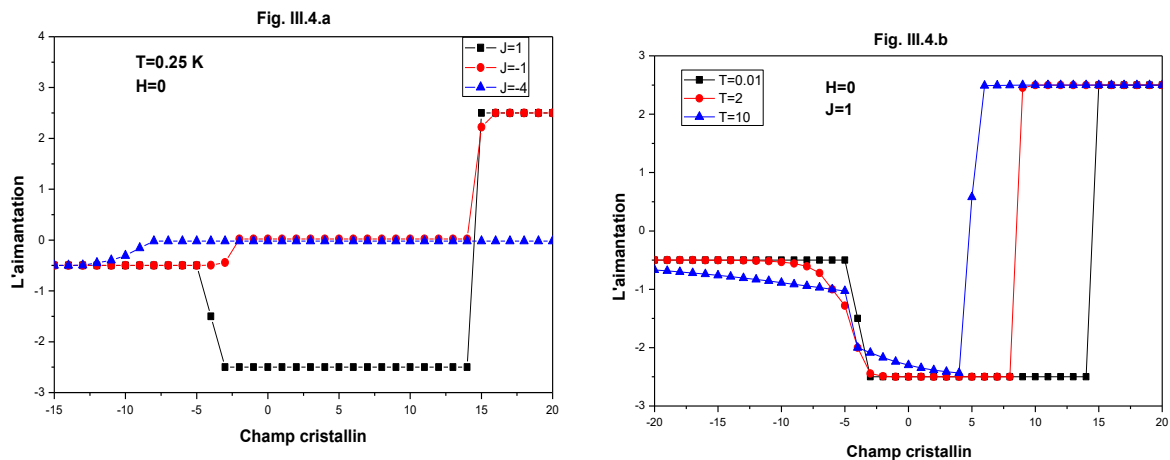


Figure III.4 : L 'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour $H = 0$ en (a) pour différentes valeurs de couplage d'interaction d'échange $J = -1, -4, 1$ et $T = 0.25$ K, en (b) pour différentes valeurs de température $T = 0.01, 2, 10$ et $J = 1$.

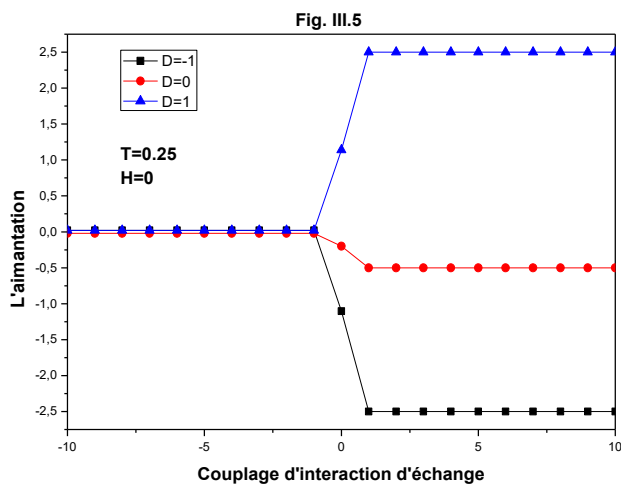


Figure III.5 : L 'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange pour $H = 0$, $T = 0.25$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -1, 0$ et 1 .

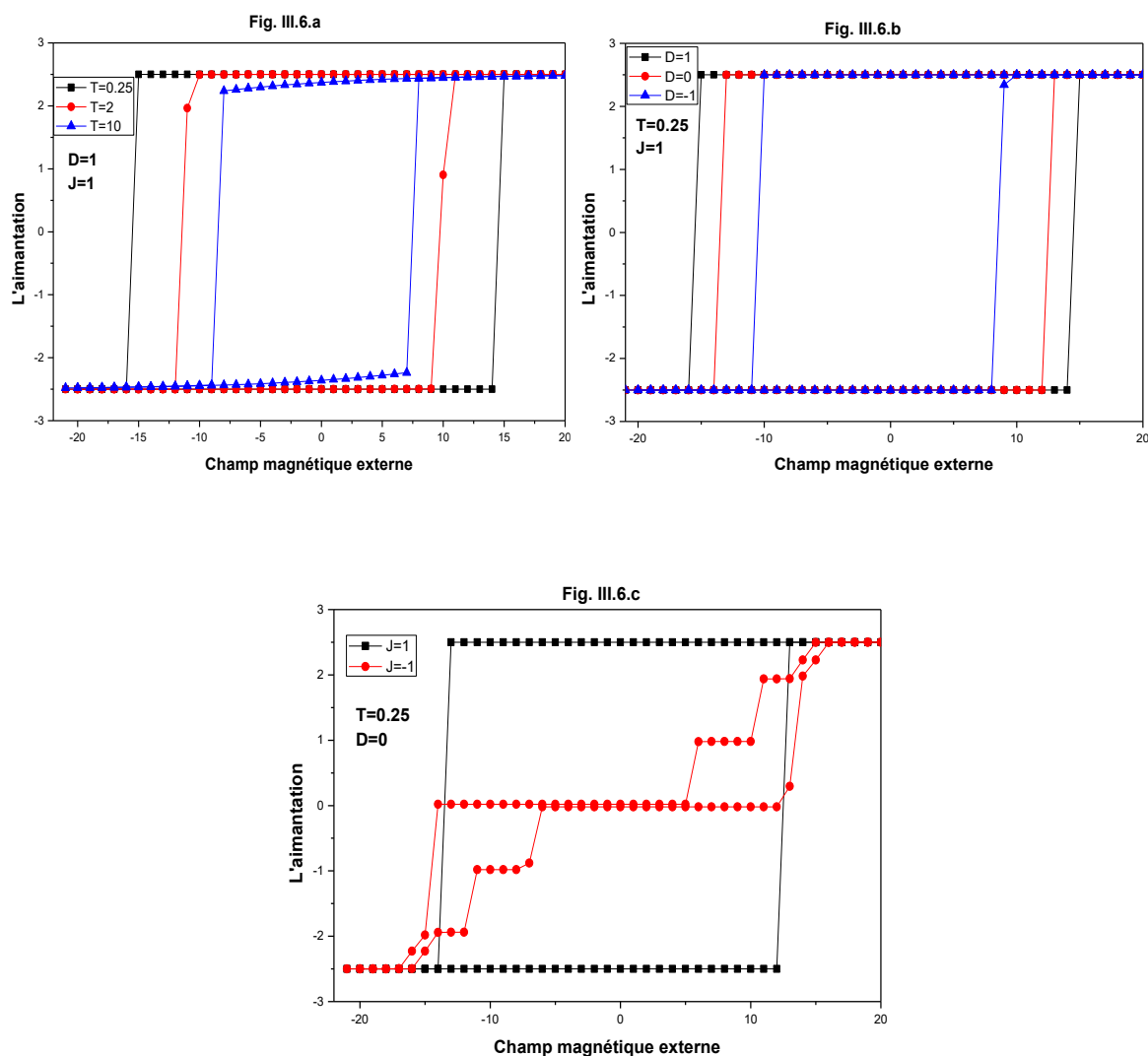


Figure III.6 : L'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe en (a) pour $\Delta = J=1$ et $T=0.25, 2$ et 10 K. En (b) pour $T=0.25$ $J=1$ et $\Delta = -1, 0$ et 1 . En (c) pour $\Delta = 0$, $T=0.25$ et $J = -1$ et $+1$.

III.2.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés magnétiques des pérovskites simples avec la formule AFeO_3 , avec «A», un élément non magnétique, en utilisant la simulation de Monte Carlo (MC). Nous avons traité le cas particulier où $A=\text{Bi}$. Cependant, les diagrammes de phase de l'état fondamental ont été étudiés et discutés pour la perovskite ferrite de bismuth BiFeO_3 . Nous avons d'abord analysé les diagrammes de phase de l'état fondamental à la température zéro dans les plans (J, H) , (Δ, H) et (J, Δ) . Après cela, nous avons effectué les simulations de Monte Carlo afin de vérifier la dépendance des aimantations et des susceptibilités en fonction de la température. Nous avons également étudié le comportement de ces paramètres en fonction

des interactions de couplage d'échange et du champ cristallin. Enfin, nous avons examiné les cycles d'hystérésis.

III.3. Etude des propriétés magnétiques de la pérovskite CeFeO_3 : simulations de Monte Carlo

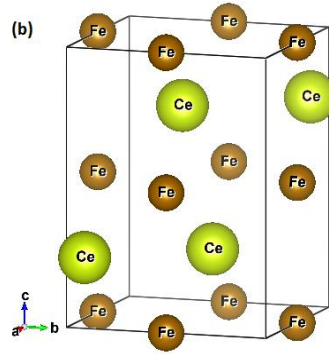
(Computational Condensed Matter, Volume 17, (2018), e00329)

Récemment, les pérovskites de stœchiométrie générale ABX_3 , où (A) et (B) sont deux cations et (X) est un anion [21] intéressent les chercheurs en raison de leur ordre magnétique [199-201]. Le moment magnétique important des pérovskites semi-métalliques contribue au développement de la technologie des semi-conducteurs [13-14] et encourage les applications spintroniques [15-16], les capteurs avancés, les mémoires de stockage [202], les applications des micro-ondes et des fortes puissances [203, 18-20]. De plus, les pérovskites constituent un matériau de base peu coûteux pour les systèmes photovoltaïques [204-205]. En particulier, la pérovskite simple CeFeO_3 a été utilisée comme photo-catalyseur [206-210]. Cela conduit à l'ambition d'étudier les propriétés magnétiques de CeFeO_3 .

Les pérovskites semi-métalliques CeFeO_3 cristallisent dans une structure orthorhombique avec le groupe spatial Pnma (N° 62) [211-215]. Leurs paramètres de réseau sont $a = 5,541 \text{ \AA}$, $b = 5,577 \text{ \AA}$ et $c = 7,809 \text{ \AA}$ pour CeFeO_3 [216]. La corrélation entre les électrons de la bande d et les forts couplages électron-réseau de l'orbitale 4f (pour Ce) et l'orbitale 3d pour Fe et Cr, produit des propriétés très intéressantes [202]. Pour le composé CeFeO_3 , le cation (Ce) est un composé de terres rares qui adopte un état tétravalent, tandis que Fe est un métal de transition et adopte un état octaédrique. Le moment magnétique de ce composé est $\mu_{\text{CeFeO}_3} = 24 \mu\text{B}$ [202], voir Fig. III.7.

III.3.1. Modèle théorique

Pour étudier le comportement des systèmes de spin complexes pérovskites CeFeO_3 , nous avons utilisé des simulations Monte Carlo [217]. La structure magnétique est basée sur la position des atomes magnétiques, qui sont identifiés avec le fer (Fe) et le (Ce). Où Fe^{3+} présente un spin magnétique élevé dans ces composés avec $S = 5/2$.

Figure III.7 : La géométrie du Cérium Orthoferrite (CeFeO_3).

La géométrie du système étudié appartient au groupe d'espace $Pnma$ (N° 62) et est illustrée sur la Fig. III.7, à l'aide du logiciel VESTA [218]. Le sous-réseau (Ce) a des spins S et prend les valeurs $\pm 3/2$ et $\pm 1/2$, et le sous-réseau (Fe) a des spins σ pouvant prendre six valeurs : $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ et $\pm 1/2$. L'Hamiltonien qui contrôle ce système est le suivant :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle k,l \rangle} \sigma_k \sigma_l - J_3 \sum_{\langle m,n \rangle} S_m \sigma_n - \Delta_S \sum_i S_i^2 - \Delta_\sigma \sum_i \sigma_i^2 - H(\sum_i (S_i + \sigma_i)) \quad (\text{III.2})$$

Dans cette équation, les notations $\langle i, j \rangle$, $\langle k, l \rangle$ et $\langle m, n \rangle$ représentent les premiers proches voisins. J_1 , J_2 et J_3 sont les couplages d'interaction d'échange entre les spins des atomes (Ce-Ce), des atomes (Fe-Fe) et des atomes (Ce-Fe), respectivement. H est le champ magnétique externe. Δ_S et Δ_σ représentent le champ cristallin octaédrique agissant sur les spins du système S et σ , respectivement. L'origine de ce champ est la compétition entre les interactions Fe-O et Ce-O dans le composé CeFeO_3 . Pour simplifier, nous limiterons notre étude au cas particulier où $\Delta = \Delta_S = \Delta_\sigma$. Nous avons effectué et combiné une simulation MC avec l'algorithme Metropolis pour simuler le comportement magnétique de ce système.

Afin d'étudier les propriétés magnétiques du Cérium Orthoferrite (CeFeO_3), nous simulons un modèle Monte Carlo fondé sur l'Hamiltonien donné dans l'équation (III.2). Nous considérons les conditions des limites libres au bord du réseau. Les résultats obtenus dans ce travail sont donnés pour la taille spécifique de la super-cellule $N=5 \times 5 \times 5$. Pour chaque configuration, 10^5 pas de Monte Carlo sont effectués. Pour chaque pas Monte Carlo, tous les sites du système sont balayés et des tentatives de flip des spins sont effectuées. Les flips sont acceptés ou rejetés selon une probabilité basée sur les statistiques de Boltzmann.

À l'équilibre, les moyennes des aimantations partielle et totale, de la susceptibilité magnétique partielle et totale, de l'énergie du système et de la chaleur spécifique ont été calculées. Pour chaque itération, nous calculons l'énergie interne par site. Ensuite, nous déterminons l'aimantation et nous extrayons finalement la susceptibilité magnétique.

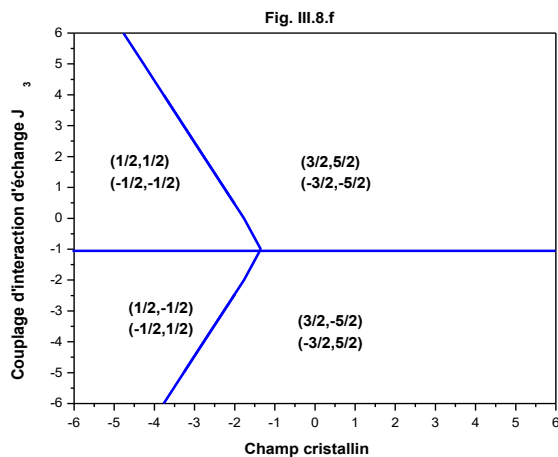
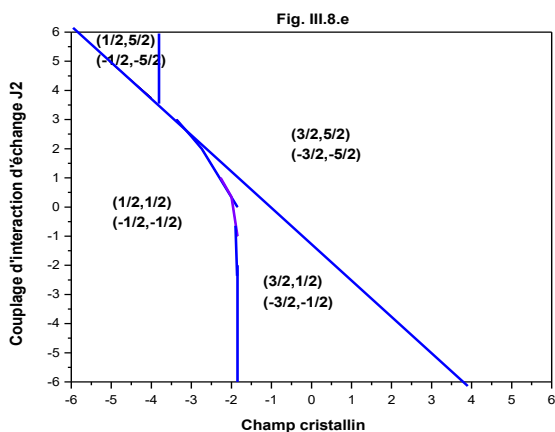
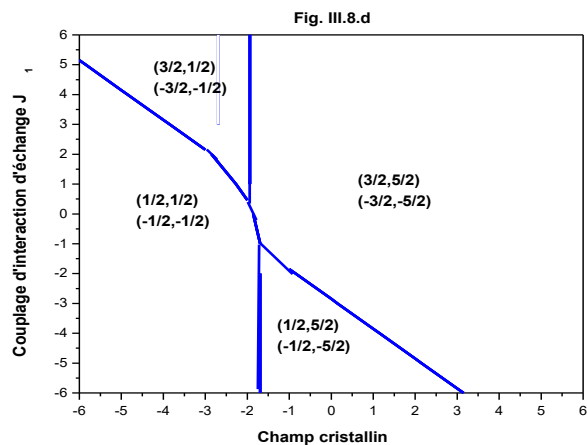
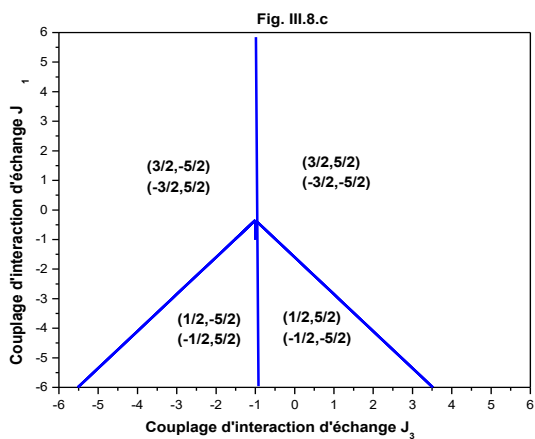
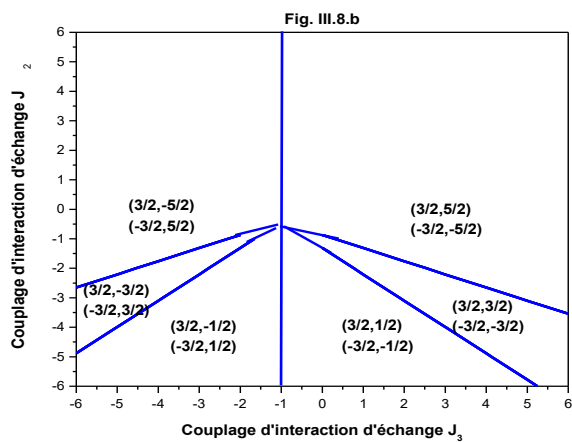
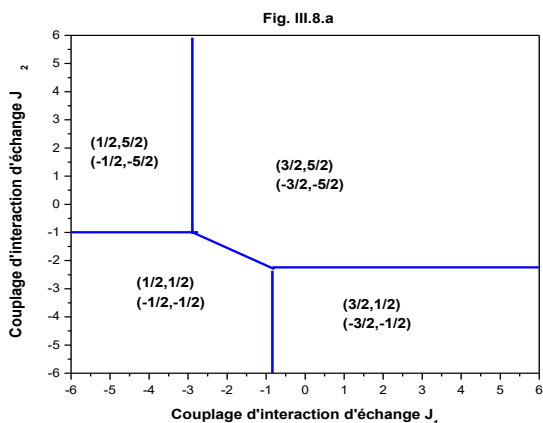
III.3.2. Résultats et discussion

Dans cette section, nous analysons et discutons les phases des états fondamentaux de la pérovskite CeFeO_3 à la température ($T = 0 \text{ K}$). Ensuite, nous procédons à l'interprétation de l'effet des paramètres physiques sur les aimantations et les susceptibilités.

III.3.2.1. Etude de l'état fondamental

À l'aide de l'Hamiltonien de l'équation (III.2), nous générons et comparons différentes valeurs d'énergie des $6 \times 4 = 24$ configurations possibles. Les configurations stables correspondent à l'énergie minimale. La figure III.8 illustre les diagrammes de phase de l'état fondamental dans différents plans. En effet, nous traçons dans la figure III.8.a, dans le plan (J_1, J_2) les phases stables pour $H = 0$, $\Delta = 0$ et $J_3 = 1$. Il ressort de cette figure que seules huit (8) phases sont stables, à savoir: $(+ 1/2, + 5/2)$, $(-1/2, -5/2)$, $(+1/2, +1 / 2)$, $(-1/2, -1/2)$, $(+3/2, +5/2)$, $(-3/2, -5/2)$, $(+3/2, +1/2)$, $(-3/2, -1/2)$. Pour les valeurs positives de J_2 , il a été constaté que les configurations avec les valeurs maximales de σ et S sont les phases les plus stables. Alors que pour les valeurs négatives et élevées de J_1 et J_2 , les configurations les plus stables sont celles qui ont des valeurs minimales de spin. Pour contrôler l'effet du couplage d'échange entre le Fer et le Cérium, nous avons tracé les diagrammes de phase correspondants dans les Figs. III.8.b et III.8.c pour $H= 0$, $\Delta = 0$, $J_1= 1$ et $J_2= 1$, respectivement. A partir de ces figures, on trouve une symétrie parfaite des topologies par rapport à l'axe $J_3= -1$. Lors de la fixation du couplage d'échange entre les atomes de cérium $J_1= 1$, nous avons constaté que le couplage d'interaction d'échange entre Fe-Ce n'affecte que les atomes de Fer. Le même comportement se retrouve lorsque $J_2 = 1$ est fixé, voir Fig. III.8.c. Dans Fig. III.8.b, nous avons trouvé douze (12) phases stables: $(+ 3/2, -5 / 2)$, $(-3/2, +5/2)$, $(+3/2, -3/2)$, $(-3/2, 3/2)$, $(+3/2, -1/2)$, $(-3/2, 1/2)$, $(+3/2, +1/2)$, $(- 3/2, -1/2)$, $(+3/2, +3/2)$, $(-3/2, -3/2)$, $(3/2, 5/2)$, $(-3/2, -5/2)$. En revanche, les phases stables de la Fig. III.8.c sont: $(+ 3/2, -5 / 2)$, $(-3/2, +5/2)$, $(+ 1/2, -5 / 2)$, $(-1/2, +5/2)$, $(3/2, 5/2)$, $(-3/2, -5/2)$, $(1/2, 5/2)$, $(-1 / 2, -5/2)$. Les phases communes entre Fig. III.8.b et III.8.c sont : $(+ 3/2, -5 / 2)$, $(-3/2, +5/2)$, $(3/2, 5/2)$, $(-3/2, -5/2)$. Ceci est probablement dû au fait que nous avons fixé le couplage d'interaction

d'échange $J_1 = 1$ sur la Fig. III.8.b et $J_2 = 1$ sur la Fig. III.8.c. Nous rappelons que J_1 et J_2 représentent le couplage d'échange entre les atomes Ce-Ce et les atomes Fe-Fe, respectivement. Dans le plan (Δ, J_1) , voir la Fig. III.8.d, nous avons constaté que huit (8) phases sont stables, à savoir: $(+3/2, +1/2)$, $(-3/2, -1/2)$, $(+1/2, +1/2)$, $(-1/2, -1/2)$, $(+3/2, +5/2)$, $(-3/2, -5/2)$, $(+1/2, +5/2)$, $(-1/2, -5/2)$. À partir de cette figure, on constate que pour les valeurs négatives du champ cristallin $\Delta < -2$, les configurations les plus stables sont celles avec de petits moments de spin magnétiques. Cependant, lorsque $\Delta > -2$, les configurations les plus stables sont les configurations avec un moment de spin important. Dans le plan (Δ, J_2) , de nouvelles phases apparaissent lorsqu'on remplace J_2 par J_1 , comme indiqué sur la Fig. III.8.e. Les phases $(\pm 1/2, \pm 5/2)$ apparaissent pour $\Delta < -4$ et les phases $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ apparaissent pour les valeurs du champ cristallin $-2 < \Delta < 4$. Les autres phases stables sur la Fig. III.8.d (tracées pour $J_2=1$) se révèlent également stables sur la Fig. III.8.e (tracées pour $J_1=1$). Pour compléter l'étude concernant les interactions de couplage d'échange, nous avons tracé dans la Fig. III.8.f ces résultats dans le plan (Δ, J_3) pour des valeurs fixes de $J_1=J_2=1$. Une symétrie topologique parfaite est montrée sur cette figure pour l'axe $J_3 = -1$. De nouvelles phases apparaissent dans cette figure : $(+1/2, -1/2)$, $(-1/2, +1/2)$, $(+3/2, -5/2)$ et $(-3/2, +5/2)$. Les phases communes présentées aux Figs. III.8.d et III.8.e sont toujours présentes sur cette figure, en particulier pour $J_3=1$. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus, ci-dessus. Pour montrer l'effet du champ magnétique externe, nous avons tracé dans les Figs. III.8.(g, h et i) les phases stables dans les plans (H, J_1) , (H, J_2) et (H, J_3) , respectivement. Une symétrie parfaite est reflétée par ces figures concernant l'axe $H = 0$. Les phases communes $(-3/2, -5/2)$ et $(+3/2, +5/2)$ apparaissent pour $J_1 > -2$ sur la Fig. III.8.g, pour $J_2 > -2$ sur la Fig. III.8.h et pour $J_3 > -2$ pour la Fig. III.8.i. Les phases $(-3/2, -3/2)$ et $(+3/2, +3/2)$ apparaissent sur la Fig. III.8.h dans une petite région correspondant à $-6 < J_2 < -3$. Sur la Fig. III.8.i, les phases avec des moments de spin magnétiques extrêmes sont stables, que ce soit pour des valeurs positives ou négatives de H , séparées par l'axe $J_3 = -2$. Afin de montrer l'effet du champ cristallin sur la stabilité des différentes phases, nous reportons sur la Fig. III.8.j les résultats obtenus dans le plan (H, Δ) . En effet, nous avons constaté que les mêmes phases stables trouvées dans les Fig. III.8.g, III.8.h et III.8.i sont toujours présentes dans cette figure. Néanmoins, les phases $(-1/2, -1/2)$ et $(+1/2, +1/2)$ sont stables pour $\Delta < -3$, c'est le cas pour les Figs. III.8.d, III.8.e et III.8.f.



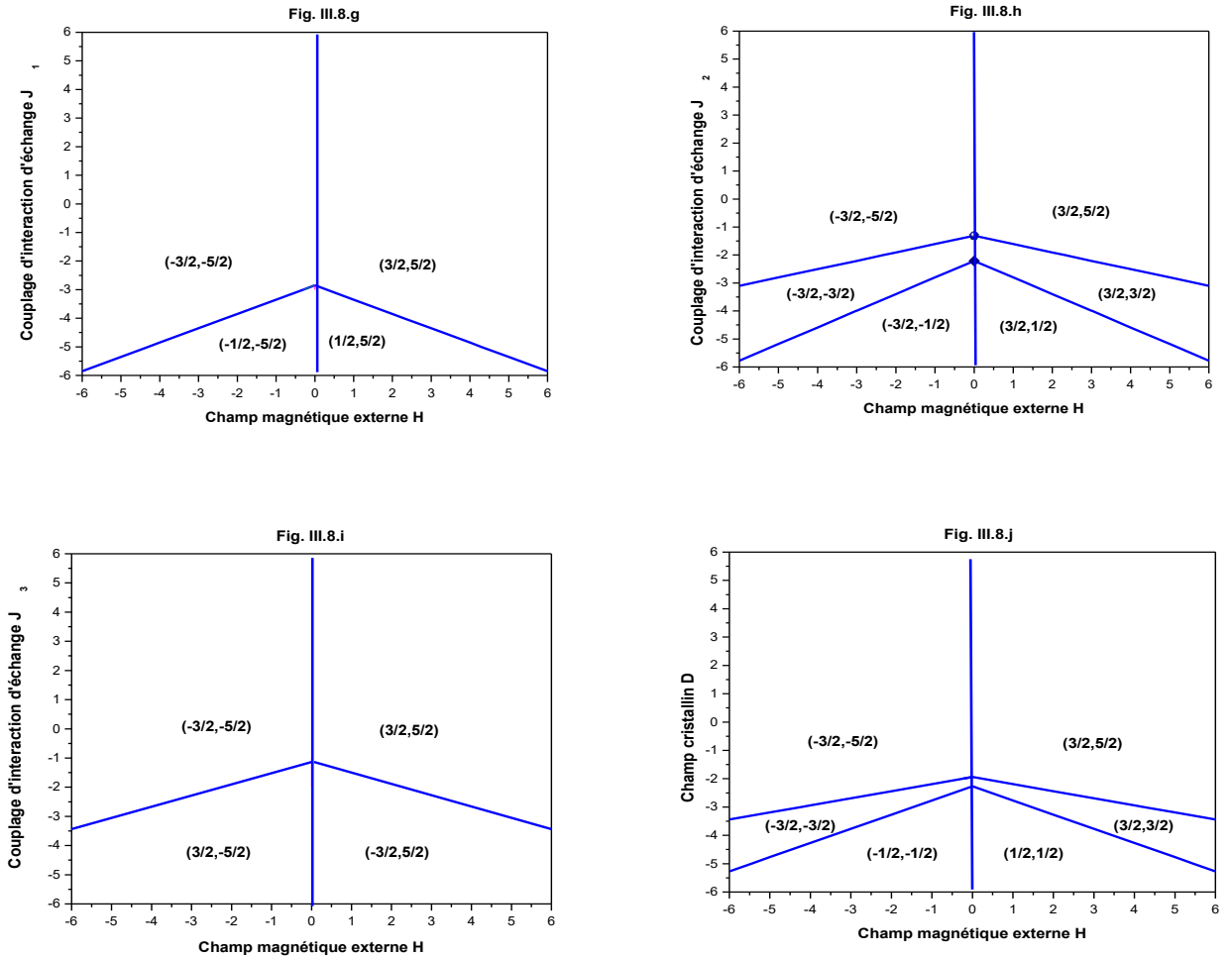


Figure III.8: Diagrammes de phases de la pérovskite CeFeO_3 : (a) dans le plan (J_1, J_2) pour $H=0, \Delta =0$ et $J_3=1$; (b) dans le plan (J_3, J_2) pour $H=0, \Delta =0$ et $J_1=1$; (c) dans le plan (J_3, J_1) pour $H=0, \Delta =0$ et $J_2=1$; (d) dans le plan (J_1, Δ) pour $H=0$ et $J_2=J_3=1$; (e) dans le plan (J_2, Δ) pour $H=0$ et $J_1=J_3=1$; (f) dans le plan (Δ, J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$; (g) dans le plan (H, J_1) pour $\Delta =0$ et $J_2=J_3=1$; (h) dans le plan (H, J_2) pour $\Delta =0$ et $J_1=J_3=1$; (i) dans le plan (H, J_3) pour $\Delta =0$ et $J_1=J_2=1$; (j) dans le plan (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$.

III.3.2.2. La simulation Monte Carlo

En effectuant des simulations de Monte Carlo, nous traçons sur la Fig. III.9 le comportement thermique de l'aimantation totale et de la susceptibilité pour la pérovskite CeFeO_3 , pour des valeurs fixes des paramètres physiques : $H=0, \Delta =0$ et $J_1=J_2=J_3=1$. Pour les très basses températures, l'aimantation totale atteint sa valeur maximale $M_T=2$. Ceci est en bon accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental illustré sur la Fig. III.8.a. À partir de cette figure, la susceptibilité magnétique atteint sa valeur maximale, indiquant un pic à la température

spécifique $T_c = 12$ K. Cette valeur de température est exactement la température critique pour la taille du système $N=5 \times 5 \times 5$.

Pour montrer l'effet du champ cristallin sur le comportement des susceptibilités, nous traçons sur la figure III.10, ce résultat correspondant aux valeurs des paramètres physiques : $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et les valeurs sélectionnées du champ cristallin : $\Delta = -6, 0$ et 6 . En effet, la température critique augmente lorsque les valeurs du champ cristallin augmentent. Ceci confirme le résultat bien connu de la compétition entre le champ cristallin et la température [212].

L'effet du champ cristallin sur l'aimantation totale est illustré aux figures III.11.a, III.11.b, III.11.c et III.11.d en l'absence du champ magnétique externe ($H=0$). En effet, nous avons tracé sur la Fig. III.11.a l'effet de l'augmentation des valeurs de température de $T = 1$ à 50 K, pour une valeur fixe du couplage d'interaction d'échange $J_1=J_2=J_3=1$. A partir de cette figure, on constate que pour $\Delta \leq -5$, il n'y a pas d'effet du champ cristallin sur le comportement des aimantations. Néanmoins, dans la région $-5 \leq \Delta \leq 5$, l'effet du champ cristallin est de diminuer brusquement l'aimantation totale. Lorsque vous augmentez le champ cristallin, les aimantations totales augmentent rapidement pour atteindre la valeur de saturation $M_T=2$. Afin de présenter l'effet de la modification du couplage d'interaction d'échange sur le comportement des aimantations totales, nous illustrons sur la Fig. III.11.b les résultats correspondants pour les couplages d'interaction d'échange entre les atomes de cérium, pour les valeurs $J_1=-4, 1$ et 5 . Sur cette figure, nous distinguons trois régions : $\Delta < -5$, $-5 < \Delta < 5$ et $\Delta > 5$. Dans la première région, pour $J_1=-5$, les aimantations totales ne sont pas affectées par l'effet de l'augmentation du champ cristallin. Dans la deuxième région, les aimantations totales diminuent pour atteindre la valeur minimale $M_T=-2$ à l'exception de la valeur négative du couplage d'échange $J_1=-4$. Pour $\Delta > 5$, les aimantations totales augmentent rapidement pour atteindre la valeur de saturation $M_T=2$ pour toutes les valeurs du couplage d'échange. Le même comportement se retrouve lors de la variation du couplage d'échange entre les atomes de Fer de $J_2=-4$ à 5 .

Afin d'étudier l'effet du couplage d'interaction d'échange J_1 entre les atomes de Cérium pour la pérovskite CeFeO_3 , nous donnons les résultats correspondants sur les Figs. III.12.a, III.12.b, III.12.c et III.12.d en l'absence du champ magnétique externe ($H=0$). Nous exposons l'effet de l'augmentation des températures de $T=1$ à 50 K sur la Fig. III.12.a, pour $J_2=J_3=1$. On constate

que pour une température fixe, l'effet d'augmenter le couplage d'interaction d'échange consiste à augmenter l'aimantation totale. Cette aimantation totale atteint sa saturation à $J_1=-2$. D'autre part, pour une valeur fixe de J_1 , l'effet d'augmenter la température consiste à diminuer l'aimantation totale. Ceci est dû à l'agitation thermique des deux moments magnétiques présentés par les atomes Fe et Ce. Le même comportement est présenté sur la Fig. III.12.b tracée pour $T=1$ K et $J_2=J_3=1$, lorsque le champ cristallin augmente de $\Delta =-5$ à 6. L'aimantation totale atteint sa saturation avec les valeurs positives du champ cristallin, en $J_1=-4$ pour $\Delta =6$, en $J_1=-2$ pour $\Delta =0$ et en $J_1=0$ pour $\Delta =6$. Pour examiner l'effet de la variation du couplage d'interaction d'échange entre les atomes de Fer (Fe-Fe), nous traçons dans la Fig. III.12.c le comportement de l'aimantation totale correspondant pour des valeurs sélectionnées des paramètres physiques : $T=1$ K, $\Delta =0$, $J_3=1$ en variant le paramètre J_2 de -4 à 5. Étonnamment, pour les valeurs positives du couplage d'interaction d'échange entre les atomes de Fer, on observe que l'aimantation totale du système n'est pas affectée par cette variation. Cependant, pour les valeurs négatives de ce paramètre, la saturation de l'aimantation totale est atteinte lors de l'augmentation du couplage d'interaction d'échange J_1 entre les atomes Ce-Ce. Pour compléter cette étude, nous reportons sur la Fig. III.12.c le comportement de l'aimantation totale pour $\Delta =0$, $T=1$ K, $J_2=1$ et les valeurs sélectionnées du couplage d'interaction d'échange : $J_3=-4$ à 5 entre les atomes Ce-Fe. En effet, les résultats obtenus sur la Fig. III.12.d reflètent le fait qu'ayant fixé le couplage d'échange entre les atomes Fe-Fe à la valeur $J_2=1$, l'aimantation totale fluctue entre sa valeur maximale qui est $M_T= 2$ et $M_T= 0.1$. Ceci est en bon accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental, voir Fig. III.8.a.

Pour montrer l'effet de la variation du couplage d'interaction d'échange J_2 entre les atomes Fe-Fe, nous illustrons sur les Figs. III.13.(a, ..., d) les aimantations totales en fonction de J_2 pour la pérovskite CeFeO_3 en l'absence du champ magnétique externe $H=0$. En effet, la Fig. III.13.a représente un tel comportement pour $J_1=J_3=1$ et les valeurs sélectionnées de la température : $T=1$, 10 et 50 K. On constate à partir de cette figure que les aimantations totales ne sont pas affectées par la variation du paramètre J_2 dans sa région négative. Alors que, les aimantations totales atteignent leur saturation pour des valeurs positives de ce paramètre. Le même comportement que celui illustré sur la Fig. III.13.a est présenté sur la Fig. III.13.b, tracé pour $T=1$ K et $J_1=J_3=1$ en faisant varier le champ cristallin de $\Delta =-5$ à 6. L'effet de la variation croissante des deux paramètres J_1 et J_3 est présenté, respectivement, sur Fig. III.13.c et III.13.d

pour $T=1$ K, $\Delta =0$, $J_3=1$ et $J_1=-4, 1$ et 5 en Fig. III.13.c et pour $\Delta = 0$, $T = 1$ K, $J_1 = 1$ et $J_3 = -4, 1$ et 5 en Fig. III.13.d. On remarque qu'en augmentant les paramètres J_2 , J_1 et J_3 , les aimantations totales tendent à leur saturation. Afin de compléter, dans cette étude, l'effet de la variation du paramètre J_3 sur les aimantations totales, nous présentons sur les Figs. III.14.a, III.14.b, III.14.c et III.14.d les résultats obtenus pour $H=0$. En comparant la Fig. III.13.a avec III.14.a, on remarque le même comportement, sauf pour les températures plus élevées. Ceci est dû à la compétition entre les différents couplages d'interaction d'échange entre les atomes Fe-Fe, Ce-Ce et Ce-Fe. Pour les basses températures, les résultats obtenus sont en accord avec les diagrammes de phase de l'état fondamental, voir Figs. III.8.b et III.8.c. Les figures : III.14.b, III.14.c et III.14.d reflètent les résultats déjà obtenus sur les Figs. III.13.b, III.13.c et III.13.d.

Afin d'étudier le comportement des cycles d'hystérésis de la pérovskite CeFeO_3 en fonction du champ magnétique externe, nous reportons sur la figure III.15 les résultats correspondants. Pour montrer l'effet de la variation de la température, nous présentons sur la Fig. III.15.a les résultats correspondants pour les différentes températures $T=1, 10$ et 50 K, pour les valeurs fixes des paramètres $\Delta =0$ et $J_1=J_2=J_3=1$. De cette figure, nous avons constaté que non seulement la surface des cycles d'hystérésis diminue, mais le champ coercitif ainsi que l'aimantation de saturation diminuent également [214]. L'effet de la variation du champ cristallin est illustré sur la Fig. III.15.b pour $\Delta =-6, 0$ et 6 , et $T=1$ K et $J_1=J_2=J_3=1$. Il ressort de cette figure que l'augmentation des valeurs du champ cristallin a pour effet non seulement de diminuer la surface des cycles mais également de faire apparaître des marches correspondants aux états intermédiaires. Un tel comportement n'est retrouvé que pour les valeurs négatives du champ cristallin et absent pour les valeurs positives. D'après la Fig. III.15.c, correspondante à $T=1$ K, $\Delta = 0$ et $J_2=J_3=1$ et à la variation des valeurs du couplage d'échange de $J_1=-4$ à 5 , on remarque que contrairement à l'effet de l'augmentation de la température, le fait d'augmenter le couplage d'interaction d'échange a pour conséquence l'augmentation de la surface des cycles d'hystérésis. Par conséquent, la valeur du champ coercitif augmente. Lorsqu'on diminue les valeurs du couplage d'interaction d'échange, la saturation totale de l'aimantation est retardée, mais atteinte rapidement pour les grandes et positives valeurs du couplage d'interaction d'échange. Nous avons également constaté que les états intermédiaires sont absents pour les valeurs positives de ce paramètre, tandis que les marches apparaissent pour les valeurs négatives du couplage d'interaction d'échange, voir Fig. III.15.c. Les marches remarquées sur les Figs. III.15.b et

III.15.c sont dus à des états intermédiaires induits par le fait que S prend les valeurs $(-5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3, / 2 \text{ et } 5/2)$ et σ varie de $-3/2$ à $3/2$. Par conséquent, le total des aimantations varie de -2 à 2 avec des états intermédiaires comme on le voit sur la Fig. III.15.b. Ce comportement n'est retrouvé que pour les valeurs négatives de ces paramètres et il décrit le comportement antiferromagnétique du système.

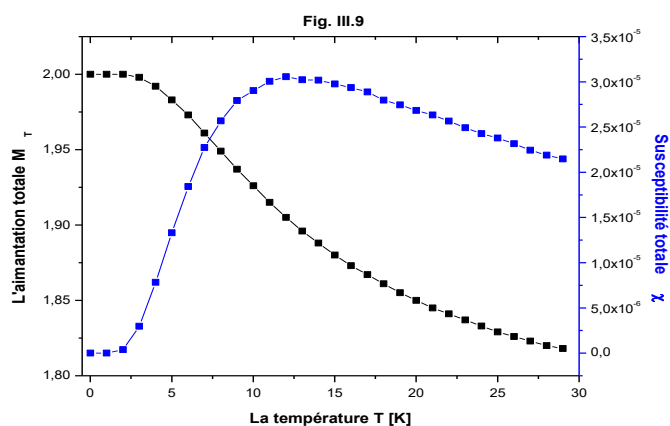


Figure III.9 : Comportement thermique de l'aimantation totale et de la susceptibilité pour la pérovskite CeFeO_3 avec : $H=0$, $\Delta =0$ et $J_1=J_2=J_3=1$.

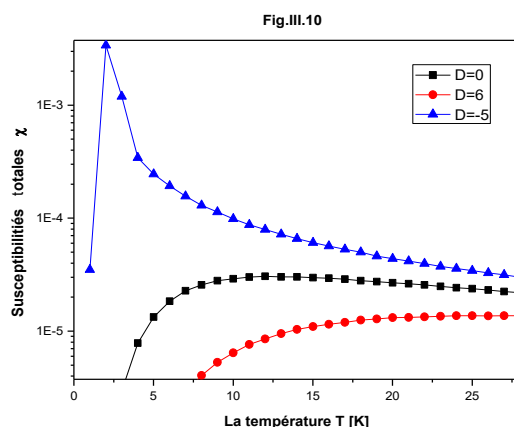


Figure III.10 : Le comportement thermique des susceptibilités totales pour la pérovskite CeFeO_3 pour : $\Delta =-5, 0$ et 6 , $H=0$ et $J_1=J_2=J_3=1$.

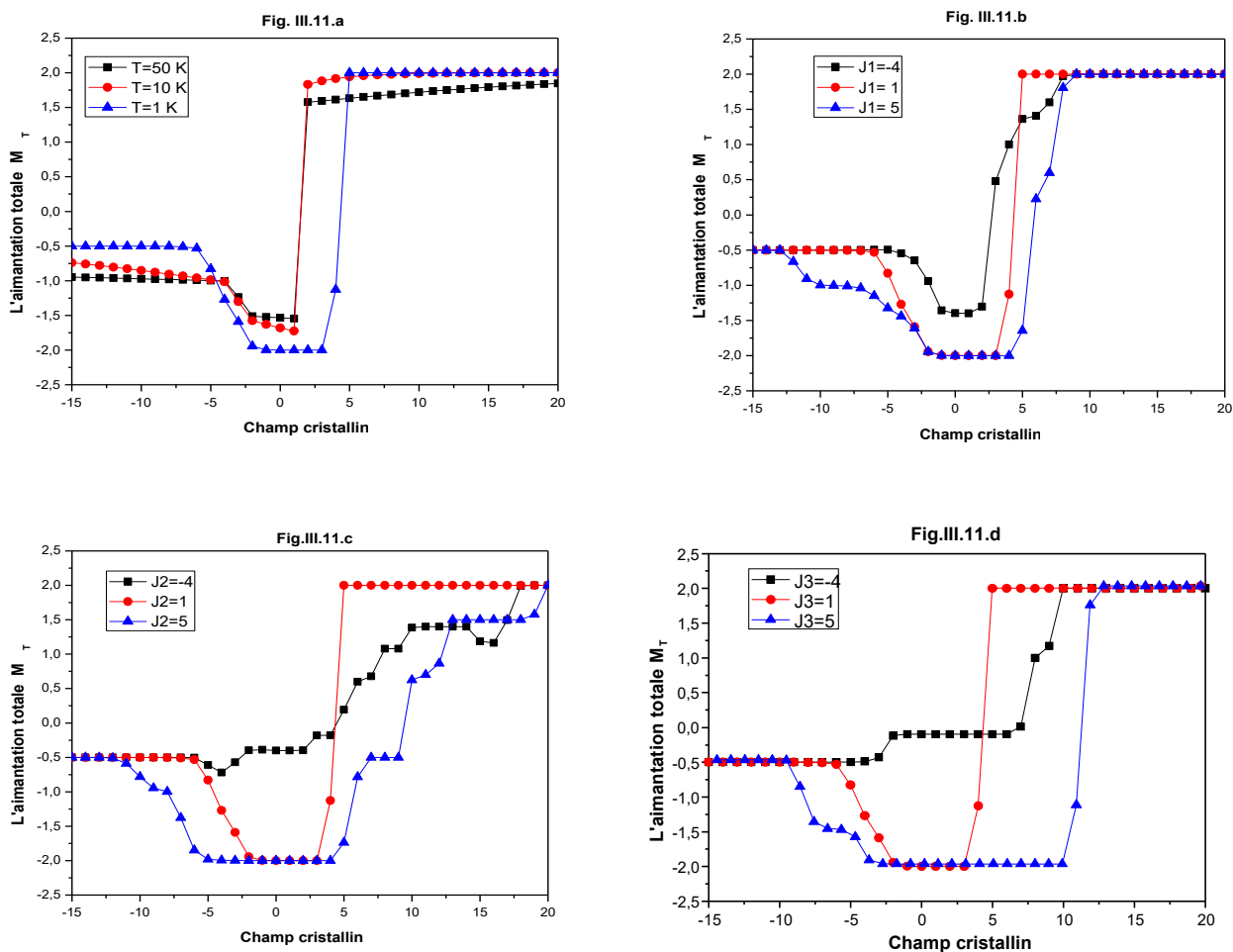


Figure III.11 : L'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$, en (a) pour $J_1=J_2=J_3=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_2=J_3=1$ et $J_1=-4, 1$ et 5 . En (c) pour $T=1$ K, $J_1=J_3=1$ et $J_2=-4, 1$ et 5 . En (d) pour $T=1$ K, $J_1=J_2=1$ et $J_3=-4, 1$ et 5 .

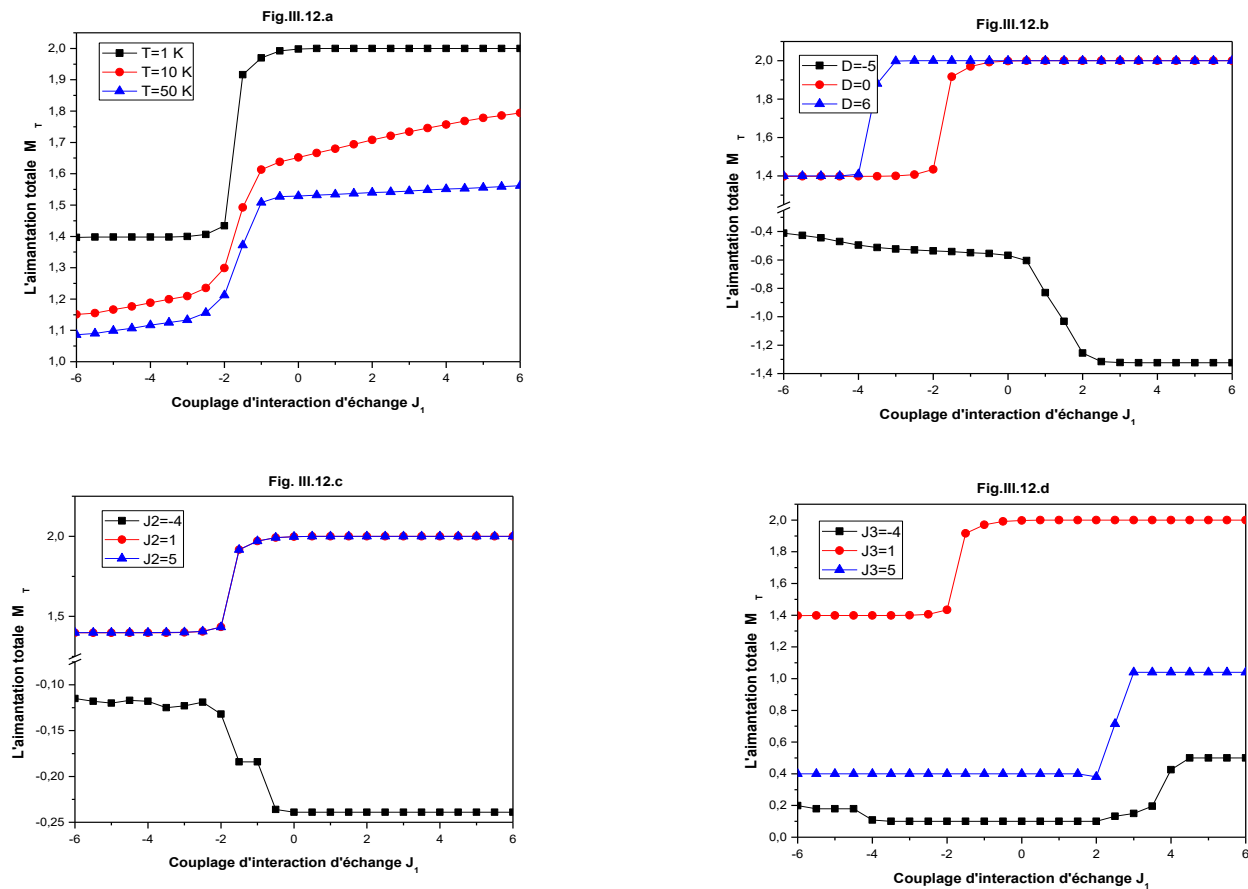


Figure III.12 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_1 entre les atomes Ce-Ce pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_2=J_3=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_2=J_3=1$ et $\Delta = -5, 0$ et 6 . En (c) pour $T=1$ K, $\Delta = 0$, $J_3=1$ et $J_2=-4, 1$ et 5 . En (d) pour $\Delta = 0$, $T=1$ K, $J_2=1$ et $J_3=-4, 1$ et 5 .

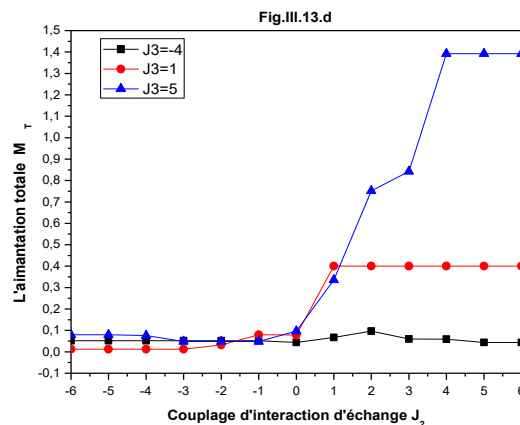
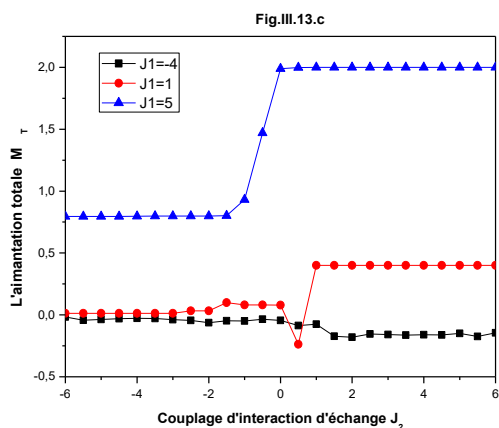
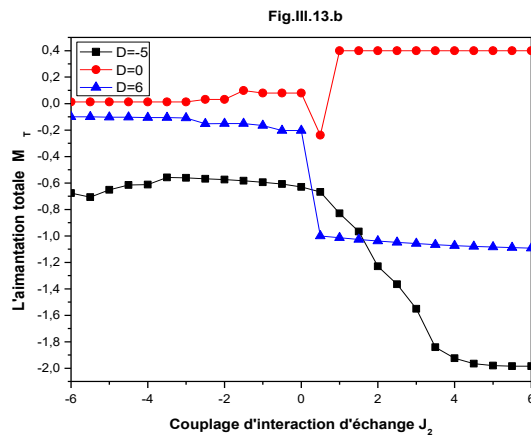
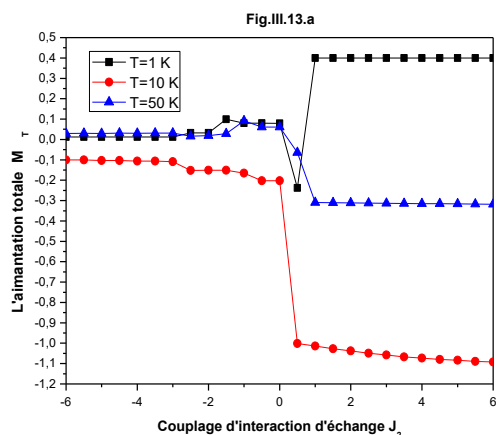


Figure III.13 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_2 entre les atomes Fe-Fe pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_1=J_3=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_1=J_3=1$ et $\Delta = -5, 0$ et 6 . En (c) pour $T=1$ K, $\Delta = 0$, $J_3=1$ et $J_1= -4, 1$ et 5 . En (d) pour $\Delta = 0$, $T=1$ K, $J_1=1$ et $J_3= -4, 1$ et 5 .

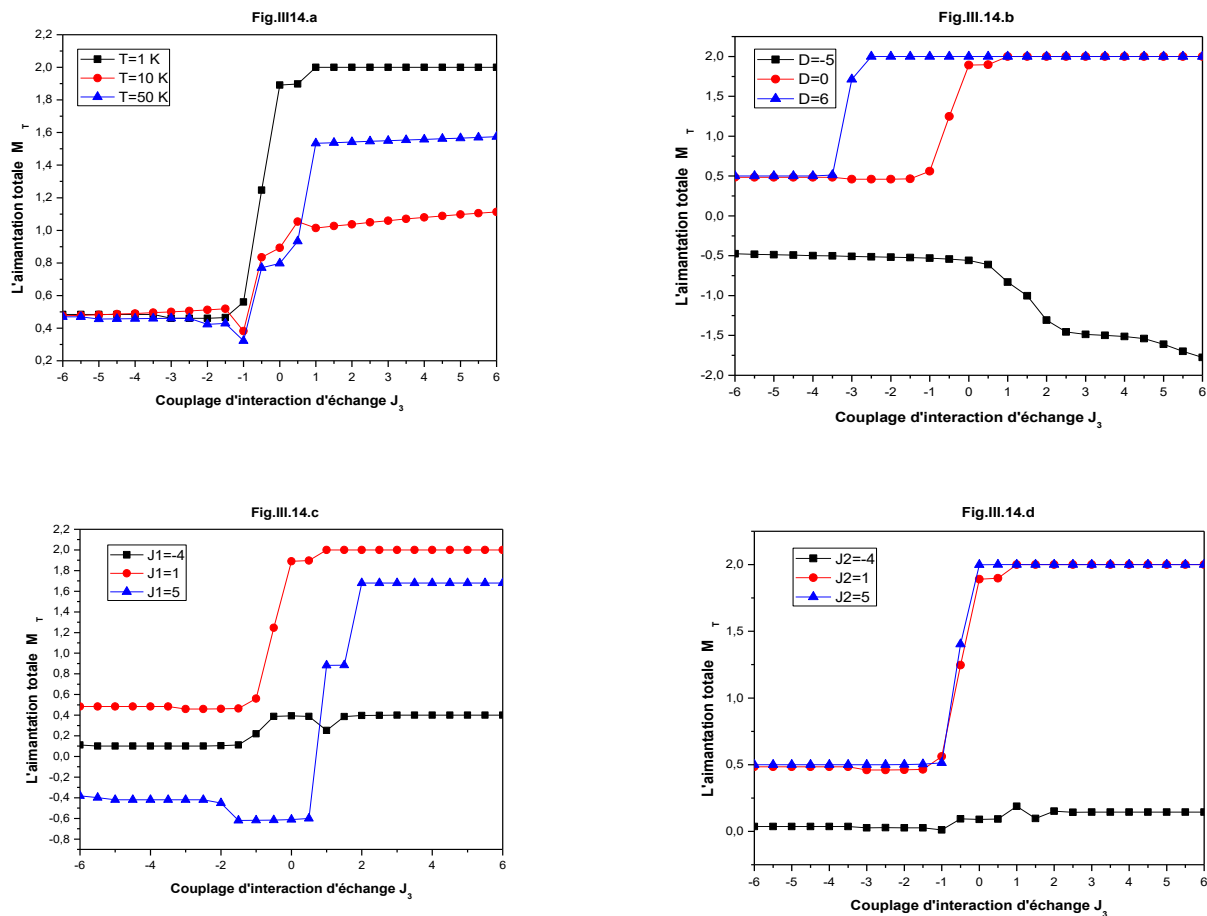


Figure III.14 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_3 entre les atomes Ce-Fe pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_1=J_2=1$ et $T=1, 10$ et 50 K. En (b) pour $T=1$ K, $J_1=J_2=1$ et $\Delta=-5, 0$ et 6 . En (c) pour $T=1$ K, $\Delta=0$, $J_2=1$ et $J_1=-4, 1$ et 5 . En (d) pour $\Delta=0$, $T=1$ K, $J_1=1$ et $J_2=-4, 1$ et 5 .

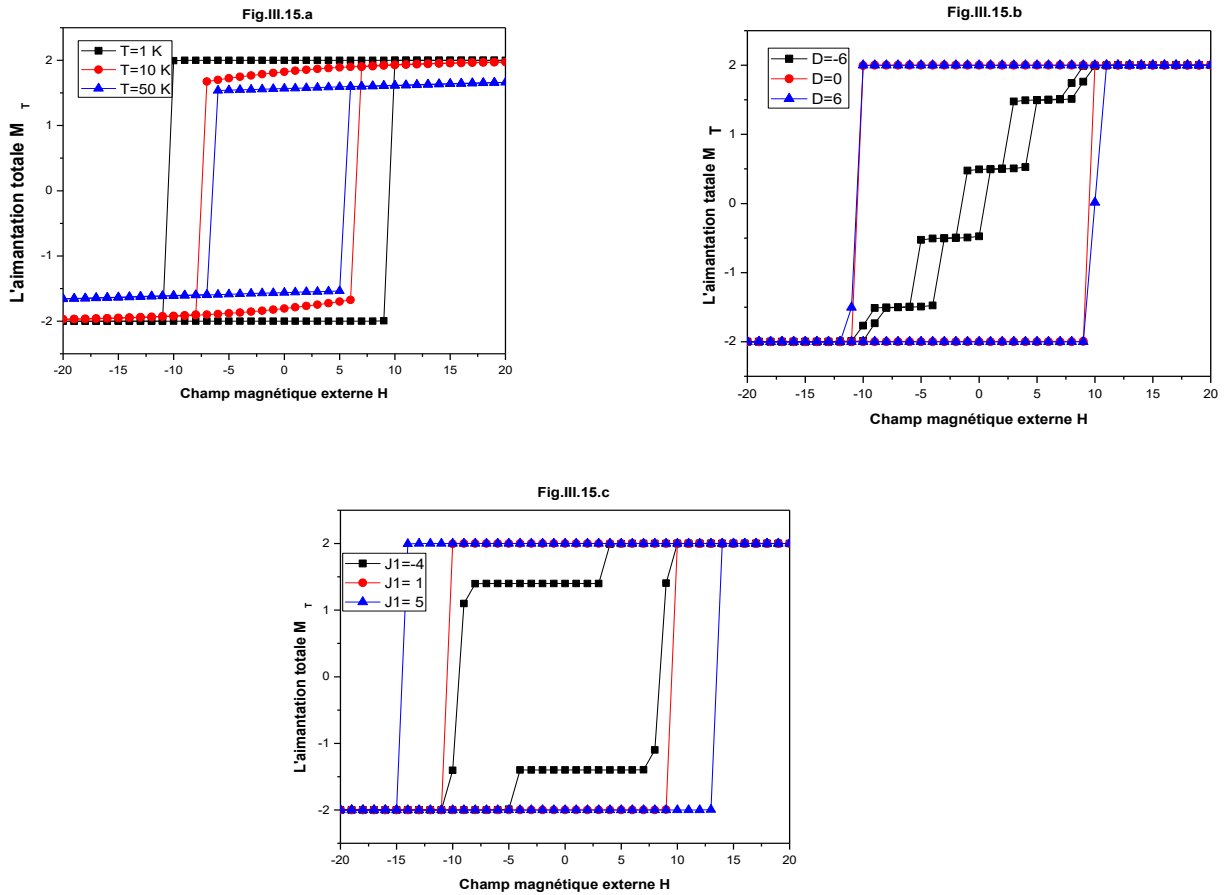


Figure III.15 : Les cycles d'hystérésis pour la pérovskite CeFeO_3 pour $H=0$. En (a) pour $T=1$ K, 10 et 50, et les valeurs fixes de $\Delta=0$ et $J_1=J_2=J_3=1$. En (b) pour $\Delta=-6, 0$ et 6 pour $T=1$ K et $J_1=J_2=J_3=1$. En (c) pour $J_1=-4, 1$ et 5 pour $T=1$ K, $\Delta=0$ et $J_2=J_3=1$.

III.3.3. Conclusion

Cette partie représente une étude des propriétés magnétiques de la pérovskite CeFeO_3 . Tout d'abord, à l'aide de l'Hamiltonien du système, nous avons obtenu les diagrammes de phases de l'état fondamental en l'absence de la température ($T=0$ K). Les phases du moment magnétique maximal ($\pm 5/2, \pm 3/2$) se sont révélées stables dans tous les diagrammes de phase des états fondamentaux tracés dans les plans de paramètres physiques Δ, H, J_1, J_2 et J_3 .

D'autre part, nous avons effectué des simulations de Monte Carlo et étudié l'effet du champ cristallin, du couplage d'interaction d'échange et du champ magnétique externe sur le comportement des propriétés magnétiques de la pérovskite CeFeO_3 . La température critique de la pérovskite CeFeO_3 se situe autour de la valeur $T_c=12$ K. L'effet du champ cristallin sur

l'aimantation totale est illustré en l'absence du champ magnétique externe ($H=0$) pour différentes valeurs de température. En effet, nous avons constaté que pour les grandes et négatives valeurs du champ cristallin, il n'existait aucun effet du champ cristallin sur le comportement des aimantations. Néanmoins, pour les faibles valeurs du champ cristallin, ce paramètre a pour effet de diminuer de façon brutale des aimantations totales.

Enfin, nous avons présenté et discuté les cycles d'hystérésis du système pour des valeurs spécifiques des paramètres physiques. Nous avons constaté que lorsqu'on augmente les valeurs de la température non seulement la surface des cycles d'hystérésis diminue, mais le champ coercitif diminue également. Il a été constaté que pour les valeurs positives du champ cristallin, la surface des cycles d'hystérésis reste presque constante et que pour les valeurs négatives, on observe un comportement semblable à des marches. Ce comportement ne se rencontre que pour les valeurs négatives du champ cristallin et du couplage d'interaction d'échange correspondant aux états antiferromagnétiques. Nous avons remarqué que la diminution des valeurs du couplage d'interaction d'échange, retarde la saturation totale de l'aimantation, qui atteint rapidement sa saturation pour les grandes et positives valeurs du couplage d'interaction d'échange.

III.4. Propriétés magnétiques de la pérovskite Orthochromite de Cérium CeCrO_3 à base de terre rare

(Computational Condensed Matter, Volume 17, (2018), e00331)

Dans cette partie, nous changeons l'atome de Fer du composé CeFeO_3 par le chrome dans le but de comparer l'effet de changer l'un des deux atomes magnétiques. Nous avons obtenu l'Orthochromite de Cérium CeCrO_3 qui est une pérovskite simple à spin mixte. Nous présentons dans ce qui suit une étude des propriétés magnétiques de ce composé. La pérovskite CeCrO_3 attire l'attention en raison de la complexité de ses propriétés magnétiques, notamment l'aimantation réversible, l'effet d'échange, le signe de l'échange et le couplage magnéto-électrique [219–222]. La pérovskite CeCrO_3 à spins mixtes cristallise suivant une structure orthorhombique appartenant au groupe spatial $Pnma$ ($N^\circ 62$) [211–215]. Ses paramètres du réseau sont $a = 5,479 \text{ \AA}$, $b = 5,472 \text{ \AA}$ et $c = 7,733 \text{ \AA}$ [51]. Les ions cérium (III) et chrome (III) ont une configuration électronique impaire ($4f^3$) et ($4d^3$), respectivement [29, 223]. Ils ont le

même moment magnétique de spin $S = 3/2$. La pérovskite CeCrO_3 s'avère être un matériau semi-métallique ferromagnétique, les moments magnétiques totaux étant de $4 \mu\text{B}$ [224].

III.4.1. Modèle théorique

Pour étudier les propriétés magnétiques et les diagrammes de phase de la pérovskite CeCrO_3 avec un système de spin mixte, nous avons utilisé des simulations de Monte Carlo. La structure magnétique montrant la position des atomes magnétiques, identifiés par les atomes de Chrome (Cr) et le cérium (Ce) est présentée sur la figure III.16.

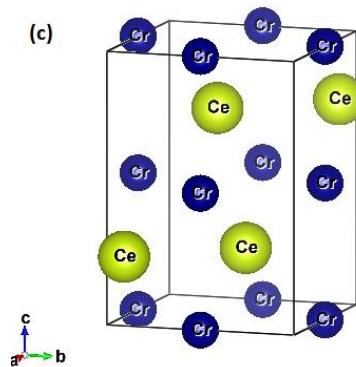


Figure III.16 : La géométrie du Cérium Orthoferrites CeCrO_3 .

À l'aide du logiciel VESTA [218], la géométrie du système étudié est tracée en respectant le groupe d'espace $Pnma$ ($n^\circ 62$), comme illustré sur la Fig. III.16. Ce système est formé de spins mixtes des deux atomes Ce et Cr qui prennent la même valeur $S = 3/2$. L'Hamiltonien contrôlant ce système s'écrit comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle k,l \rangle} S_k S_l - J_3 \sum_{\langle m,n \rangle} S_m S_n - \Delta \sum_i S_i^2 - H \sum_i 2S_i \quad (\text{III.3})$$

Où : $\langle i, j \rangle$, $\langle k, l \rangle$ et $\langle m, n \rangle$ désignent les spins des premiers plus proches voisins. J_1 , J_2 et J_3 : représentent les couplages d'interaction d'échange entre les atomes Ce-Ce, les atomes Cr-Cr et les atomes magnétiques Ce-Cr, respectivement. H : est le champ magnétique externe. Δ représente le champ cristallin octaédrique agissant sur les atomes de Cr. L'origine de ce champ est la compétition entre les atomes Cr-O. Nous avons effectué et combiné un programme Monte Carlo sous l'algorithme Metropolis pour simuler le comportement magnétique de ce système.

Dans cette étude, nous fournissons les résultats obtenus pour une super-cellule de taille $N=5 \times 5 \times 5$. Pour chaque configuration, nous avons effectué 10^5 pas de Monte Carlo en éliminant les 5×10^4 premières configurations. Pour chaque pas Monte Carlo, tous les sites du système

sont balayés et un flip de spin est effectué. Selon certaines probabilités basées sur les statistiques de Boltzmann, les flips peuvent être acceptés ou rejetés.

À l'équilibre, l'énergie du système, les aimantations partielles-totales, la susceptibilité magnétique partielle-totale et la chaleur spécifique ont été calculées.

III.4.2. Résultats et discussion

Le but de cette section est d'analyser les diagrammes de phase des états fondamentaux de la pérovskite CeCrO_3 en l'absence de toute température ($T=0$ K). En outre, nous explorerons l'effet des paramètres physiques sur les aimantations et les susceptibilités du système étudié.

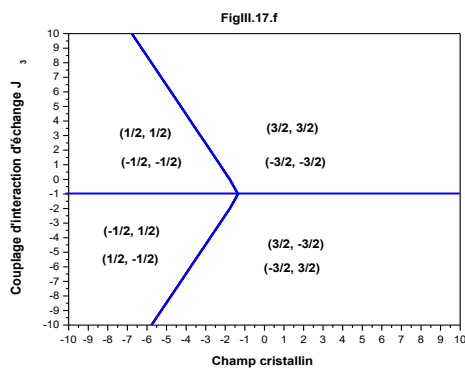
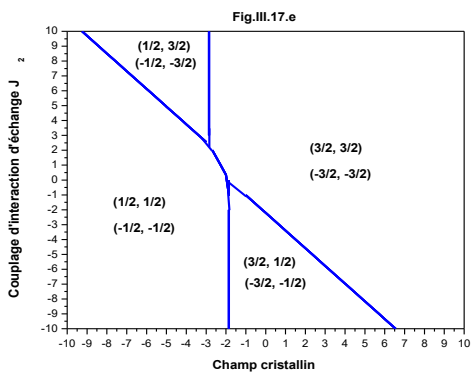
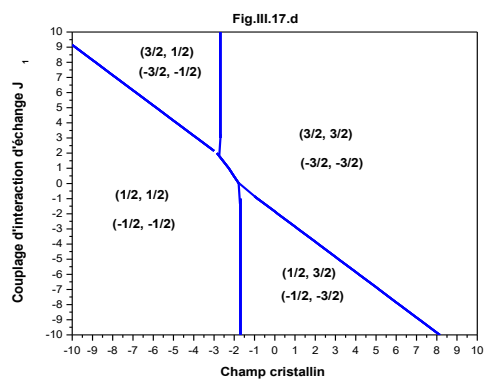
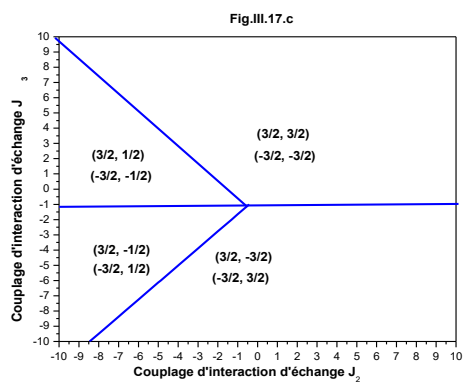
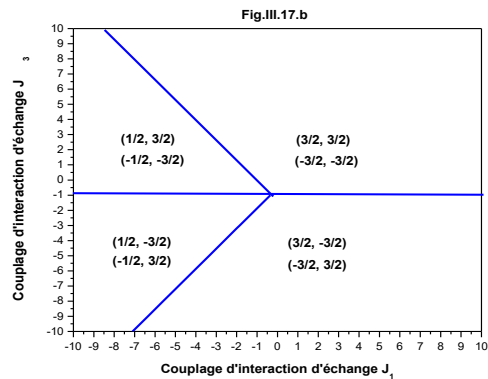
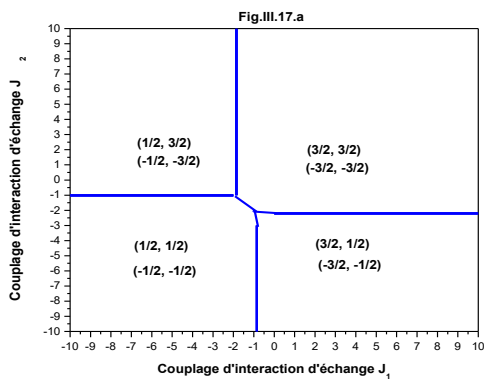
III.4.2.1. Etude des états fondamentaux

Les diagrammes de phase de l'état fondamental présentent toutes les configurations possibles correspondant aux phases stables des deux sous-réseaux. Nous calculons et comparons les énergies de ces états en utilisant l'Hamiltonien de l'équation III.3. La configuration correspondant au minimum d'énergie par rapport aux autres configurations est considérée comme la plus stable.

Afin d'étudier et de discuter les diagrammes de phase de l'état fondamental, dans différents plans correspondant à différents paramètres physiques, nous reportons sur la figure III.17 les résultats obtenus. Le plan (J_1, J_2) illustré sur la Fig. III.17.a représente les phases stables en l'absence du champ cristallin ($\Delta = 0$) et du champ magnétique externe ($H=0$) pour $J_3=1$. A partir de cette figure, on constate que parmi les $4 \times 4 = 16$ phases possibles, seules huit phases sont stables, à savoir: $(1/2, 3/2)$, $(-1/2, -3/2)$, $(3/2, 3/2)$, $(-3/2, -3/2)$, $(1/2, 1/2)$, $(-1/2, -1/2)$, $(3/2, 1/2)$ et $(-3/2, -1/2)$. En effet, pour $J_1 < -1$ et $J_2 < -1$, les phases les plus stables sont $(1/2, 1/2)$, $(-1/2, -1/2)$. Par ailleurs, pour $J_1 > -1$ et $J_2 > -1$, les phases les plus stables sont $(3/2, 3/2)$, $(-3/2, -3/2)$. Ceci est dû aux fortes interactions de couplage d'échange entre différents atomes. D'autre part, sur la figure III.17.b, le plan (J_3, J_1) illustre les phases stables en l'absence du champ cristallin ($\Delta = 0$) et du champ magnétique externe ($H=0$) et pour $J_2=1$. Ces phases sont : $(1/2, 3/2)$, $(-1/2, -3/2)$, $(3/2, 3/2)$, $(-3/2, -3/2)$, $(1/2, -3/2)$, $(-1/2, 3/2)$, $(3/2, -3/2)$ et $(-3/2, 3/2)$. On trouve que pour $J_1 > -1$ et $J_3 > -1$ les phases stables sont $(3/2, 3/2)$, $(-3/2, -3/2)$. Néanmoins, pour $J_1 < -1$ et $J_3 < -1$, les phases stables sont $(1/2, -3/2)$, $(-1/2, 3/2)$. En raison de la forte interaction de couplage d'échange entre les atomes de Cr-Cr et de la faible interaction de couplage d'échange entre les

atomes Ce-Cr, les phases stables des atomes de Cr prennent des valeurs extrêmes ($\pm 3/2$). En variant le couplage d'échange entre les atomes Ce-Ce et les atomes de Ce-Cr (voir Fig. III.17.c), nous avons obtenu les phases stables suivantes: $(3/2, 1/2)$, $(-3/2, -1/2)$, $(3/2, 3/2)$, $(-3/2, -3/2)$, $(3/2, -3/2)$, $(-3/2, 3/2)$, $(3/2, -1/2)$, $(-3/2, 1/2)$. De cette figure, nous concluons qu'en augmentant les interactions de couplage d'échange J_2 et J_3 , les phases stables sont les extrêmes $(3/2, 3/2)$, $(-3/2, -3/2)$, $(3/2, -3/2)$, $(-3/2, 3/2)$. Alors que pour les faibles valeurs de J_2 et J_3 , les interactions entre les atomes Cr-Cr deviennent faibles, d'où les valeurs minimales de spin de l'atome Cr : $(3/2, 1/2)$, $(-3/2, -1/2)$, $(3/2, 1/2)$, $(-3/2, -1/2)$. Dans l'intérêt d'étudier l'effet du champ cristallin sur les interactions de couplage d'échanges J_1 , J_2 et J_3 , nous avons tracé sur les Figs. III.17.(d-f) les résultats correspondants. Nous constatons à partir de ces figures que l'augmentation des valeurs du champ cristallin permet de parcourir les états stables à partir des valeurs minimales: $(1/2, 1/2)$, $(-1/2, -1/2)$, $(1/2, -1/2)$, $(-1/2, 1/2)$ à des valeurs maximales: $(3/2, 3/2)$, $(-3/2, -3/2)$, $(3/2, -3/2)$, $(-3/2, 3/2)$. Pour des valeurs de champ cristallin élevées, les interactions de couplage d'échange J_1 , J_2 et J_3 sont faibles, d'où l'existence des valeurs absolues maximales de spin S.

Pour analyser l'effet du champ magnétique externe, nous présentons dans les Figs. III.17.(g-j) les différents paramètres physiques en fonction du champ magnétique externe H. On remarque une symétrie parfaite par rapport à $H = 0$.



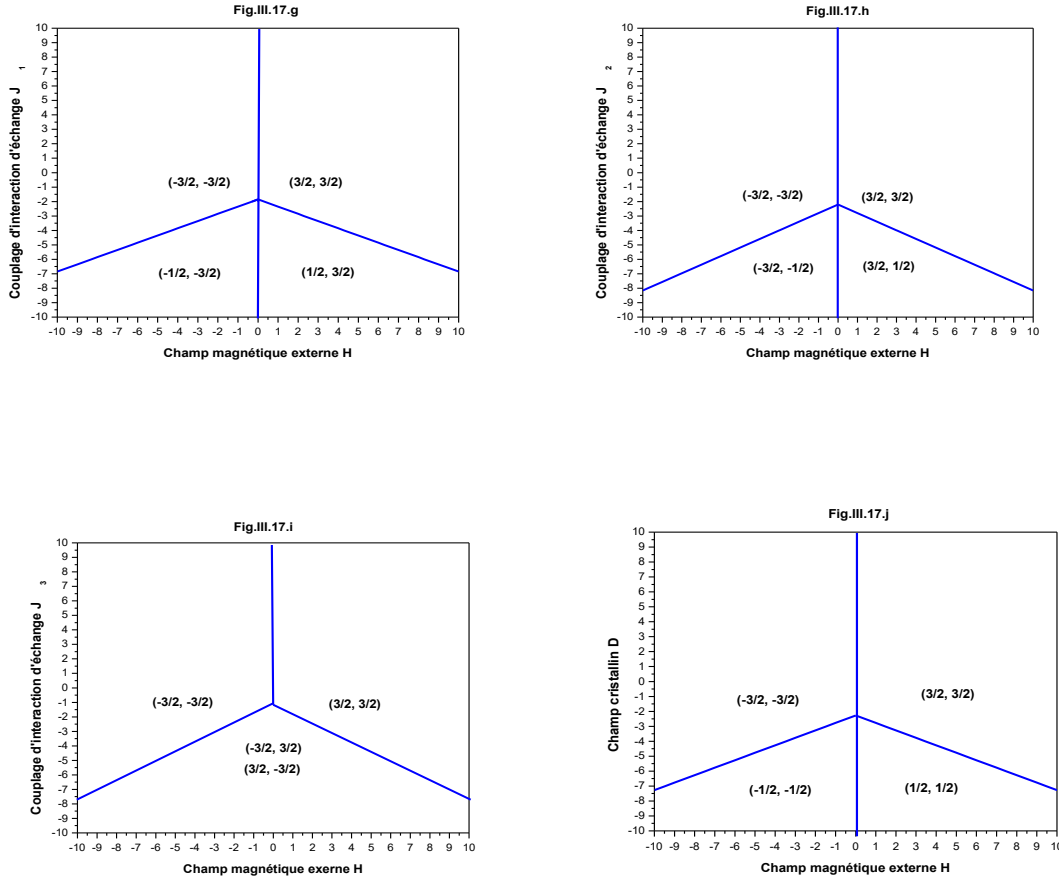


Figure III.17 : Diagramme de phase de la pérovskite CeCrO_3 en (a) le plan (J_1, J_2) pour $H=0$, $\Delta=0$ et $J_3=1$. En (b) dans le plan (J_1, J_3) pour $H=0$, $\Delta=0$ et $J_2=1$. En (c) dans le plan (J_2, J_3) pour $H=0$, $\Delta=0$ et $J_1=1$. En (d) dans le plan (J_1, Δ) pour $H=0$ et $J_2=J_3=1$. En (e) dans le plan (J_2, Δ) pour $H=0$ et $J_1=J_3=1$. En (f) dans le plan (Δ, J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$. En (g) dans le plan (H, J_1) pour $\Delta=0$ et $J_2=J_3=1$. En (h) dans le plan (H, J_2) pour $\Delta=0$ et $J_1=J_3=1$. En (i) dans le plan (H, J_3) pour $\Delta=0$ et $J_1=J_2=1$. En (j) dans le plan (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$.

III.4.2.2. La simulation Monte Carlo

En explorant les simulations de Monte Carlo, nous montrons sur la Fig.III.18 la variation des aimantations totales et des susceptibilités en terme de la température pour la pérovskite CeCrO_3 pour une taille fixe $L \times L \times L = 5 \times 5 \times 5$. Ces courbes sont tracées pour les valeurs fixes des paramètres physiques : $H=0$, $\Delta=30$ et $J_1=J_2=J_3=30$. La valeur maximale de l'aimantation totale $M_T=1.5$ est atteinte pour les très basses températures. Ceci est comparable aux diagrammes de

phase des états fondamentaux montrés aux Figs. III.17.(a-c). De cette figure, nous extrayons la température critique, elle correspond au pic de la courbe de la susceptibilité magnétique. La valeur de la température de transition est d'environ $T_c=255$ K, ce qui est en bon accord avec l'expérimental [199, 203, 29].

Afin d'étudier l'effet de la température sur la chaleur spécifique, nous avons tracé sur la Fig. III.19 pour $\Delta=30$, $H=0$ et $J_1=J_2=J_3=30$ les résultats correspondants. Cette figure indique que la transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique se fait à la température de transition $T_c=255$ K. Ceci concorde avec l'étude expérimentale [29].

Pour examiner l'effet du champ cristallin, nous illustrons à la figure III.20 la variation des aimantations totales pour une large plage de valeurs du champ cristallin en l'absence du champ magnétique externe $H=0$. Les résultats illustrés montrent qu'une variation significative du comportement des aimantations est observée pour différents paramètres physiques. Pour les valeurs négatives du champ cristallin $\Delta < -5$, on remarque l'absence de l'effet du champ cristallin sur le comportement des aimantations. En augmentant la valeur du champ cristallin, l'aimantation totale tend vers la saturation (voir Fig. III.20.(a-d)). Sur la Fig. III.20.a, pour $J_1=-2$, $J_2=J_3=-1$ et pour les basses températures, l'aimantation totale atteint rapidement son maximum, tandis que les valeurs élevées de la température retardent la saturation de l'aimantation totale. Nous montrons à la figure III.20.b, pour $T=1$ et $J_2=J_3=-1$, la variation de l'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour différentes valeurs de couplage d'interaction d'échange entre les atomes Ce-Ce variant de $J_1=-6$ à 6. Pour des valeurs de champ cristallin très faibles, $\Delta < -15$, il n'y a pas d'effet de champ cristallin. Au-delà de $\Delta = -15$, l'aimantation totale commence à augmenter jusqu'à atteindre la saturation pour les valeurs de champ cristallin élevées. Pour les valeurs négatives faibles et positives élevées du couplage d'échange, la saturation est atteinte rapidement. Le même comportement est observé lors de la variation du couplage d'interaction d'échange J_2 et J_3 entre les atomes Cr-Cr et Ce-Cr, respectivement (voir Fig. III.20.(c-d)).

Pour étudier l'effet du couplage d'interaction d'échange, nous avons tracé dans les Figs. III.21.(a-d) le comportement de l'aimantation en fonction de J_1 en l'absence de champ magnétique externe H . Pour toutes les figures, les valeurs négatives de J_1 n'ont aucun effet sur

l'aimantation totale. Tandis que pour les valeurs positives de J_1 , l'aimantation totale du système atteint la saturation.

Afin de contrôler le comportement des aimantations totales en fonction du couplage d'interaction d'échange J_2 , nous illustrons sur la Fig. III.22 les résultats correspondants de la pérovskite CeCrO_3 , en l'absence du champ magnétique externe ($H=0$). En effet, la Fig. III.22.a est tracée pour $J_1=-2$, $J_3=-1$ et les valeurs sélectionnées de la température $T=1, 5$ et 10 . Il ressort de cette figure que pour une basse température ($T=1$), la saturation positive de l'aimantation est atteinte. Alors que, pour des valeurs de température plus élevées ($T=5$ et 10), le signe de la saturation de l'aimantation est négatif. Sur la Fig. III.22.b, nous rapportons le comportement des aimantations totales pour des valeurs fixes des paramètres physiques : $T=1$, $J_1=-2$, $J_3=-1$ pour différents valeurs du champ cristallin $\Delta = -3, 0$ et 3 . Contrairement à la Fig. III.22.a, l'effet de la variation du champ cristallin illustré sur la Fig. III.22.b montre que la saturation positive de l'aimantation est atteinte pour le champ cristallin positif ($\Delta = 3$). Alors que, pour une valeur négative ($\Delta = -3$), le signe de la saturation de l'aimantation est négatif. En l'absence du champ cristallin ($\Delta = 0$), le comportement de l'aimantation totale est insensible à la variation du couplage d'interaction d'échange, comme illustré sur la Fig. III.22.b. Pour examiner l'effet de la variation du couplage d'interaction d'échange J_1 , nous avons tracé sur la figure III.22.c l'aimantation totale de la pérovskite CeCrO_3 pour $T=1$, $\Delta = 0$, $J_3=-1$ et $J_1=-6, -2$ et 6 . On constate que pour $J_1=6$, l'augmentation du couplage d'interaction d'échange J_2 a pour effet de diminuer les aimantations totales avec une rupture pour $J_2 \approx 0$. Un comportement inverse de l'aimantation totale est montré pour $J_1=-2$. Pour les valeurs du paramètre $J_2 > 4$, l'augmentation de ce paramètre n'affecte pas le comportement de l'aimantation totale, voir Fig. III.22.c. Pour la valeur négative de J_1 ($J_1=-6$), un comportement inverse de l'aimantation totale est observé lorsqu'on augmente le couplage d'interaction d'échange J_2 .

Afin de montrer l'effet de la variation du couplage d'interaction d'échange entre les atomes Ce-Cr, nous fournissons sur la figure III.23 les résultats obtenus. La Fig. III.23.a montre la variation des aimantations totales pour des valeurs sélectionnées du champ cristallin : $\Delta = -3, 0$ et 3 , pour une température fixe $T=1$, et les couplages d'interaction d'échange $J_1=-2$, $J_2=-1$. A partir de cette figure, on voit que pour les valeurs négatives de J_3 , les aimantations totales ne sont pas affectées. Alors que, pour les valeurs positives de ce paramètre : pour $\Delta = 3$, la saturation de

l'aimantation est atteinte positivement. Bien que pour $\Delta = -3$, l'aimantation totale se sature avec des valeurs négatives lors de l'augmentation du paramètre J_3 . Dans le cas particulier où $\Delta = 0$, l'aimantation totale n'est pas affectée lors de la variation de l'interaction de couplage d'échange J_3 . Afin de montrer l'effet de la variation de J_1 sur les aimantations totales, on trace sur la Fig. III.23.b le comportement de ce paramètre physique, pour une température fixe $T=1$, en l'absence de champ cristallin ($\Delta = 0$) pour $J_2=-1$. Dans le cas particulier où $J_1=6$, l'aimantation totale s'annule pour les valeurs négatives de J_3 , plus précisément pour $J_3 < -2$ et atteint sa saturation pour $J_3 > -2$. Pour les valeurs négatives de J_1 ($J_1=-2$ et -6), l'augmentation du couplage d'interaction d'échange n'a aucun effet sur les aimantations totales, voir la Fig. III.23.b. Le même comportement est illustré à la figure III.23.c par rapport au paramètre J_2 , à l'exception du fait que pour une valeur positive de ce paramètre ($J_2=6$), l'aimantation totale atteint sa saturation avec des valeurs positives.

Pour compléter notre étude, les cycles d'hystérésis du composé CeCrO_3 ont été illustrés à la figure III.24 en fonction du champ magnétique externe (H). En effet, la Fig. III.24.a représente les résultats obtenus pour $\Delta = 0$, en maintenant constantes les valeurs du couplage d'interaction d'échange : $J_1=-2$, $J_2=J_3=-1$ et en faisant varier la température de $T=1$, 5 et 10. Lorsque vous augmentez la température, la surface des cycles d'hystérésis se rapproche progressivement et la saturation est retardée. Pour montrer l'effet de la variation du paramètre J_1 sur les cycles d'hystérésis du système étudié, on trace sur la Fig. III.24.b le comportement correspondant pour $J_1=-6$, -2 et 6 . En effet, pour $J_1=6$, on observe que la surface du cycle est grande. Alors que, pour $J_1=-2$ ou $J_1=-6$, la surface se réduit. D'autre part, l'apparition de plusieurs cycles pour $J_1=-6$ est provoquée par le comportement antiferromagnétique du système, voir Fig. III.24.b. Le système étudié étant formé par un système de spin symétrique ($3/2, 3/2$), on retrouve le même comportement lors de la variation du paramètre J_2 , voir Fig. III.24.c. Enfin, sur la figure III.24.d, nous montrons l'effet de la variation de l'interaction de couplage d'échange entre les atomes Ce-Cr ($J_3=-6, -1$ et 6) pour une température fixe $T=1$. On remarque que la saturation est rapidement atteinte lorsque J_3 passe de -6 à 6 , voir Fig. III.24.d. Par contre, la surface des cycles est réduite lorsque les valeurs du paramètre J_3 diminuent de 6 à -6 . L'apparition de doubles cycles, pour $J_3=-6$, est provoquée par le comportement antiferromagnétique de la pérovskite CeCrO_3 .

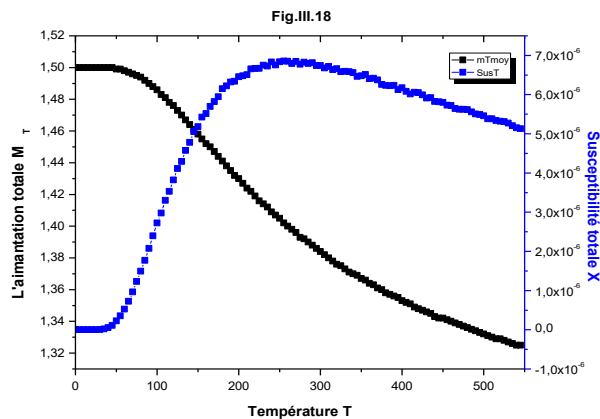


Figure III.18 : Comportement thermique de l'aimantation totale et de la susceptibilité de la pérovskite CeCrO_3 en l'absence de champ magnétique externe et pour $\Delta = 30$ et $J_1=J_2=J_3=30$.

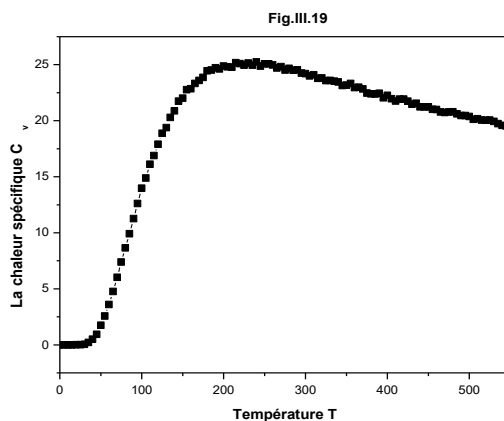


Figure III.19 : Le comportement thermique de la chaleur spécifique C_v pour la pérovskite CeCrO_3 en l'absence du champ magnétique externe et pour $\Delta = 30$ et $J_1=J_2=J_3=30$.

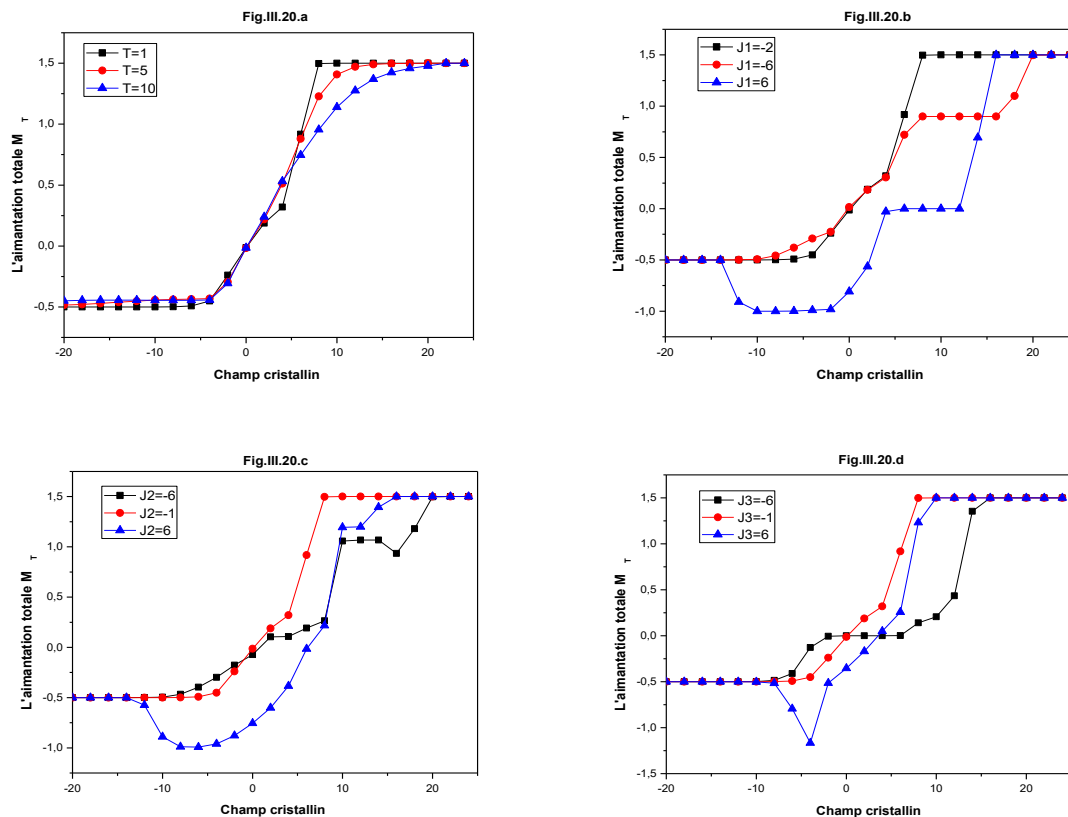
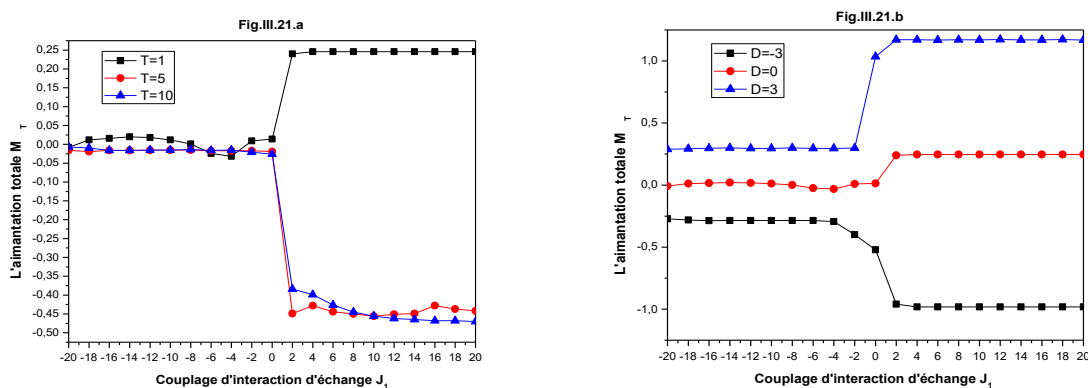


Figure III.20 : L'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$, en (a) pour $J_1=-2$, $J_2=J_3 = -1$ et $T=1, 5$ et 10 . En (b) pour $T=1$, $J_2=J_3=-1$ et $J_1=-6, -2$ et 6 . En (c) pour $T=1$, $J_1=-2$, $J_3=-1$ et $J_2=-6, -1$ et 6 . En (d) pour $T=1$, $J_1=-2$, $J_2=-1$ et $J_3=-6, -1$ et 6 .



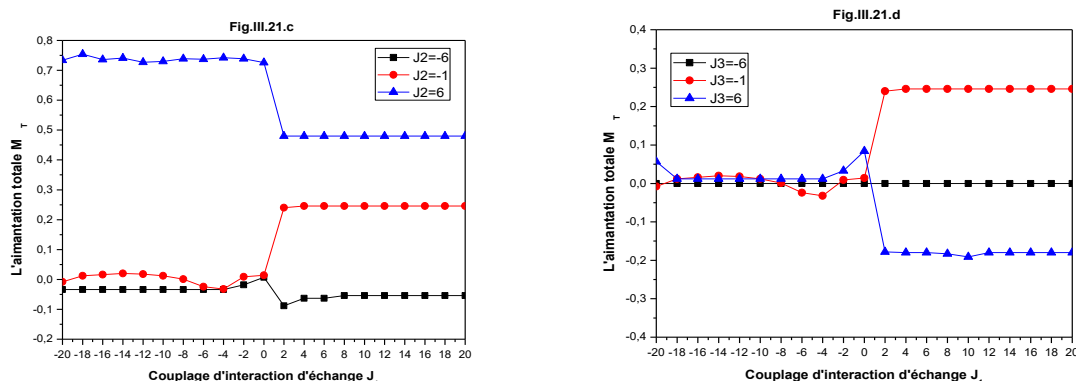


Figure III.21 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_1 entre les atomes Ce-Ce pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_2=-2$, $J_3=-1$ et $T=1, 5$ et 10. En (b) pour $T=1$, $J_2=J_3=-1$ et $\Delta =-3, 0$ et 3. En (c) pour $T = 1$, $\Delta = 0$, $J_3 = -1$ et $J_2 = -6, -1$ et 6. En (d) pour $\Delta = 0$, $T=1$, $J_2=-1$ et $J_3=-6, -1$ et 6.

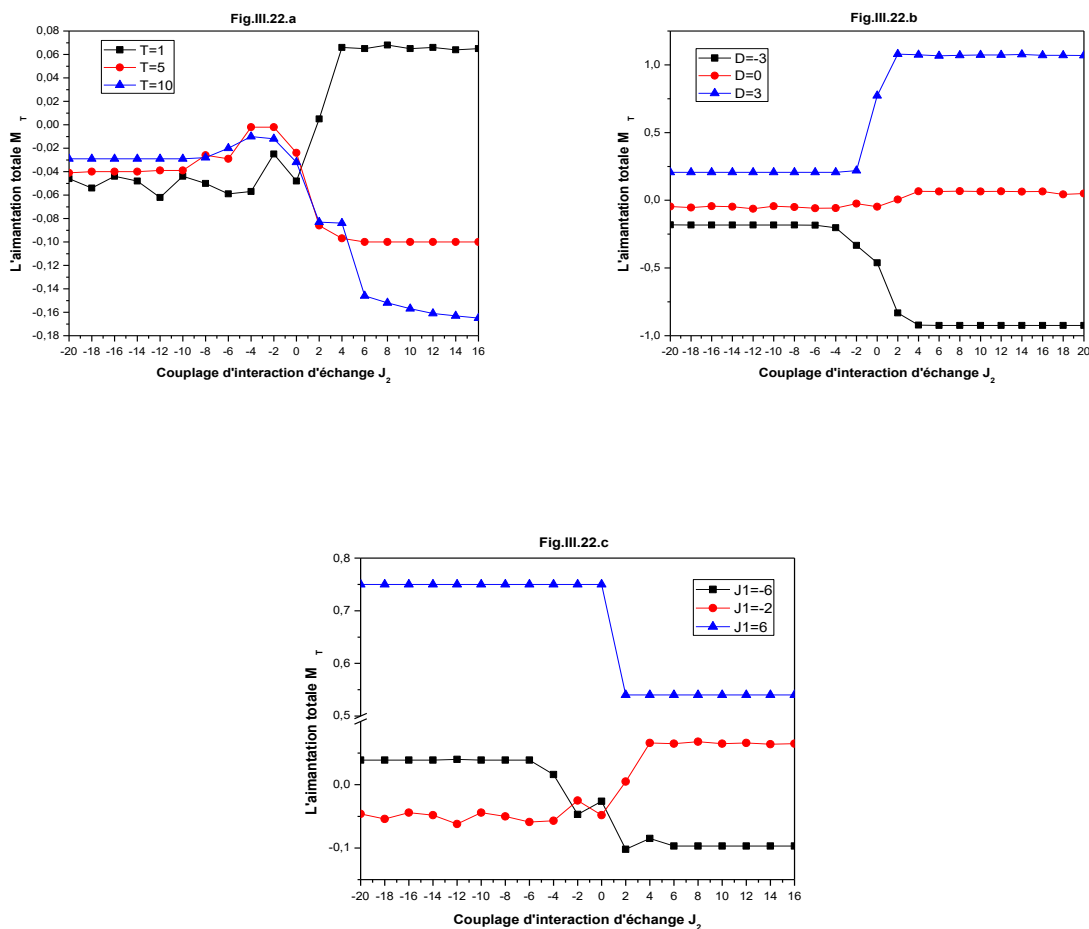


Figure III.22 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_2 entre les atomes Cr-Cr pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$. En (a) pour $J_1=-2$, $J_3=-1$ et $T=1, 5$ et 10. En (b) pour $T=1$, $J_1=-2$, $J_3=-1$ et $\Delta = -3, 0$ et 3 En (c) pour $T=1$, $\Delta = 0$, $J_3=-1$ et $J_1=-6, -2$ et

6.

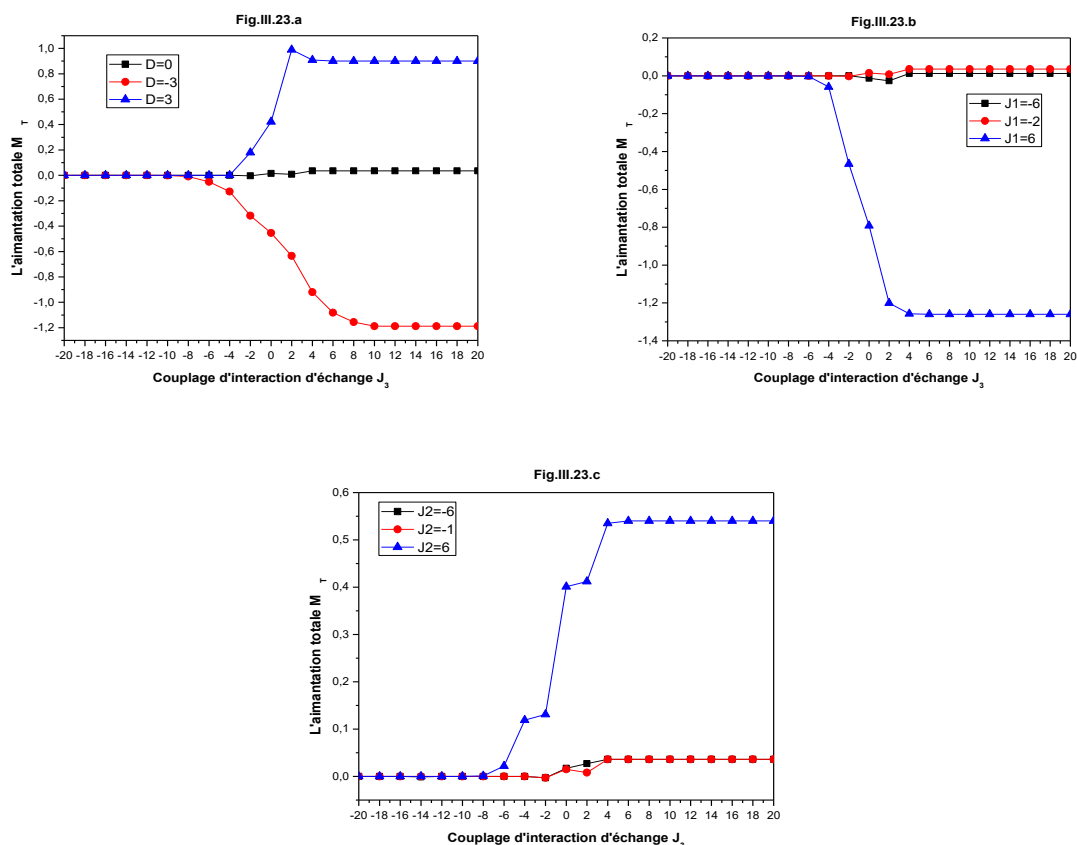


Figure III.23 : L'aimantation totale en fonction du couplage d'interaction d'échange J_3 entre les atomes Ce-Cr pour la pérovskite CeCrO_3 pour $H=0$. En (a) pour $T=1$, $J_1=-2$, $J_2=-1$ et $\Delta = -3, 0$ et 3. En (b) pour $T=1$, $\Delta = 0$, $J_2=-1$ et $J_1=-6, -2$ et 6. En (c) pour $\Delta = 0$, $T=1$, $J_1=-2$ et $J_2=-6,$

-1 et 6.

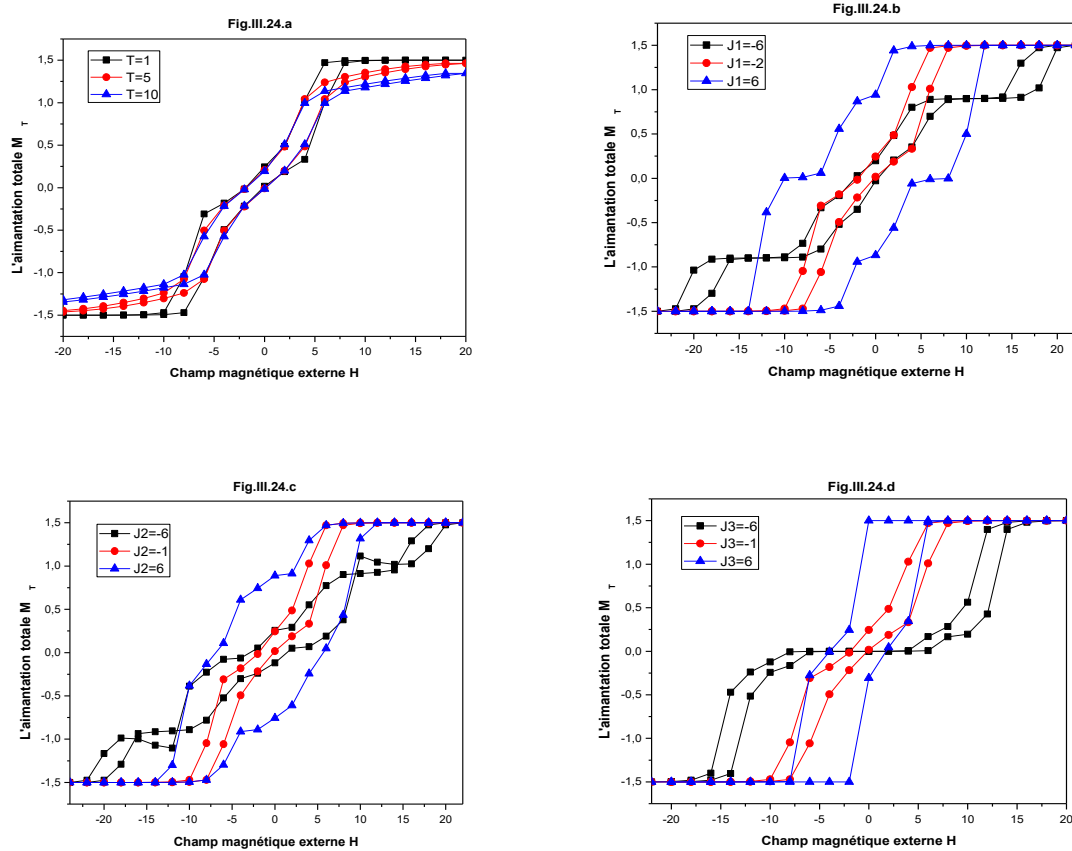


Figure III.24 : Les cycles d'hystérésis de la pérovskite CeCrO_3 . En (a) pour $\Delta = 0$, $J_1 = -2$, $J_2 = J_3 = -1$ et $T = 1, 5$ et 10 ; en (b) pour $T = 1$, $\Delta = 0$, $J_2 = J_3 = -1$ et $J_1 = -6, -2$ et 6 ; en (c) pour $T = 1$, $\Delta = 0$, $J_1 = -2$, $J_3 = -1$ et $J_2 = -6, -1$ et 6 ; en (d) pour $T = 1$, $\Delta = 0$, $J_1 = -2$, $J_2 = -1$ et $J_3 = -6, -1$ et 6 .

III.4.3. Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué des simulations Monte Carlo (MC) pour étudier les propriétés magnétiques de la pérovskite CeCrO_3 . Dans un premier temps, nous avons présenté les diagrammes de phases de l'état fondamental en l'absence de la température. À l'aide de l'algorithme Metropolis, la simulation de Monte Carlo permet d'établir le comportement des aimantations totales et des susceptibilités totales lors de la variation de la température, des couplages des interactions d'échange et du champ cristallin pour le système étudié CeCrO_3 . La valeur de la température critique correspondant à des paramètres physiques particuliers est d'environ $T_c = 255$ K, comparable à la valeur expérimentale. Pour compléter cette étude, nous avons présenté et discuté les cycles d'hystérésis des aimantations totales pour différentes valeurs des paramètres physiques.

**Chapitre IV : Propriétés magnétiques des pérovskites
multiples Pb₂FeReO₆, LaSr₂Cr₃O₉ et CaCu₃Ti₄O₁₂**

IV.1. Diagrammes de phases et propriétés magnétiques de la pérovskite double Pb₂FeReO₆ (Article soumis)

Les comportements ferromagnétique et semi-métallique de certaines pérovskites doubles ont suscité beaucoup d'intérêt. La formule chimique générale des pérovskites doubles est A₂MM'O₆, où A est un atome métal alcalino-terreux ou terre rare, (M) représente l'atome du métal de transition (MT) 3d et (M') est l'atome du métal de transition 4d / 5d [66]. On a constaté que la majorité des pérovskites doubles avaient une structure cristalline de NaCl (rock salt) alternant les unités de pérovskite simple AMO₃ et AM'O₃ le long des trois axes cristallographiques. Les coins de chaque pérovskite unitaire sont alternativement occupés par les atomes des MT (M) et (M'). Les atomes d'oxygène sont situés entre les atomes (M) et (M'), formant des octaèdres MO₆ et M'O₆ alternés. Le grand atome de métal alcalino-terreux ou de métal de terre-rare (A) occupe le centre avec une coordination de l'oxygène égale à 12 dans chaque unité [225]. Les combinaisons des atomes (A), (M) et (M') peuvent être choisies en fonction des applications souhaitées. Au cours de leur recherche, Nishimura et al. [226] ont élaboré une nouvelle pérovskite double Pb₂FeReO₆. Les chercheurs Wolf et al. [73] ont présenté l'importance des films minces de Pb₂FeReO₆ prenant en sandwich un film mince non magnétique (film de cuivre dans le dispositif à vanne de spin) et une couche isolante très mince (film d'Al₂O₃ dans un dispositif de jonction magnétique à tunnel). Ainsi, le maintien du comportement semi-métallique-ferromagnétique des couches minces Pb₂FeReO₆ est intéressant pour les applications technologiques dans les dispositifs magnétorésistifs et spintroniques [75]. Expérimentalement, la pérovskite double Pb₂FeReO₆ a été préparée dans les conditions spéciales de pression 6 GPa et de température 1000 ° C. L'étude par diffraction des rayons X sur poudre du synchrotron a montré que cette pérovskite cristallise dans la structure tétragonale (a = b = 5.62 Å et c = 7.95 Å) du groupe spatial 14/m avec la présence des ions Pb²⁺ au niveau des sites A, voir Figure VI.1. Pour des températures inférieures à 23 K, aucune transition structurelle vers la symétrie inférieure n'a été enregistrée. Cette pérovskite présentait une transition ferromagnétique à 420 K [226]. La température de Curie (T_c) de cette pérovskite est d'environ 420 K. Les ions Fe³⁺ sont dans les états 3d⁵ avec le moment magnétique du spin S = 5/2 et les ions Re⁵⁺ dans les états 5d² avec le moment magnétique du spin σ = 1.

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

IV.1.1. Modèle théorique

Dans cette partie, nous étudions les propriétés magnétiques de la pérovskite $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ à l'aide de la simulation Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis. L'étude par diffraction des rayons X a montré que cette pérovskite cristallise dans la structure tétragonale ($a = b = 5.62 \text{ \AA}$ et $c = 7.95 \text{ \AA}$) du groupe spatial $14/m$, voir Fig. IV.1.

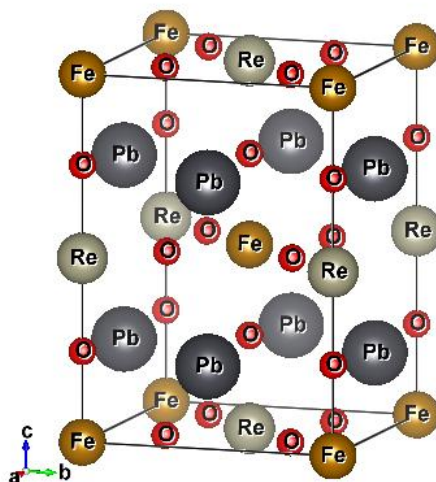


Figure IV.1 : Géométrie de la pérovskite double $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$

La structure magnétique est basée sur la position des atomes magnétiques, qui sont identifiés par le Fer (Fe) et le Rhénium (Re), voir Fig. IV.1. Nous avons effectué et combiné un algorithme Monte Carlo avec l'algorithme Metropolis pour simuler le comportement magnétique de ce système. Les ions Fe^{3+} ont un moment magnétique du spin $S = 5/2$ alors que les ions Re^{5+} sont modélisés par le moment magnétique du spin $\sigma = 1$. Le calcul des propriétés magnétiques de la perovskite $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ est fondé sur l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle k,l \rangle} \sigma_k \sigma_l - J_3 \sum_{\langle m,n \rangle} S_m \sigma_n - \Delta_S \sum_i S_i^2 - \Delta_\sigma \sum_i \sigma_i^2 - H(\sum_i (S_i + \sigma_i)) \quad (\text{IV.1})$$

Les notations $\langle i, j \rangle$, $\langle k, l \rangle$ et $\langle m, n \rangle$ désignent les premiers plus proches voisins.

J_1 : le couplage d'interaction entre les plus proches voisins des atomes Fe-Fe.

J_2 : le couplage d'interaction entre les plus proches voisins des atomes Re-Re.

J_3 : le couplage d'interaction entre les plus proches voisins des atomes Fe-Re.

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

H est le champ magnétique externe. Δ_S et Δ_σ : représentent les champs cristallins des deux sous-réseaux Fer et Rhénium, respectivement. L'origine de ces champs cristallins est une compétition entre les interactions Fe–O et Re–O dans le composé. Pour simplifier nos calculs, nous avons supposé que les deux champs cristallins sont identiques : $\Delta = \Delta_S = \Delta_\sigma$.

IV.1.2. Résultats et discussion

En utilisant les simulations de Monte Carlo, nous avons inspecté et prédit les diagrammes de phase de l'état fondamental et les propriétés magnétiques de la pérovskite double $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$. Pour définir les états stables parmi les $6 \times 3 = 18$ configurations possibles, basées sur l'Hamiltonien (IV.1) de ce système. En effet, nous avons calculé l'énergie de chaque configuration en l'absence de toute température et sélectionné la configuration ayant la valeur minimale de l'énergie. D'autre part, nous avons examiné le comportement des aimantations totales et des susceptibilités magnétiques totales en fonction de la température, du champ cristallin, des couplages d'interaction d'échange et du champ magnétique externe. En outre, nous avons déduit la température critique de cette pérovskite. Pour compléter cette étude, nous avons analysé et discuté les cycles d'hystérésis pour des valeurs fixes de la température et des autres paramètres physiques.

IV.1.2.1. Etude des états fondamentaux

Dans cette partie, nous allons étudier les diagrammes de phase des états fondamentaux pour établir et discuter les configurations les plus stables de la pérovskite double $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$. En utilisant l'Hamiltonien de l'équation (IV.1), nous avons calculé les énergies de toutes les $6 \times 3 = 18$ configurations possibles. Les figures. IV.2.(a,...,f) montrent les résultats obtenus dans différents plans correspondants aux différents paramètres physiques. En effet, la Fig. IV.2.a illustre les douze configurations stables tracées dans le plan (J_1 , J_2) pour $J_3 = -1$, en l'absence du champ cristallin et du champ magnétique extérieur ($\Delta = H = 0$). Ces douze phases sont : $(\pm 1/2, \pm 1)$, $(\pm 3/2, \pm 1)$ et $(\pm 5/2, \pm 1)$. En effet, une symétrie parfaite est présente sur cette figure par rapport à l'axe ($J_2 = -5$) lors de la variation du paramètre J_1 . Pour le point spécifique ($J_2 = -5$, $J_1 = -5$), on note la coexistence de toutes les douze phases stables. Ceci est dû à une compétition entre les différentes interactions de couplage d'échange pour les spins magnétiques $S = 5/2$ et $\sigma = 1$.

Sur la Fig. IV.2.b, nous avons tracé les résultats obtenus dans le plan (J_1 , J_3) pour $J_2 = -1$. Nous constatons que les phases $(\pm 1/2, 0)$ et $(\pm 5/2, 0)$ apparaissent en l'absence à la fois du champ

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

cristallin et du champ magnétique externe ($\Delta = H = 0$). D'autre part, il est clair que ces phases ne sont stables que pour des valeurs négatives et assez élevées du paramètre J_3 .

Lors de la fixation du couplage d'interaction d'échange ($J_1 = -1$) entre les atomes Fe-Fe, nous traçons sur la Fig. IV.2.c, dans le plan (J_2, J_3), les configurations stables correspondantes. On ne trouve que six configurations stables dans cette figure, à savoir : $(\pm 5/2, 0)$ et $(\pm 5/2, \pm 1)$. Par contre, en faisant varier le couplage d'interaction d'échange J_2 entre les atomes Re-Re et en maintenant cette interaction entre les atomes de Fe-Fe à la valeur fixe $J_1 = -1$, les valeurs extrêmes des moments magnétiques du spin de Fe ($S = \pm 5/2$) apparaissent et restent les plus stables.

De même, on constate que les phases stables illustrées sur la Fig. IV.2.d conservent les valeurs extrêmes des spins S et σ , à savoir : $\pm 5/2$ et ± 1 , respectivement. Dans cette figure, tracée dans le plan (H, J_2) pour $J_1 = J_3 = -1$ et $\Delta = 0$, nous avons constaté que seules quatre configurations stables sont présentes sur cette figure, à savoir : $(\pm 5/2, \pm 1)$. Une symétrie parfaite est observée dans cette figure par rapport à l'axe $H = 0$. En outre, le signe de chaque configuration stable garde celui du champ magnétique externe. Cela signifie que les configurations stables avec des valeurs positives sont trouvées pour des valeurs H positives et inversement.

Pour examiner l'effet des champs magnétiques externe et cristallin sur les configurations stables dans le plan (H, Δ), nous illustrons sur la Fig. IV.2.e les résultats obtenus pour les valeurs fixes des interactions d'échange $J_1 = J_2 = J_3 = -1$. Sur cette figure, on remarque que l'effet croissant des valeurs du champ cristallin permet l'apparition des huit phases stables suivantes : $(-5/2, -1)$, $(5/2, 1)$, $(-3/2, -1)$, $(-1/2, -1)$, $(-1/2, 0)$, $(1/2, 0)$, $(1/2, 1)$ et $(3/2, 1)$. Une symétrie parfaite est présente sur cette figure, selon l'axe $H = 0$. En outre, on constate que pour les grandes et positives valeurs du champ cristallin, les seules phases stables sont celles correspondantes aux valeurs du moment extrême de spin : $\pm 5/2$ et ± 1 , respectivement.

Pour compléter cette étude concernant les diagrammes de phase de l'état fondamental, nous fournissons les phases stables du système étudié sur la figure IV.2.f, tracée dans le plan (Δ, J_1) pour $H = 0$ et $J_2 = J_3 = -1$. Il ressort de cette figure que les seules phases stables sont celles déjà trouvées dans les autres diagrammes de phases, à savoir : $(\pm 5/2, 0)$, $(\pm 1/2, 0)$, $(-5/2, 1)$, $(5/2, -$

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

1), $(-1/2, 1)$ et $(1/2, -1)$. Il convient de noter que chaque configuration et son inverse sont toutes les deux stables dans la même région de cette figure, voir Fig. IV.2.e.

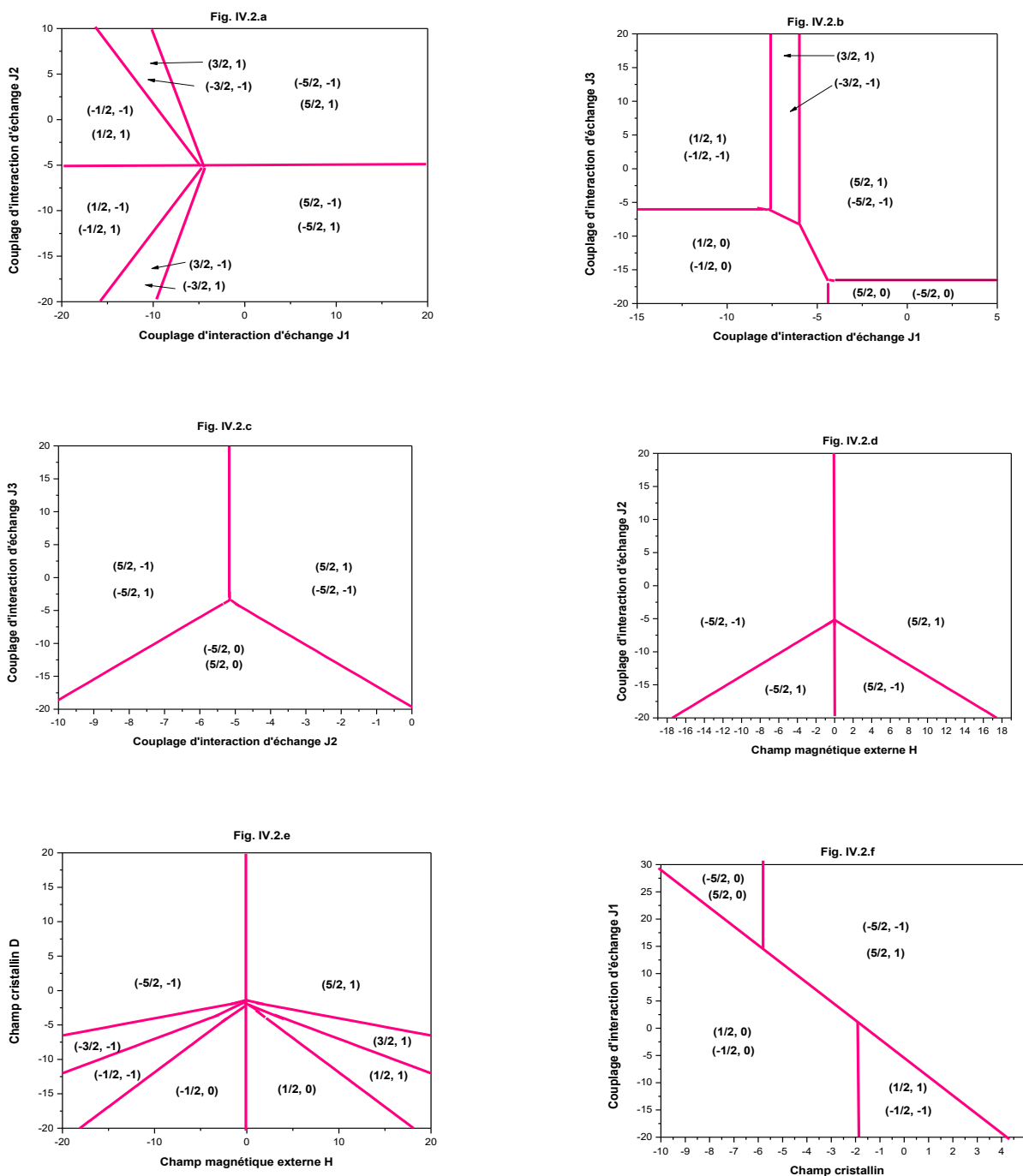


Figure IV.2: Diagrammes de phase de l'état fondamental du composé $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ dans différents plans: (a) plan (J_1, J_2) pour $J_3 = -1$ et $(H = \Delta = 0)$; (b) plan (J_1, J_3) pour $J_2 = -1$ et

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

$H = \Delta = 0$; (c) plan (J2, J3) pour $J1 = -1$ et $H = \Delta = 0$; (d) plan (H, J2) pour $J1 = J3 = -1$ et $\Delta = 0$; (e) plan (H, Δ) $J1 = J2 = J3 = -1$ et (f) plan (Δ , J1) pour $H = 0$ et $J2 = J3 = -1$.

IV.1.2.2. La simulation Monte Carlo

Afin d'étudier les propriétés critiques du composé $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ pour des températures non nulles, nous appliquons à cet effet la méthode de Monte Carlo sous algorithme de Metropolis. Les calculs ont été effectués sur la base de l'Hamiltonien donné dans l'équation (IV.1). Pour chaque configuration, un nombre de 10^5 pas de Monte Carlo a été perfectionné. Lors de l'exécution de chaque simulation Monte Carlo, nous écartons les 10^4 premières configurations générées. Des tentatives de flip du spin sont effectuées et tous les sites du système sont visités. Les flips sont acceptés ou rejetés selon la probabilité bien connue des statistiques de Boltzmann.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3, montrant l'aimantation totale et la susceptibilité en fonction de la température pour $H = 0$, $\Delta = 3$, $J1 = J2 = J3 = 0.89$. A partir de cette figure, on remarque que pour des valeurs de température basses, l'aimantation totale atteint sa valeur maximale $M_T = 1.75$, ce qui correspond bien à la valeur de l'état fondamental qui est $M_T = (5/2 + 1) / 2$. Pour les valeurs fixes $\Delta = 3$, $J1 = J2 = J3 = 0.89$, on constate que l'aimantation totale diminue lorsque la température augmente. La susceptibilité totale atteint son maximum à la température de transition T_{tr} qui correspond à $T_{tr} = 15$ K et change de comportement au-dessus de ce point.

Le comportement de l'aimantation totale en fonction du champ cristallin est illustré sur les Figs. IV.4.a, IV.4.b et IV.4.c, pour $H = 0$, et les valeurs prédéfinies des autres paramètres physiques. La Fig. IV.4.a montre un tel comportement pour des valeurs de température sélectionnées : $T = 0.01, 5$ et 10 K. Il ressort de cette figure que, pour les valeurs du champ cristallin telles que $\Delta \leq -5$, il n'y a pas d'effet du champ cristallin sur le comportement de l'aimantation totale. Cependant, l'effet du champ cristallin dans la région $-5 \leq \Delta \leq 5$ est de diminuer brusquement l'aimantation totale. Au-delà de la valeur du champ cristallin $\Delta > 5$, l'aimantation totale atteint rapidement la valeur de saturation de l'état fondamental ($M_T = 1.75$). Le paramètre pertinent dans ce cas est le champ cristallin, car le changement du signe de ce paramètre entraîne un changement brutal du comportement de l'aimantation totale. L'effet de la variation du couplage d'interaction d'échange entre $J3$ entre les atomes de Re-Fe, sur l'aimantation totale, est illustré sur la Fig. IV.4.b, pour les valeurs $J3 = +3, -3$ et -1 . On constate que les aimantations totales

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

sont fortement affectées par les variations de ce paramètre (J_3) surtout dans la région du champ cristallin $-5 < \Delta < +5$. En dehors de cette région, et pour des valeurs élevées du champ cristallin, les aimantations totales ne sont pas affectées par les variations du couplage d'interaction d'échange J_3 , voir Fig. IV.4.b.

Lors de la variation du couplage d'interaction d'échange J_1 entre les atomes Fe-Fe, le comportement des aimantations totales est présenté sur la Fig. IV.4.c pour les valeurs spécifiques du couplage d'interaction d'échange : $J_1 = +3, -3$ et -1 . De manière similaire à la Fig. IV.4.b, en dehors de la région $-5 < \Delta < +5$, les aimantations sont légèrement affectées par les variations du paramètre J_1 .

Le comportement de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe est illustré sur les Figs. IV.5.(a,...,d). Dans toutes ces figures, le comportement de l'aimantation des films antiferromagnétique et ferromagnétique provoque un décalage des courbes des aimantations. Ce phénomène est dû à l'effet de la polarisation de l'échange, voir par exemple Refs. [20, 204-205]. Dans la Fig. IV.5.a, nous présentons un tel comportement pour les différentes valeurs de température : $T = 0,01, 5$ et 10 K. Comme on pouvait s'y attendre, la surface des boucles d'hystérésis ainsi que le champ coercitif diminuent lorsque les valeurs de la température augmentent. L'effet de la variation du champ cristallin lors de l'augmentation du champ magnétique externe est illustré sur la Fig. IV.5.b, pour $\Delta = +3, -3$ et 0 . Contrairement à l'effet de la température, l'augmentation du champ cristallin a pour effet d'augmenter la surface et le champ coercitif correspondant des cycles hystérésis.

Pour examiner l'effet de la variation des paramètres J_1 et J_3 , nous avons tracé les figures IV.5.c et IV.5.d, respectivement. En fait, la figure IV.5.c est consacrée à la variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe pour $J_1 = +1, -1$ et -3 . Les surfaces des cycles hystérésis ne sont pas pratiquement affectées par les valeurs croissantes de l'interaction de couplage d'échange J_1 entre les atomes Fe-Fe.

Sur la figure IV.5.d, tracée pour $J_3 = +1, -1$ et -3 , nous montrons l'effet de la variation de l'interaction de couplage d'échange entre les atomes de Re-Fe sur les cycles d'hystérésis. Pour $J_3 = +1$, l'apparition des marches intermédiaires est probablement dû aux faibles interactions entre les atomes de Re-Fe.

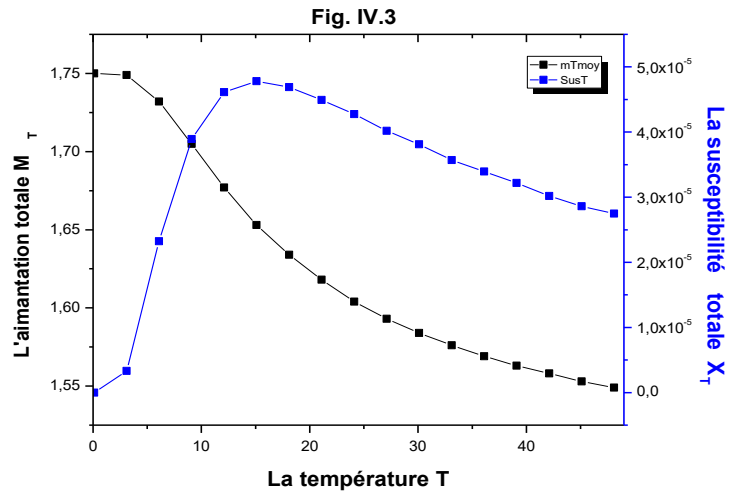
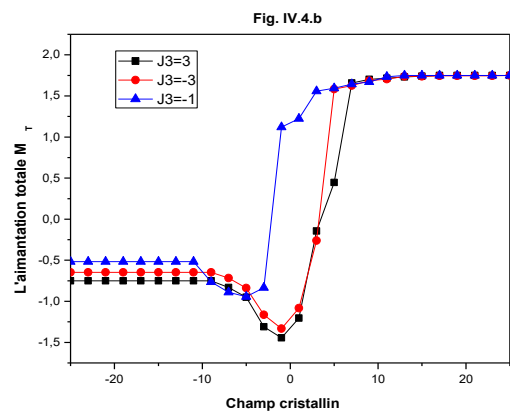
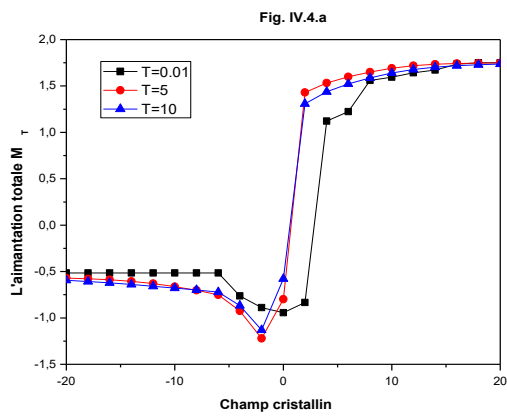


Figure IV.3 : L'aimantation et la susceptibilité totales en fonction de la température pour $H=0$, $\Delta = 3$ et $J_1 = J_2 = J_3 = 0,89$.



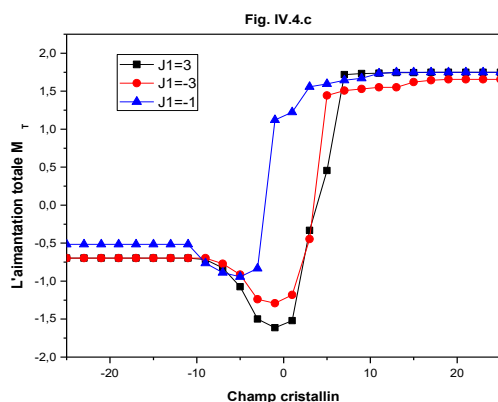


Figure IV.4. L'aimantation totale en fonction du champ cristallin pour $H = 0$: en (a) pour $J1 = J2 = J3 = -1$ et $T = 0,01, 5$ et 10 K, en (b) pour $T = 0,01$ K, $J1 = J2 = -1$ et $J3 = +3, -3$ et -1 , en (c) pour $T = 0,01$ K, $J2 = J3 = -1$ et $J1 = +3, -3$ et -1 .

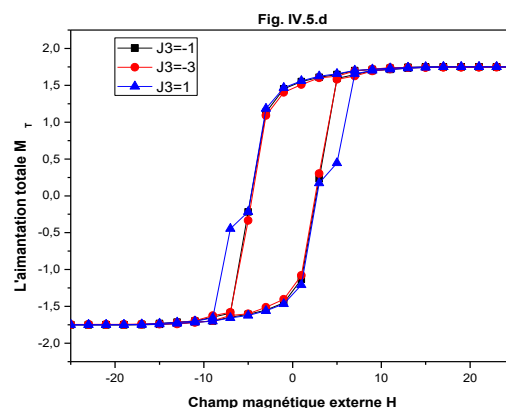
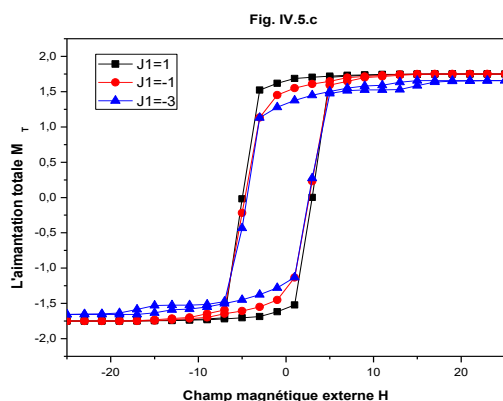
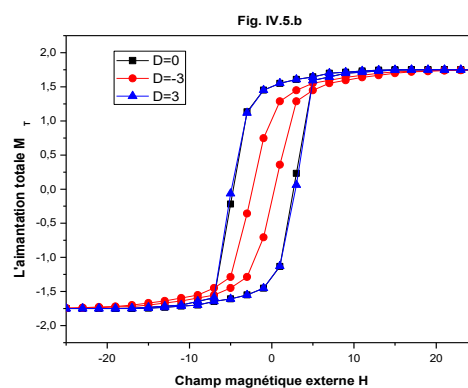
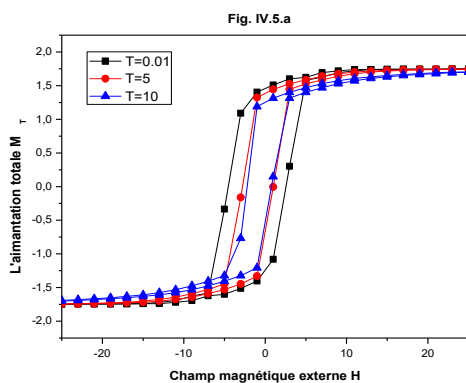


Figure IV.5 : L'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe: en (a) pour $J1 = J2 = J3 = -1$, $\Delta = 0$ et $T = 0.01\text{K}, 5$ et 10 K; en (b) pour $J1 = J2 = J3 = -1$, $T = 0,01$ et $\Delta = +3, -3$ et 0 ; en (c) pour $J2 = J3 = -1$, $\Delta = 0$, $T = 0,01\text{K}$ et $J1 = +1, -1$ et -3 ; en (d) pour $J1 = J2 = -1$, $\Delta = 0$, $T = 0,01\text{K}$ et $J3 = +1, -1$ et -3 .

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

IV.1.3. Conclusion

En se basant sur les simulations de Monte Carlo (MC) sous l'algorithme de Metropolis, nous avons inspecté et prédit les diagrammes de phases et les propriétés magnétiques de la pérovskite double $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$. Pour définir les états stables, parmi les $6 \times 3 = 18$ configurations possibles, nous avons calculé et comparé les énergies des différentes configurations à partir de l'Hamiltonien décrivant ce système en l'absence de toute température. Les configurations les plus stables correspondent aux valeurs minimales de l'énergie. De plus, on a constaté que les phases $(-5/1, -1)$ et $(5/2, 1)$ coexistent dans les différents plans des paramètres physiques. D'autre part, nous avons examiné le comportement des aimantations totales et des susceptibilités totales en fonction de la température, du champ cristallin, des interactions de couplage d'échange et du champ magnétique externe. Pour compléter cette étude, nous avons analysé et discuté les cycles d'hystérésis pour des valeurs sélectionnées de la température et des autres paramètres physiques. On a trouvé que pour des valeurs positives de l'interaction du couplage d'échange J_1 entre les atomes de Fe-Fe, la valeur maximale de l'aimantation totale ($M_T = 1.75$) est atteinte plus rapidement. D'autre part, nous avons constaté que l'augmentation du champ cristallin et des valeurs d'interaction de couplage d'échange conduit à une augmentation de la surface du cycle d'hystérésis, du champ coercitif et de l'aimantation rémanente. De plus, une augmentation de la température conduit à une diminution à la fois de la surface du cycle d'hystérésis, du champ coercitif ainsi que de l'aimantation rémanente. La température de transition a été déduite pour des valeurs fixes des paramètres physiques.

IV.2. Diagrammes de phases et propriétés magnétiques de la pérovskite triple $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$

(Applied Physics A (2019) 125: 491)

La vaste gamme de compositions des pérovskites, bien connues pour une longue portée de l'ordre magnétique, conduit à un large spectre des propriétés électroniques et magnétiques. Récemment, des chercheurs ont été motivés pour étudier les pérovskites triples avec une formule chimique générale $\text{A}_3\text{BB}'\text{B}''\text{O}_9$. La présence de trois cations rend les pérovskites triples intéressantes et leur confère de nombreux comportements magnétiques. Les pérovskites triples ont quelques caractéristiques structurelles uniques telles que des octaèdres à face

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

partagée et différentes propriétés magnétiques telles que des propriétés antiferromagnétiques [75], ainsi qu'un comportement magnéto-électrique et ferrimagnétique à la température ambiante [76-80].

Expérimentalement, on a constaté que la pérovskite triple $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$ cristallise dans le groupe d'espace triclinique I1 avec des paramètres de cellule élémentaire $a = 5,5344$ (6) Å, $b = 5,55562$ (5) Å, $c = 7,8292$ (7) Å, $\alpha = 89,986$ (12) °, $\beta = 90,350$ (5) ° et $\gamma = 89,926$ (9) ° à la température ambiante [14]. Les deux sites de cations, cristallographiquement distincts, sont occupés par Cr^{3+} et Sb^{5+} . Emily et al. ont rapporté que $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$ est ferrimagnétique en dessous de 150 K. Son aimantation est d'environ 1.25 μB par unité dans 50 kOe à 5 K [227]. La diffraction des neutrons a montré que les cations des deux sites étaient ordonnés selon un arrangement de type G avec un moment moyen de Cr^{3+} de 2.17 (1) μB à 5 K, ce qui correspond à une aimantation de 1.32 μB par formule unitaire [227]. La pérovskite triple $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$, voir figure VI.6, semblable à la pérovskite $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$, n'est pas encore étudiée, d'où la motivation à étudier ses propriétés magnétiques. Nous réalisons d'abord les diagrammes de phase de l'état fondamental en l'absence de toute température.

IV.2.1. Modèle théorique

La pérovskite triple $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$ cristallise dans le groupe d'espace triclinique I1, voir Fig.IV.6.

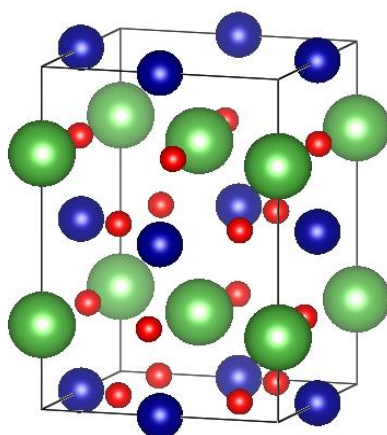


Figure IV.6 : La structure cristalline de la pérovskite triple $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$. Les atomes verts représentent les cations Cr. Les cations La / Sr sont représentés par des cercles bleus. L'oxygène est représenté en rouge

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

L'Hamiltonien décrivant le système illustré sur la Fig. IV.6, contient de nombreux paramètres intrinsèques et extrinsèques. Les intrinsèques sont les constantes de couplage d'échange et le champ cristallin. Tandis que, le paramètre extrinsèque est représenté par le champ magnétique externe. De tels paramètres peuvent réduire de nombreuses topologies stables associées à différents diagrammes de phase. Ces phases stables sont obtenues en minimisant les valeurs d'énergie pour chaque paramètre dans l'équation suivante :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle k,l \rangle} S_k S_l - J_3 \sum_{\langle m,n \rangle} S_m S_n - \Delta \sum_i S_i^2 - H \sum_i S_i \quad (\text{IV.2})$$

Les notations $\langle i, j \rangle$ (avec le couplage d'interaction d'échange J_1), $\langle k, l \rangle$ (avec le couplage d'interaction d'échange J_2) et $\langle m, n \rangle$ (avec le couplage d'interaction d'échange J_3) représentent les premiers, deuxièmes et troisièmes proches voisins de (Cr-Cr), respectivement. Δ est le champ cristallin agissant sur les octaèdres du sous-réseau CrO_6 . H est le champ magnétique externe.

IV.2.2. Résultats et discussion

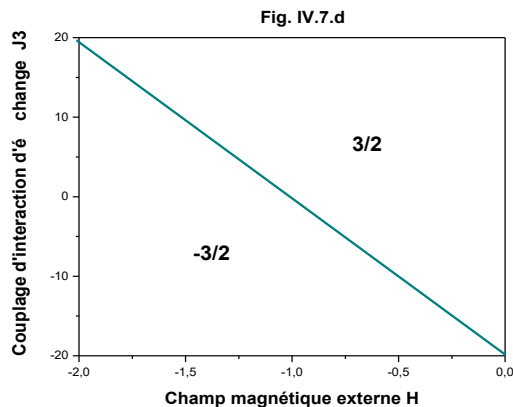
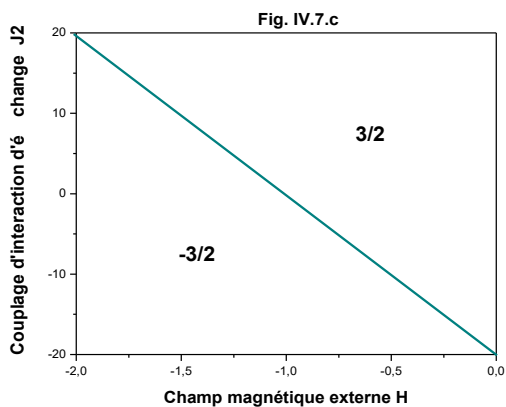
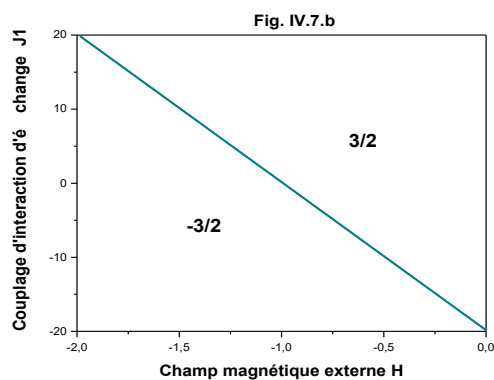
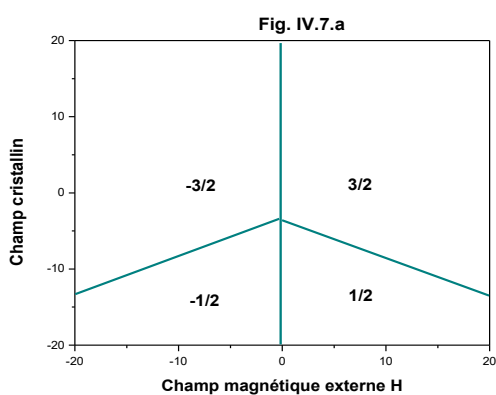
Nous réalisons d'abord les diagrammes de phase de l'état fondamental en l'absence de toute température. Ensuite, nous étudions le comportement de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température. De plus, le comportement des cycles d'hystérésis pour des valeurs spécifiques des paramètres physiques est discuté. Le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont extraits. Cette étude est basée sur des simulations de Monte Carlo, qui est une méthode de calcul développée sous l'algorithme de Metropolis [228-230, 217].

IV.2.2.1. Etude des états fondamentaux

Pour établir et discuter toutes les configurations possibles, nous proposons dans cette section l'étude des diagrammes de phase des états fondamentaux. Pour illustrer les résultats obtenus, nous avons calculé les énergies de toutes les $2 \times S + 1 = 4$ ($S = 3/2$) configurations possibles en utilisant l'hamiltonien de Eq. (IV.2). En effet, la Fig. VI.2.a montre toutes les configurations stables que l'on peut trouver dans les diagrammes de phase des états fondamentaux dans le plan (H, Δ) pour les valeurs fixes des paramètres physiques $J_1 = J_2 = J_3 = 1$ en l'absence de toute température. On retrouve sur cette figure une symétrie parfaite concernant l'axe $H = 0$. Les phases avec les valeurs maximales du moment apparaissent pour les grandes et positives valeurs

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

du champ cristallin. Dans les plans (H, J₁), (H, J₂) et (H, J₃), correspondants aux Figs. IV.7.(b, c et d), seules les deux phases $\pm 3/2$ se sont révélées stables. Pour les fortes et positives valeurs du champ magnétique H et des interactions de couplage d'échange (J₁, J₂ et J₃), la phase +3/2 est la plus stable. Dans le plan (Δ , J₁), voir Fig. VI.7.e, les configurations les plus stables sont les extrémums ($\pm 1/2$ et $\pm 3/2$). Cette figure montre une symétrie parfaite entre les phases $\pm 1/2$ et $\pm 3/2$ par rapport à l'axe $\Delta = -3.48$. Les phases avec les valeurs maximales du moment de spin sont stables pour $\Delta > -3,48$ et inversement.



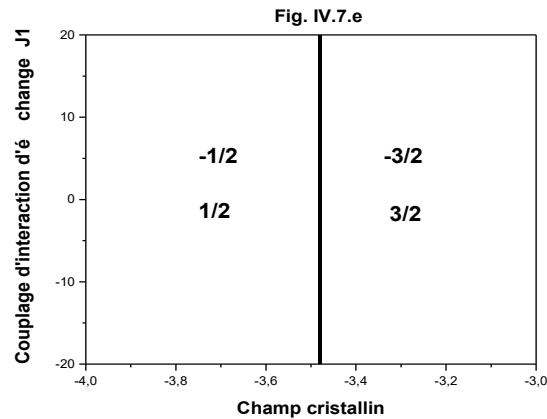


Figure IV.7. Diagrammes de phase des états fondamentaux du composé $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ plans indifférents: (a) dans le plan (H, Δ) pour $J_1 = J_2 = J_3 = 1$; (b) dans le plan (H, J_1) pour $J_2 = J_3 = 1$ et $\Delta = 50$; (c) dans le plan (H, J_2) pour $J_1 = J_3 = 1$ et $\Delta = 50$; (d) dans le plan (H, J_3) $J_1 = J_2 = 1$ et $\Delta = 50$ et (e) dans le plan (Δ, J_1) $J_2 = J_3 = 1$ et $H = 0$.

IV.2.2.2. La simulation Monte Carlo

Dans cette partie, nous étudions l'effet de différentes valeurs des paramètres physiques, telles que les interactions de couplage d'échange, la température, le champ cristallin et les champs magnétiques externes sur les aimantations totales et les susceptibilités magnétiques des systèmes étudiés. Pour cela, nous effectuons des simulations de Monte Carlo sous algorithme Metropolis sur la base de l'Hamiltonien donné à l'Eq. (IV.2). Pour chaque configuration Monte Carlo, un nombre de 10^5 pas Monte Carlo est parcouru. A l'équilibre, nous ignorons les 10^4 premières configurations générées. Des tentatives de flip des spins sont effectuées sur tous les sites du système sont visités. Les flips sont acceptés ou rejetés selon la probabilité des statistiques de Boltzmann. Dans tout ce qui suit, et pour plus de simplicité de calcul, nous utiliserons les paramètres physiques réduits suivants : $R_1 = J_2 / J_1$, $R_2 = J_3 / J_1$, $d = \Delta / J_1$ et $h = H / J_1$.

Pour étudier l'influence de la variation de la température sur l'aimantation totale et la susceptibilité, nous avons tracé sur la Fig. IV.8 les résultats obtenus pour les valeurs fixes réduites des couplages d'interaction d'échange et $R_1 = 0.87$, $R_2 = 0.75$ et du champ cristallin $d = 0.62$, en l'absence de champs magnétiques externes $H = 0$. Ces valeurs sont sélectionnées afin de différencier différents paramètres physiques. Il ressort de cette figure que le système subit

Chapitre IV Propriétés magnétiques des pérovskites multiples $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$, $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

une transition de second ordre. Cette transition se produit à la température de transition $T_{tr} = 100$ K. Cette valeur est inférieure à celle du composé similaire $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$ qui correspond à $T_{tr} = 150$ K [227].

Pour examiner l'effet du champ cristallin réduit sur l'aimantation totale, nous avons rapporté cet effet sur la figure IV.9, pour différentes valeurs de température : $T = 1, 10$ et 20 K en l'absence du champ magnétique externe réduit $h = 0$. Il en résulte à partir de cette figure que l'effet de la température est négligeable pour les valeurs négatives du champ cristallin d . Par contre, pour les valeurs positives de d , l'augmentation de la température croissante favorise la phase désordonnée.

Pour explorer l'effet de la variation du champ cristallin réduit d pour différentes valeurs du couplage d'interaction d'échange, nous montrons sur la figure IV.10 les résultats obtenus pour $T = 1$, les valeurs réduites du couplage d'échange $R_2 = 0.75$, et pour différentes valeurs de $R_1 = 0.5$ et 0.87 . Le fait de diminuer les couplages d'interaction d'échange en augmentant le champ cristallin est de retarder la saturation des aimantations.

Afin d'étudier l'effet du champ magnétique externe réduit h sur l'aimantation totale, nous présentons sur la figure IV.11 les résultats obtenus pour différentes valeurs de la température $T = 1, \dots, 60$ K, en l'absence du champ cristallin réduit $d = 0$ pour les valeurs fixes des couplages d'interaction d'échange réduit : $R_1 = 0.87$ et $R_2 = 0.75$. Sur cette figure, les cycles d'hystérésis présentent un comportement typique en fonction de la température. Nous observons pour les basses températures, un champ coercitif élevé et un décalage des cycles d'hystérésis par rapport à l'axe $h=0$. En augmentant la température, le champ coercitif et le décalage dû au biais d'échange diminuent jusqu'à ce que la température de transition soit atteinte, ce phénomène a été expliqué dans les réf. [231-233]. On constate que la surface des cycles et le champ magnétique coercitif réduit correspondant h_c diminuent lors de l'augmentation de la température. La valeur maximale des aimantations à saturation est atteinte rapidement pour la basse température ($T = 1$ K). De plus, les valeurs de l'aimantation rémanentes correspondantes diminuent lorsque la température augmente. En relation avec cette constatation, nous représentons sur la figure IV.12 la variation des aimantations rémanentes réduites en fonction de la température. Ceci est en bon accord avec les résultats présentés sur la figure IV.11.

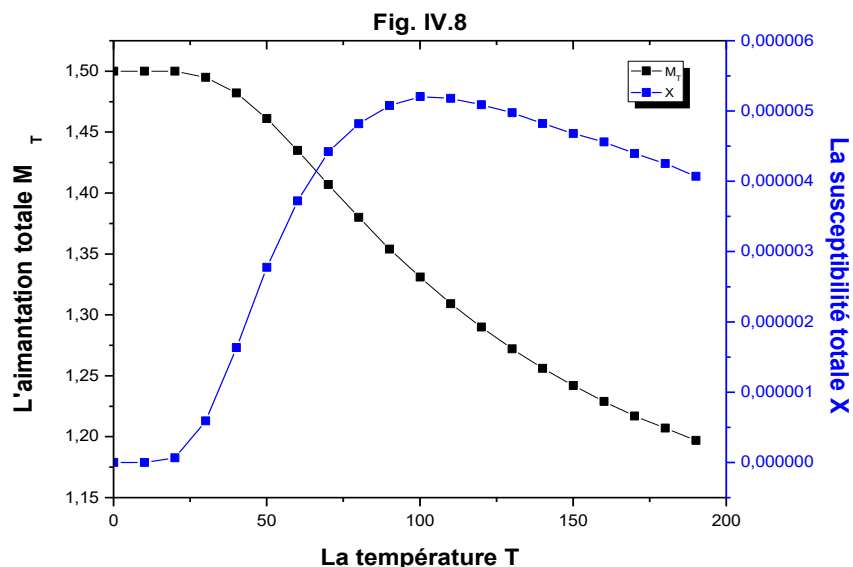


Figure IV.8 : L'aimantation totale et la susceptibilité totale en fonction de la température pour les valeurs fixes du couplage réduit et du champ cristallin $R_1 = 0.87$, $R_2 = 0.75$ et $d = 0.62$, respectivement, en l'absence du champ magnétique externe $h = 0$.

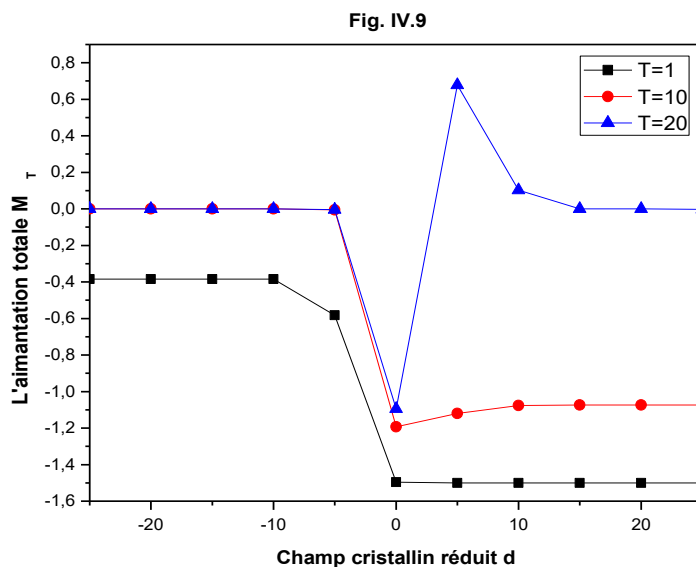


Figure IV.9 : L'aimantation totale par rapport au champ cristallin réduit en l'absence du champ magnétique externe $h = 0$, pour les valeurs réduites du couplage d'échange $R_1 = 0.82$ et $R_2 = 0.75$, et pour différentes valeurs de $T = 1, 10$ et 20 .

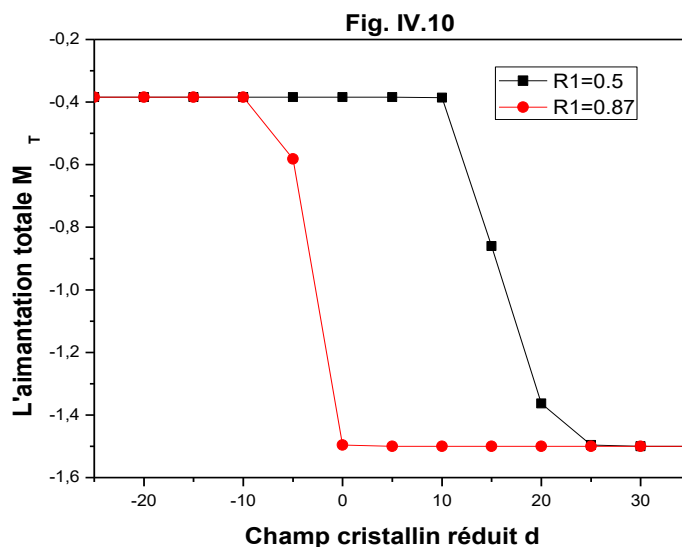


Figure IV.10 : Magnétisation totale vs champ cristallin réduit pour $T = 1$, les valeurs réduites du couplage d'échange $R2 = 0.75$ et pour différentes valeurs de $R1 = 0.5$ et 0.87 .

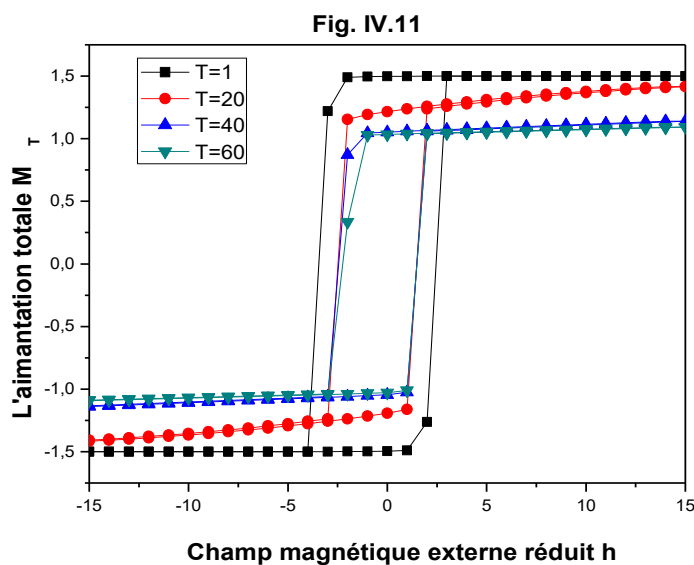


Figure IV.11: L'aimantation totale vs le champ magnétique externe réduit en l'absence du champ cristallin réduit $d = 0$, pour les valeurs réduites du couplage d'échange $R1 = 0.87$, $R2 = 0.75$ et pour différentes valeurs de $T = 1, 20, 40, 60$.

0.75 et pour différentes valeurs de $T = 1, \dots, 60$.

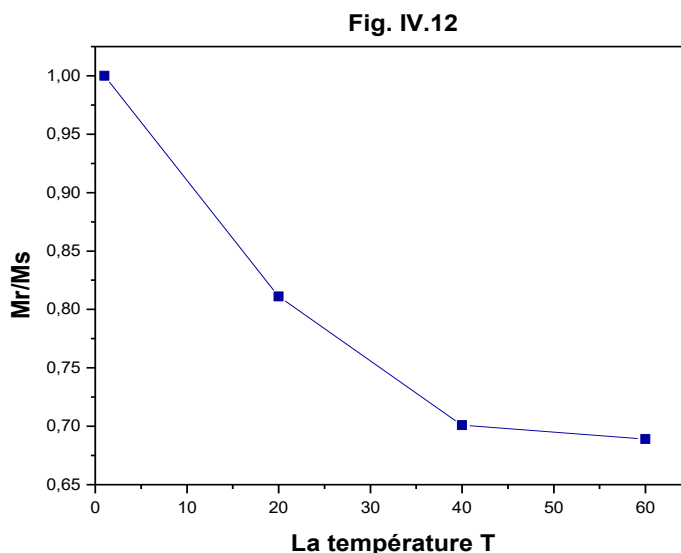


Figure IV.12 : L'aimantation réduite en fonction de la température en l'absence du champ cristallin réduit $d = 0$, pour les valeurs réduites des couplages d'échange $R_1 = R_2 = 1$ et pour différentes valeurs de $T = 1, \dots, 60$.

IV.2.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés magnétiques de la pérovskite triple $\text{LaSr}_2\text{Cr}_3\text{O}_9$ dans la méthode de Monte Carlo. Dans un premier temps, nous avons présenté les diagrammes de phase de l'état fondamental dans différents plans : (H, D), (H, J1), (H, J2), (H, J3) et (D, J1). Parmi toutes les configurations possibles, seules 2 se sont avérées stables dans tous ces plans, à savoir : $\pm 3/2$. Nous avons ensuite analysé le comportement thermique des aimantations totales et des susceptibilités du système étudié. La température de transition pour les valeurs fixes des paramètres physiques est d'environ $T_{tr} = 100$ K, inférieure à celle du composé similaire $\text{LaSr}_2\text{Cr}_2\text{SbO}_9$ qui est $T_{tr} = 150$ K [227]. De plus, les cycles d'hystérésis ont été étudiés et discutés. On constate que la surface des boucles et le champ magnétique coercitif réduit correspondant h_c diminuent lors de l'augmentation des valeurs de température. La valeur maximale des aimantations à saturation est atteinte rapidement pour une valeur de température basse ($T = 1$ K). À basse température, un champ coercitif élevé et un décalage des cycles d'hystérésis suite au biais d'échange ont été observés. En augmentant la température, le champ coercitif et l'effet du biais d'échange diminuent jusqu'à ce que la température de transition soit

atteinte. En outre, les aimantations rémanentes réduites diminuent lorsque la température augmente.

IV.3. Les propriétés électroniques et magnétiques de la pérovskite quadruple CaCu₃Ti₄O₁₂ (Article en préparation)

Dans cette contribution, nous avons utilisé la méthode Monte Carlo pour examiner en détail l'effet des différents paramètres physiques sur les propriétés magnétiques et hystériques de la pérovskite quadruple CaCu₃Ti₄O₁₂. Nous avons discuté en particulier la dépendance de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température. Puis nous avons déterminé la température critique du système. Nous avons aussi concentré notre attention sur les propriétés électroniques du système par la méthode ab-initio en utilisant Quantum Espresso. Un certain nombre de comportements caractéristiques sont en cours d'étude.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La relation entre la recherche et le développement est éminemment étroite, comme l'a cité le philosophe français Pierre Joliot « la recherche comporte et comportera toujours une part importante d'activité créatrice ». Ce travail visait à contribuer à ce qui est important dans la recherche scientifique, les applications magnétiques des pérovskites.

Actuellement, les matériaux magnétiques, omniprésents et indispensables dans notre vie quotidienne, ont une grande capacité à guider le flux magnétique et à stocker les informations. Comme le monde tend vers les systèmes infiniment petits, il est nécessaire de comprendre la structure et le comportement des matériaux magnétiques pour pouvoir les optimiser et les fabriquer. Intéressés par ce domaine de recherche pertinent, nous avons consacré ce mémoire de thèse à l'étude des propriétés magnétiques des pérovskites par la méthode Monte Carlo. Pour ce fait, nous avons présenté dans ce mémoire les connaissances acquises, à savoir les modèles théoriques ainsi que les méthodes de calculs telle que : les simulations Monte Carlo. Cette méthode s'avère cruciale dans la détermination des propriétés critiques des systèmes considérés. Egalement, les travaux réalisés pendant la période de la thèse ont été analysés et discutés en détail.

Dans ce manuscrit, qui comporte quatre chapitres en plus d'une introduction générale, nous avons enquêté sur les propriétés magnétiques des matériaux pérovskites qui sont hautement sollicités dans différentes applications telles que la spintronique, l'industrie et le stockage des informations. Dans un premier lieu, des généralités sur la famille des pérovskites et leur intérêt dans le domaine de la nanotechnologie ont été présentées. Les différentes propriétés des pérovskites, particulièrement les propriétés magnétiques, ont été discutées.

Nous avons ensuite décrit les différents modèles de spin à savoir le modèle d'Ising auquel nous avons eu recours pour écrire les Hamiltoniens des systèmes étudiés. En outre, les méthodes des simulations numériques telles que les simulations Monte Carlo, objet de notre étude, ont été présentées. Les fondamentaux concernant la simulation de Monte Carlo ont été exposés, allant des principes de la simulation aux mesures des grandeurs thermodynamiques à l'équilibre en passant par la mise en œuvre de l'algorithme de Metropolis.

Nous avons consacré le troisième chapitre à nos travaux de recherche et nos récents résultats obtenus dans le domaine. Plus précisément, vu l'intérêt des pérovskites étudiés dans le domaine de la nanotechnologie, ce volet présente les résultats de nos études théoriques par la méthode Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis, dans le cadre du modèle d'Ising, des différentes propriétés magnétiques, hystériques et des diagrammes de phases de ces composés. Il en ressort que différentes régions de stabilité magnétique des pérovskites ont été identifiées sur les diagrammes de phases en l'absence de la température, du champ magnétique externe et pour des valeurs prédéfinis des paramètres physiques (couplage d'échange et champ cristallin). En étudiant la dépendance thermique de l'aimantation des systèmes présentés, des transitions du second ordre ont été observées. Différentes valeurs des couplages d'interaction d'échange, du champ cristallin, de la température et du champ magnétiques externe ont été envisagées afin d'étudier le comportement des systèmes étudiés. Il est à noter que les courbes des aimantations et des susceptibilités magnétiques dépendent des paramètres cités, ci-dessus. De plus en étudiant l'effet de la variation du champ cristallin, nous avons remarqué que le pic des susceptibilités augmente et la valeur de la température de transition diminue pour les valeurs négatives du champ cristallin. Nous avons identifié la température de transition pour les pérovskites auscultées. D'autre part, nous avons trouvé que nos résultats sont qualitativement en accord avec d'autres travaux. Finalement, en explorant les cycles d'hystérésis, pour des valeurs spécifiques des paramètres physiques, nous avons constaté que lorsqu'on augmente les valeurs de la température non seulement la surface des cycles d'hystérésis diminue, mais le champ coercitif diminue également. Il a été constaté que pour les valeurs positives du couplage d'échange, la surface des cycles d'hystérésis reste presque constante et que pour les valeurs négatives du couplage d'échange, on observe un comportement présentant des marches et des boucles. Ces comportements ne se rencontrent que pour les valeurs négatives du champ cristallin et du couplage d'interaction d'échange correspondant aux états intermédiaires et antiferromagnétiques, respectivement. Lorsqu'on diminue les valeurs du couplage d'interaction d'échange, la saturation totale de l'aimantation est retardée, mais atteinte rapidement pour les grandes et positives valeurs du couplage d'interaction d'échange. De plus, nous avons conclu depuis les cycles hystérésis que les composés à base de Fer (BiFeO_3 et CeFeO_3) sont des matériaux durs, alors que la pérovskite CeCrO_3 est un matériau doux qui peut être prometteur pour les applications spintroniques.

Plusieurs problèmes de la spintronique et du magnétisme ne sont pas encore résolus, et plusieurs questions n'ont pas encore de réponses, ce qui implique le besoin de faire plus de recherche dans ces domaines. Ce que je retire de ces années de recherche, c'est l'envie de continuer à creuser ces questions et de chercher les bonnes réponses. Pour cela, des calculs ab-initio sont considérables afin d'étudier les caractéristiques de nouveaux nanomatériaux. De plus, nous envisageons d'essayer de nouvelles méthodes et codes de calculs, tel que Quantum Espresso, pour étudier les propriétés magnétiques, optiques et électriques de la famille des pérovskites qui sont un élément majeur pour l'industrie et la commercialisation de la nanotechnologie. Pour raffiner notre recherche, nous comptons nous orienter vers l'expérimental pour valider les résultats obtenus.

Annexe

Annexe : Méthode ab-initio, code Quantum Espresso

V. L'approche ab-initio

Depuis le début de la mécanique quantique, la description d'un système quantique de corps en interaction a conduit à des recherches extrêmement importantes, afin de décrire correctement la structure électronique d'un solide. Le terme ab-initio a été utilisé pour la première fois en chimie quantique par Robert Parr et ses collègues dans une étude semi-empirique sur les états excités du benzène [234, 235]. Cependant, la base utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger n'est pas complète et ne couvre pas l'espace de Hilbert associé aux processus d'ionisation et de diffusion. La méthode ab-initio et la méthode d'interaction de configuration permettent le traitement de l'équation de Schrödinger comme une simple équation aux valeurs propres de l'Hamiltonien électronique moléculaire, avec un ensemble discret de solutions. Les méthodes de structure électronique ab-initio ont l'avantage de pouvoir converger vers la solution exacte lorsque toutes les approximations sont suffisamment petites et que l'ensemble fini de fonctions de base tend vers la limite d'un ensemble complet. Dans ce cas, l'interaction de configuration, dans laquelle toutes les configurations possibles sont incluses, tend à la solution non relativiste exacte de l'équation électronique de Schrödinger. Cependant, la convergence n'est généralement pas monotone et parfois, le calcul le plus petit donne le meilleur résultat pour certaines propriétés. Les classes les plus célèbres des méthodes de structure électronique ab-initio sont les suivantes : l'approximation de la théorie de Born-Oppenheimer, Hartree, Hartree – Fock et l'approximation de la théorie fonctionnelle de la densité.

V.1. L'équation de Schrödinger

Considérant un système quantique composé de N noyaux et de n interactions électroniques, la fonction d'onde qui décrit l'état d'équilibre du système est régi par l'équation de Schrödinger. Cette équation est indépendante du temps :

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i) = E\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i) \quad (\text{V.1})$$

\mathcal{H} est l'opérateur Hamiltonien du système $\{n \text{ électrons} + N \text{ noyaux}\}$, les variables \mathbf{r}_i et \mathbf{R}_i décrivent respectivement les positions des électrons et des noyaux et E représente l'énergie de l'état fondamental. Pour simplifier la résolution de l'équation (II.1), des approximations ont été utilisées à cette fin. Celles-ci incluent l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree Fock.

V.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

La masse des noyaux étant beaucoup plus importante comparée à celle des électrons ($m_n / m_e = 1836$), ces derniers se déplacent très rapidement par rapport aux noyaux. Par conséquent, les noyaux peuvent être considérés comme fixes et ponctuels et créeront un potentiel dans lequel les électrons sont en mouvement. Ainsi, les équations liées aux électrons sont résolues en prenant en considération les positions des noyaux sont fixées. C'est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [236]. Bien que l'énergie cinétique des noyaux soit égale à zéro et que l'énergie de l'interaction noyau-noyau soit constante (elle peut être égale à zéro en choisissant convenablement une origine [237]), la fonction d'onde décrivant l'état fondamental du système peut être simplifiée comme suit :

$$\mathcal{H}\psi(\{r_i, R_i\}) = \chi(R)\phi(\{r, R\}) \quad (\text{V.2})$$

Où $\chi(R)$ et $\phi(\{r, R\})$ désignent respectivement la fonction d'onde des noyaux et la fonction d'onde des électrons, en tenant compte du fait que les noyaux sont fixés dans les positions $\{R_i\}$.

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer a permis de réduire le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger du système $\{n \text{ électrons} + N \text{ noyaux}\}$ à celui du comportement des électrons puisque les degrés de liberté des électrons et des noyaux sont découplés. Mais malgré cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger reste très compliquée car elle n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Cette difficulté nous conduit à essayer d'autres approximations supplémentaires.

V.3. L'approximation de Hartree

Dans l'approche de Hartree [238], les électrons considérés comme libres et indépendants se déplacent dans un champ effectif moyen. Ce champ est créé par les autres électrons. Hartree a été le premier à proposer une méthode dans laquelle la fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'onde mono-électroniques. Il est exprimé sous la forme suivante :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi(r_1) \phi(r_2) \dots \phi(r_n) \quad (\text{V.3})$$

Chaque fonction d'onde à une seule particule est une solution de l'équation mono-électronique de Schrödinger :

$$\left[\frac{-\nabla_i^2}{2} + V_{\text{ext}} + \Omega_i \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{V.4})$$

Où ϵ_i est le niveau électronique correspondant à $\phi_i(r)$. Le V_{ext} est le potentiel dû aux noyaux et Ω_i est l'énergie potentielle d'un électron, qui décrit l'interaction de Coulomb de celui-ci avec le reste des électrons. Cela dépend de son propre mouvement en plus des mouvements d'autres électrons.

V.4. L'approximation de Hartree-Fock

Dans l'approximation de Hartree, le système électronique n'est pas bien décrit. En effet, Fock [239] a montré en 1930 que cette fonction d'onde de Hartree (II.13) ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas anti-symétrique en ce qui concerne l'échange de deux électrons. Il a corrigé ce défaut en remplaçant la fonction d'onde $\phi_i(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater antisymétrique par rapport à l'échange et contenant une combinaison linéaire des fonctions d'onde mono-électroniques. Ainsi, un terme d'échange supplémentaire a été ajouté à l'équation de Hartree :

$$\left[\frac{-\nabla_i^2}{2} + V_{ext} + \Omega_i\right]\phi_i(r) + V_{exch}\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (V.5)$$

Lorsque le terme d'échange non local est exprimé par :

$$V_{exch}\phi_i(r) = -\sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\phi_j^*(r')\phi_i^*(r')}{|r-r'|} \phi_j(r) \quad (V.6)$$

La différence entre l'approximation de Hartree et celle de Hartree-Fock est due à la présence du troisième terme qui exprime le potentiel d'échange prenant en compte l'anti-symétrie de la fonction d'onde. Cette correction rend le Hartree-Fock beaucoup plus difficile à résoudre. Pour résoudre l'équation de Schrodinger, on utilise l'approche de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

V.5. La Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité est la méthode établie pour les calculs Ab initio des propriétés des matériaux, basée sur l'estimation de la densité électronique en résolvant les équations de Schrödinger pour des problèmes à plusieurs corps en mécanique quantique [240-242]. La DFT est une méthode basée sur la densité électronique. L'objectif de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est de déterminer les différentes propriétés de l'état fondamental d'un système quantique en utilisant sa densité électronique ρ qui ne dépend que de trois variables. Dans un problème quantique à plusieurs corps, N noyaux interagissent avec n électrons. L'Hamiltonien total du système comprend l'énergie cinétique des électrons et des

noyaux ainsi que l'interaction de Coulomb entre électrons-électrons, noyaux-électrons et noyaux-noyaux [243]. Etant un problème complexe en mécanique quantique, l'étude des particules à plusieurs corps, nécessite certaines simplifications pour résoudre le problème. La masse du noyau est beaucoup plus grande que la masse de l'électron. Par conséquent, les noyaux sont considérés comme statiques d'après l'approximation de Born-Oppenheimer [244]. Par conséquent, le problème à plusieurs corps se réduit à n électrons en interaction, qui sont au potentiel des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer conduit à la simplification de l'Hamiltonien des nombreuses particules corporelles de la mécanique quantique [245]. Alors que, dans les méthodes de Hartree-Fock, l'énergie du système est exprimée en fonction de la fonction d'onde en fonction de $3N$ variables. Il est basé sur les théorèmes de Hohenberg et de Kohn démontrés en 1964 [240]. Cette théorie a été conçue à l'origine pour traiter des problèmes d'état solide. Sa popularité dépend de différentes raisons. Premièrement, une grande partie de la corrélation électronique est incluse dans le formalisme de la DFT. Ensuite, il est applicable à tous les types de systèmes, qu'ils soient métalliques, ioniques ou covalents. Enfin, cette méthode nécessite moins de ressources informatiques que les méthodes Hartree, ce qui permet et facilite l'étude des systèmes de grande taille.

A. *La formulation de Kohn-Sham*

La formulation Kohn-Sham remplace le système en interaction par un système auxiliaire sans interaction dont la densité en nombre de particules est identique à celle du système en interaction [246]. Kohn et Sham ont réussi, grâce à cette approche, à transférer tout ce qui n'est pas connu mathématiquement en un petit terme, ce qui limitera l'erreur commise à une petite contribution à l'énergie totale du système. Pour que cette méthode ainsi que les équations de Kohn et Sham soient utilisables et praticables, on est obligé de passer par d'autres approximations telles que LDA et GGA.

B. *Approximation de densité locale Local (LDA)*

Cette approximation de densité locale est l'approximation la plus simple pour déterminer la densité de la corrélation d'échange. Elle considère le système électronique comme un système de gaz uniforme et homogène [247]. Dans cette approximation, le potentiel de corrélation d'échange est considéré comme une quantité locale définie en un point r dont la dépendance des variations de la densité autour du même point r est faible. En d'autres termes, la densité électronique varie légèrement à l'intérieur du système. Toutes les nouvelles fonctionnelles d'échange-corrélation reposent sur cette approximation. L'approximation LDA reste une

approche efficace qui a rencontré un succès énorme dans des applications numériques, ce qui justifie le fait qu'elle est toujours appliquée aux molécules et aux atomes. Il est prouvé que cette fonction ne peut pas étudier tous les systèmes dont la densité électronique est très variable avec la position r . Ainsi, nous utilisons une autre approximation.

C. *Approximation de gradients généralisée (GGA)*

L'énergie d'échange, dont l'effet est le plus dominant dans le terme d'échange de corrélation, est en réalité sous-estimée dans la plupart des cas. Elle constitue à côté de l'énergie de corrélation, souvent surestimée, la principale source d'erreur dans l'approche LDA. Afin de surmonter ce problème, il était nécessaire d'apporter des corrections et des améliorations à la LDA fonctionnelle décrite ci-dessus. Pour cela, l'approximation généralisée du gradient GGA a été adoptée pour corriger l'expression de l'énergie de corrélation d'échange, dans le formalisme de l'approximation LDA, par une expression dépendant du gradient de la densité électronique, qui décrira mieux les propriétés souhaitées [246]. L'idée importante de l'approximation GGA (approximation de gradient généralisée) est que plusieurs systèmes sont souvent très différents d'un gaz d'électrons uniforme. De manière générale, on peut dire que les systèmes réels (systèmes atomiques ou moléculaires) ne sont pas homogènes. Dans cet ordre, le formalisme de correction décrivant la corrélation d'échange fonctionnel a été amélioré. La méthode GGA est une méthode non locale qui dépend non seulement de la densité électronique, mais également du gradient de la densité électronique. L'utilisation massive de la DFT est due au type de GGA. En effet, le GGA ne pourrait pas gérer correctement les systèmes avec les interactions de Van Der Waals qui sont liées aux corrélations à longue portée.

D. *L'approximation (LDA/GGA) + U*

Les performances des approximations LDA et GGA restent limitées. Malheureusement, il n'existe aucune solution miraculeuse pouvant apporter une amélioration systématique dans le traitement des termes de l'échange et la corrélation. Le problème est excessif, en particulier dans les composés où les électrons sont très localisés, tels que les oxydes de métaux de transition (éléments 3d) ou les éléments de terres rares (éléments 4f). Bien que ces composés soient en pratique des isolants, la LDA prédit un comportement métallique. Pour résoudre ce problème, plusieurs solutions ont été développées parmi lesquelles la DFT + U. Le concept de base de cette méthode consiste à ajouter un terme de type Hubbard " U " [247] correctif à la fonction LDA (ou GGA) afin de faire des corrections sur les erreurs de la DFT. Le terme " U " s'applique

dans le cas d'orbitales localisées de type d ou f, permettant l'ouverture des lacunes des composés dont les électrons sont fortement corrélés.

V.6. Quantum Espresso

Quantum ESPRESSO (opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization), est une suite intégrée de codes informatiques Open Source pour les calculs de la structure électronique et la modélisation de matériaux à l'échelle nanométrique. Il est basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), les ondes planes et les pseudopotentiels. Les objectifs principaux de Quantum ESPRESSO (QE) sont l'innovation dans les méthodes théoriques et les algorithmes numériques ainsi que l'efficacité sur les architectures informatiques modernes.

Quantum ESPRESSO a évolué pour devenir une distribution de codes indépendants et interopérables dans l'esprit d'un projet open source. La distribution de Quantum ESPRESSO consiste en un ensemble de composants de base « historiques », en un ensemble de plug-ins permettant d'exécuter des tâches plus avancées, ainsi qu'un certain nombre de packages tiers conçus pour être interopérables avec les composants de base. Les chercheurs actifs dans le domaine des calculs de structures électroniques sont encouragés à participer au projet en fournissant leurs propres codes ou en intégrant leurs propres idées aux codes existants.

Quantum ESPRESSO est une initiative ouverte, en collaboration avec de nombreux groupes du monde entier, coordonnée par la fondation Quantum ESPRESSO. Parmi les membres actuels de ce dernier figurent la SISSA (Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati), le Centre international de physique théorique Abdus Salam, le Centre national de superinformatique CINECA, l'École polytechnique fédérale de Lausanne, l'Université du Nord du Texas, l'Université d'Oxford. Des cours sur la théorie moderne des structures électroniques, ainsi que des tutoriels pratiques sur les codes Quantum ESPRESSO, sont régulièrement proposés en collaboration avec le CIPT.

Quantum ESPRESSO fonctionne sur presque toutes les architectures actuelles imaginables, des grandes machines (IBM SP et BlueGene, Cray XT, Altix, Nec SX) aux stations de travail (HP, IBM, SUN, Intel, AMD) et aux PC uniques sous Linux, Windows, Mac OS -X, y compris les clusters de processeurs Intel ou AMD 32 bits ou 64 bits dotés de différentes connectivités (ethernet gigabit, myrinet, infiniband...). Quantum espresso exploite pleinement les

bibliothèques mathématiques telles que MKL pour les processeurs Intel, ACML pour les processeurs AMD, ESSL pour les machines IBM.

Que peut faire Quantum ESPRESSO ?

Quantum ESPRESSO est un logiciel de simulation open source permettant de réaliser :

- ❖ Calculs de l'état fondamental ;
- ❖ Optimisation structurelle, dynamique moléculaire, surfaces d'énergie potentielles ;
- ❖ Électrochimie et conditions particulières ;
- ❖ Propriétés de réponse (théorie de la perturbation de la densité-fonctionnelle) ;
- ❖ Propriétés spectroscopiques ;
- ❖ Transport de Quantum ;

Références

Références

- [1] J. M. D. Coey. Magnetism in future. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226:2107-2112, (2001).
- [2] H. B. Lal, R. D. Dwivedi, K. Gaur, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron*, 1, 204-208, (1990).
- [3] Rose, *Ann. Phys.*: **48**, (1839) 558.
- [4] H. M. Widatallah, T. M. Al-Shahumi, Z. Klencsar, M. Pekala, A. M. Gismelseed, I. A. Al-Omari, A. D. Al-Rawas, D. Seifu, *J. Acta Mater.*, 61, 4461-4473, (2013).
- [5] P. S. Devi, *J. Mater. Chem.* 3(4), 373-379, (1993).
- [6] H. M. Widatallah, S. H. Al-Harhi, C. Johnson, Z. Klencsar, A. M. Gismelseed, E. A. Moore, A. D. Al-Rawas, C. I. Wynter and D. E. Brown, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 265403, (2011).
- [7] A. Duran, A. M. Arevalo-Lopez, E. Castillo-Martinez, M. Garci-Guaderrama, E. Moran, M. P. Cruz, F. Fernandez, M. A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, 183, 18631871, (2010).
- [8] M. Siemons, A. Leifert, and U. Simon, *Adv. Funct. Mater.* , 17, 21892197, (2007).
- [9] E. M. Purcell et D. J. Morin, *Electricity and Magnetism*, Cambridge University Press, 2013.
- [10] S. M. Walker, *Magnetism*, Lerner Publications, 2005.
- [11] D. Givord, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [12] H. Brune, H. Ernst, A Grunwald, W Grunwald, W. Hofmann et H. Krug, *Nanotechnology: assessment and perspectives*, Springer Science Business Media, 2006.
- [13] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. vonMolnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchel-kanova, D. M. Treger. *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. Science* **294** (2001) 1488.
- [14] W. E. Pickett, J. S. Moodera. Half metallic magnets. *Phys. Today* **54** (2001) 39.

- [15] Chen H. N., Yang S. H. Carbon-based perovskite solar cells without whole transport materials: the front-runner to the market? *Adv Mater*; **29** (2017) 1603994.
- [16] G. Yang, H. W. Lei, H. Tao, X. L. Zheng, J. J. Ma, Q. Liu, et al. Reducing hysteresis and enhancing performance of perovskite solar cells using low-temperature processed Y-Doped SnO₂ nanosheets as electron selective layers. *Small*; **13** (2017) 1601769.
- [17] Fiebig, M. (2005). "Revival of the magnetoelectric effect". *Journal of Physics D: Applied Physics*. **38** (8): R123. Bibcode: (2005) JPhD...38R.123F. doi:10.1088/0022-3727/38/8/R01.
- [18] J. F. Scott. Data storage: Multiferroic memories. *Nature Materials* **6** (2007) 256.
- [19] Y. H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature Materials* **7** (2008) 478.
- [20] S. Sidi Ahmed, M. Boujnah, L. Bahmad, A. Benyoussef, A. El Kenz. Magnetic and electronic properties of double perovskite Lu₂MnCoO₆: Ab-initio calculations and Monte Carlo simulation, *Chemical Physics Letters* **685** (2017) 191–197.
- [21] Wenk, Hans-Rudolf, Bulakh, Andrei. *Minerals: Their Constitution and Origin*. New York, NY: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-52958-7 (2004).
- [22] Y. Tokura, N. Nagaosa, *Science* **288** (2000) 462.
- [23] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature (London)* **395** (1998) 677.
- [24] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, et al., *Phys. Rev. B* **68** (2003) 144431.
- [25] A. A. Aligia, P. Petrone, J. O. Sofo, B. Alascio, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 092414.
- [26] A. Poddar, S. Das, *Phys. B (Amsterdam)* **344** (2004) 325.
- [27] R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Materials* **6**, 21 (2007).
- [28] T. K. Mandal, C. Felser, M. Greenblatt, J. Kübler, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134431.
- [29] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** (1976) 751.

- [30] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **53** (1997) 32.
- [31] D. Y. Jung, P. Gravereau, G. Demazeau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30** (1993) 1025.
- [32] I. Qasim, B. J. Kennedy, M. Avdeev, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 3127.
- [33] J. Arvanitidis, K. Papagelis, S. Margadonna, K. Prassides, A.N. Fitch, *Nature* **425** (2003) 599.
- [34] J. A. Alonso, et al., *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3871.
- [35] M. Takano, et al., *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 923.
- [36] J. Cheng, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** (2015) 1670.
- [37] J. P. Attfield, *Solid State Sci.* **8** (2006) 861.
- [38] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous medium* (Fizmatgiz, Moscow 1959).
- [39] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **11**, 708 (1960).
- [40] H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317 (1994).
- [41] N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* **309**, 391 (2005).
- [42] S. W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Materials* **6**, 13 (2007).
- [43] D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
- [44] A. S. Edelstein et R. C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, CRC Press, (1998).
- [45] W. J. Merz, *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949).
- [46] W. J. Merz, *Phys. Rev.* **91**, 513 (1953).
- [47] R. E. Cohen, *Nature* **358**, 136 (1992).
- [48] N. A. Hill, *Journal of Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [49] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).

- [50] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin films heterostructures, *Science* **299** (2003) 1719–1722.
- [51] J. F. Scott and R. Blinc, *J. Phys. Cond. Matt.* **23**, 113202 (2011).
- [52] Gary Hodes. Perovskite-based solar cells. *Science*, **342** (6156):317-318, (2013).
- [53] Guangda Niu, Xudong Guo, and Liduo Wang. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (17):8970-8980, (2015).
- [54] L. Bubnovskaya, A. Belous, A. Solopan, A. Podoltsev, I. Kondratenko, A. Kovelskaya, T. Sergienko, and S. Osinsky. Nanohyperthermia of malignant tumors. II. in vivo tumor heating with manganese perovskite nanoparticles. *Experimental oncology*, **34** (4):336-339, (2012).
- [55] Zahid Ali, Iftikhar Ahmad, Banaras Khan, and Imad Khan. Robust half-metallicity and magnetic properties of cubic perovskite CaFeO₃. *Chinese Physics Letters*, **30**(4):047504, (2013).
- [56] Ying-Ni Duan, Xiao-Xi Fan, Abdugheni Kutluk, Xiu-Juan Du, and Yu-Ling Song. Effects of the vacancy and doping on the half-metallicity in La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **384**:229-234, (2015).
- [57] Zhong Wei, Au Chak-Tong, and Du You-Wei. Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides. *Chinese Physics B*, **22** (5):057501, (2013).
- [58] Manh-Huong Phan and Seong-Cho Yu. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**(2):325-340, (2007).
- [59] M. Saba, C. Ciuti, J. Bloch, V. Thierry-Mieg, R. André, L. S. Dang, S. Kundermann, A. Mura, G. Bongiovanni, J. Staehli, *Nature*. **414**, 731-735 (2001).
- [60] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. *Appl. Phys. Lett.*, **65**(6):676–8, (1994).

- [61] Koutselas, P. Bampoulis, E. Maratou, T. Evagelinou, G. Pagona, and G. C. Papavassiliou. Some unconventional organic-inorganic hybrid low-dimensional semiconductors and related light-emitting devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17): 8475–8483, (2011).
- [62] D.B. Mitzi, K. Chondroudis, C.R. Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* 45, 29-45 (2001).
- [63] A. Navrotsky. "Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures". *Chem. Mater.* **10** (10) (1998): 2787.
- [64] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* 93, 1205 (1993).
- [65] Tomioka, Yasuhide, et al., "Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ", *Physical Review B* 61.1 (2000): 422.
- [66] Yan Zhang, et al. "Structural, electronic and magnetic properties of the double perovskite $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ ", *Physica B: Condensed Matter* **407**, Issue 13, 1 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.007>.
- [67] Shimakawa, Yuichi, Masaki Azuma, and Noriya Ichakawa, "Multiferroic compounds with double-perovskite structures." *Materials* **4** (2011): 153-168.
- [68] Ray, Rajyavardhan, et al. "Effects of octahedral tilting on the electronic structure and optical properties of double perovskites A_2ScSbO_6 (A=Sr, Ca) preprint arXiv: 1310.4853 (2013).
- [69] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 11159.
- [70] G. A. Prinz, Magnetoelectronics, *Science*. **282**:1660 (1998). DOI: 10.1126/science.282.5394.1660
- [71] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8889.
- [72] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2225.
- [73] H. Das, U. V. Waghmare, T. Saha-Dasgupta, D. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 186402.

- [74] H. Das, M. De. Raychaudhury, T. Saha-Dasgupta, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 201912.
- [75] J. F. Wang et al. Composition dependent magnetism in novel triple perovskite Sr₃MFeMoO₉ (M = Mn, Co, Ni), *Ceramics International* **40** (2014) 8753–8759. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.096>.
- [76] M. W. Lufaso, H. C. ZurLoye, Crystal structures and magnetic properties of mixed iridium-ruthenium triple perovskites Ba₃MRuIrO₉ (M=lanthanide,Y), *Inorg. Chem.* **44** (2005) 9143.
- [77] M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, P. Fournier, Stabilization and functional properties of La₃NiAlMnO₉ and La₃CoAlMnO₉ magnetoelectric triple perovskites, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 171908.
- [78] A. J. Hatt, N. A. Spaldin, Trilayer superlattices: A route to magnetoelectric multiferroics?, *Appl Phys. Lett.* **90** (2007) 242916.
- [79] Z. Li, L. Jiao, W. J. Ji, J. Xu, J. F. Wang, Z. B. Gu, J. Zhou, S. H. Yao, Y.B. Chen, S. T. Zhang, Triple perovskite Sr₃CrFeMoO₉ ultrathin films with ferromagnetism above room temperature, *Scr. Mater.* **69** (2013) 590.
- [80] L. Jiao, J. Xu, J. F. Wang, J. Zhou, Z. B. Gu, S. T. Zhang, Room temperature ferromagnetism in triple perovskite Sr₃CrFeMoO₉, *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* **10** (2013) (1007/s10854).
- [81] M. Marezio, P. D. Dernier, J. Chenavas, J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **6** (1973) 16–20.
- [82] T. Locherer, R. Dinnebier, R. K. Kremer, M. Greenblatt, M. Jansen, Synthesis and properties of a new quadruple perovskite: A-site ordered PbMn₃Mn₄O₁₂, *J. Solid State Chem.* **190** (2012) 277–284.
- [83] A. N. Vasil’ev, O. S. Volkova, New functional materials AC₃B₄O₁₂ (Review), *Low Temp. Phys.* **33** (2007) 895.
- [84] Y. Shimakawa, A-Site-Ordered Perovskites with Intriguing Physical Properties, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 8562-8570.

- [85] Z. Zeng, M. Greenblatt, J. E. Sunstrom IV, M. Croft, S. Khalid, Giant Magnetoresistance in CaCu₃Mn₄O₁₂-Based Oxides with Perovskite-Type Structure, *J. Solid State Chem.* **147** (1999) 185.
- [86] J. Sanchez-Benitez, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martinez, A. de Andres, M. T. Fernandez-Diaz, Preparation, Crystal and Magnetic Structure, and Magnetotransport Properties of the Double Perovskite CaCu_{2.5}Mn_{4.5}O₁₂, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2193-2200.
- [87] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases, *J. Solid State Chem.* **151** (2000) 323-325.
- [88] Krivovichev, Sergey (2008-01-01). "Minerals with antiperovskite structure: A review". *Zeitschrift Fur Kristallographie - Z KRISTALLOGR.* 223: 109–113. Bibcode: (2008) ZK....223..109K. doi:10.1524/zkri.2008.0008.
- [89] A. Bréhier, R. Parashkov, J. S. Lauret, and E. Deleporte. Strong exciton-photon coupling in a microcavity containing layered perovskite semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 89: 171110, (2006).
- [90] G. Lanty, J. S. Lauret, E. Deleporte, S. Bouchoule, and X. Lafosse. UV polaritonic emission from a perovskite-based microcavity. *Appl. Phys. Lett.*, 93(8), AUG 25 2008b. ISSN 0003-6951.
- [91] Y. Wei, J. S. Lauret, L. Galmiche, P. Audebert, and E. Deleporte. Strong exciton-photon coupling in microcavities containing new fluorophenethylamine based perovskite compounds. *Opt. Express*, 20(9):10399–10405, Apr 2012.
- [92] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, 2009.
- [93] C. R. Li, H. T. Deng, J. Wan, Y. Y. Zheng, and W. J. Dong. Photoconductive properties of organic-inorganic hybrid perovskite (C₆H₁₃NH₃)₂ (CH₃NH₃)_{m-1} PbmI_{3m+1}: TiO₂ nanocomposites device structure. *Materials Letters*, 64(24):2735 – 2737, 2010. ISSN 0167-577X.

- [94] Koutselas, P. Bampoulis, E. Maratou, T. Evagelinou, G. Pagona, and G. C. Papavassiliou. Some unconventional organic-inorganic hybrid low-dimensional semiconductors and related light-emitting devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17): 8475–8483, 2011.
- [95] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, A. Nakajima, W.A. Nevin. *Appl. Phys. Lett.* 61, 2184-2186, 1992.
- [96] G. Foëx, Constantes sélectionnées : Diamagnétisme et paramagnétisme, Union internationale de chimie pure et appliquée (No. 50212) (1957).
- [97] E. Grillot, Diamagnétisme des composés minéraux, *J. Chim. Phys.* **43** (1946) 169-183.
- [98] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics- 8th Edition*, John Wiley & Sons (2005) 680.
- [99] W. Low, *Paramagnetic resonance in solids*, New York: Academic Press (1996).
- [100] <https://i.redd.it/xoebllg20bu01.png>
- [101] Joel S. Miller, “Organic and Molecule Based Magnets”, *Materials Today*, Volume **17**, Issue 5, June 2014, Pages 224-235.
- [102] Pradeep Kumar, “Spectroscopic Studies of Iron-based Superconductors, Multi-ferroic Oxides and Double-perovskite: Phonons, Electronic and Spin Excitations”, thesis, Department Of Physics, Indian Institute Of Science, Bangalore – 560012 India, (2014).
- [103] Daniel Thomas O’Flynn, “Multiferroic properties of rare earth manganites”, Thesis submitted to the University of Warwick, (2010).
- [104] F. Jędrzejewski, *Modèles Aléatoires et Physique Probabiliste*, Springer, 2009.
- [105] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher et M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena : An Introduction to the Renormalization Group*, Oxford University Press, 1992.
- [106] T. Guénault, *Statistical Physics*, Springer, 2007.
- [107] J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 1996.
- [108] Blundell, J. Stephen and Katherine M. Blundell. *Concepts in thermal physics*. OUP Oxford, (2009).

- [109] J. S. Blundell et K. M. Blundell, Concepts in Thermal Physics, Oxford University Press, (2008).
- [110] S.F.A. Kettle. Physico-chimie inorganique. De Boeck Supérieur, (1999).
- [111] Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan. 9, 753-766 (1954).
- [112] G. Racah, Phys. Rev. 63, 367(1943). [4]H.A.O. Hill, P. Day, Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, (1968).
- [113] H.A.O. Hill, P. Day, Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, (1968).
- [114] J. H. Van Vleck, Phys. Review **41**, (1932), 208.
- [115] <https://chemistry.stackexchange.com/questions/42257/why-do-octahedral-metal-ligand-complexes-have-greater-splitting-than-tetrahedral>.
- [116] W. Nolting et A. Ramakanth, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 2009.
- [117] L. B Drissi, A. Benyoussef, E. H Saidi et M. Bousmina, J. Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 3001.
- [118] H. Kramers, L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un crystal paramagnétique, Physica I (1934) 182.
- [119] P. W. Anderson, Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. Phys. Rev. **79** (1950) 350.
- [120] P. Curie, Propriétés magnétiques des corps à diverses températures, No. 4. Gauthier-Villars et fils (1895).
- [121] L. Néel, Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques, Ann. Phys. 5 (1936) 232.
- [122] J. T. Chang, J. F. Dillon Jr., U. F. Gianola, Magneto-Optical Variable Memory Based Upon the Properties of a Transparent Ferrimagnetic Garnet at Its Compensation Temperature, J. of App.d Phys. (1965). <https://doi.org/10.1063/1.1714122>

- [123] D. Gubbins et E. H. Bervera, Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism, Springer (2007).
- [124] H. E. Landsberg, Advances in geophysics, Academic Press, (1965).
- [125] Gareth L. Nealon, Bertrand Donnio, Romain Greget, Jean-Paul Kappler, Emmanuel Terazzib and Jean-Louis Gallani, “Magnetism in gold nanoparticles”, Issue 17, Nanoscale, (2012).
- [126] H. P. Meyers and H. P. Myers. Introductory solid state physics. CRC press, 1997.
- [127] R. Thompson, Environmental magnetic, Springer (2012).
- [128] Richard Javier Caraballo Vivas, “Magnetism from intermetallics and perovskite oxides”, Intituto de Física at Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ Brazil at March (2017).
- [129] C. Stefanita, Magnetism Basics and Applications, Springer (2012).
- [130] J. Crangle, Solid State Magnetisme, Springer, (2012).
- [131] <https://nptel.ac.in/courses/115103038/5>
- [132] Atsufumi Hirohata, Hiroaki Sukegawa, Hideto Yanagihara, Igor Žutić, Takeshi Seki, Shigemi Mizukami, and Raja Swaminathan. IEEE Transactions on Magnetics, 51(10):1-11, (2015).
- [133] J. Pearson Stephan PhD, R. Abernathy Cammy PhD, Fan Ren PhD, Springer (2006).
- [134] Honda, Syuta; Inoue, Junichiro; Yamakage, Ai; CRC Press LLC, (2016).
- [135] Bandyopadhyay, Supriyo; Cahay, Marc; CRC Press; (2008).
- [136] Bruno Azzarboni, Giovanni Asti, Luigi Pareti, Massimo Ghidini ; Springer, (2007).
- [137] I. Žutić, J. Fabian, & Das Sarma, S. Rev. Mod. Phys. **76**, 323–410 (2004).
- [138] Dery, H., Dalal, P., Cywinski, L. & Sham, L. J. Nature 447, 573–576 (2007).
- [139] F. Williams, T. Kilburn, Nature **162** (4117) (1948) 487.
- [140] F. Williams, T. Kilburn, G. Tootill, Proc. IEE **98** (61 Pt 2) (1951) 13–28.

- [141] ETH Zürich, Laboratory for Multifunctional Ferroic Materials, "Magnetoelectric Effect". Accessed July 2017.
- [142] Holler, F. James; Skoog, Douglas A. & Crouch, Stanley R. (2007). Principles of Instrumental Analysis (6th ed.). Cengage Learning. p. 9. ISBN 978-0-495-01201-6.
- [143] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. Solid State Physics. (Cengage Learning, 1976).
- [144] Charles Kittel-8th Edition. 2016. Introduction to Solid State Physics.
- [145] Webster, John G (1999). The measurement, instrumentation, and sensors handbook. pp. 32–113. ISBN 978-0-8493-8347-2.
- [146] Goupil, Christophe; Ouerdane, Henni; Zabrocki, Knud; Seifert, Wolfgang; Hinsche, Nicki F.; Müller, Eckhard (2016). "Thermodynamics and thermoelectricity". In Goupil, Christophe. Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements. New York, New York, USA: Wiley-VCH. pp. 2–3. ISBN 9783527413379.
- [147] Seebeck (1822). "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz" [Magnetic polarization of metals and ores by temperature differences]. Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (in German): 265–373.
- [148] "Olympus Microscopy Resource Center". Olympus America Inc. Retrieved 2011-11-13.
- [149] Hopkins, Jeanne (1980). Glossary of Astronomy and Astrophysics (2nd ed.). The University of Chicago Press. ISBN 978-0-226-35171-1.
- [150] "Luminosity | astronomy". Encyclopedia Britannica. Retrieved 2018-06-24.
- [151] Lide, David R., ed. (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics (90th ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press. p. 2-65. ISBN 978-1-4200-9084-0.
- [152] Tipler, Paul A.; Mosca, Gene (2008). Physics for Scientists and Engineers - Volume 1 Mechanics/Oscillations and Waves/Thermodynamics. New York, NY: Worth Publishers. pp. 666–670. ISBN 1-4292-0132-0.
- [153] Halliday, David; Resnick, Robert (2013). Fundamentals of Physics. Wiley. p. 524.

- [154] Hadjiagapiou, A. Ioannis, A. Malakis, and S. S. Martinos, “Monte Carlo analysis of critical properties of the two-dimensional randomly site-diluted Ising model via Wang-Landau algorithm”. *Phys. A: Statistical Mechanics and its Applications* **387**.10 (2008): 2256-2266.
- [155] Hadjiagapiou, A. Ioannis, “Monte Carlo analysis of critical properties of the two-dimensional randomly bond-diluted Ising model via Wang-Landau algorithm”. *Phys. A: Statistical Mechanics and its Applications* **390**.7 (2011): 1279-1288.
- [156] Hui, Kenneth, and A. Nihat Berker. “Random-field mechanism in random-bond multicritical systems”. *Phys. Rev. Lett.* **62**.21 (1989): 2507.
- [157] Ernst Ising, “Contribution to the Theory of Ferromagnetism”, (1924).
- [158] Gallavotti, “Statistical mechanics, Texts and Monographs in Physics”, Berlin: Springer-Verlag (1999), doi:10.1007/978-3-662-03952-6, ISBN 3-540-64883-6, MR 1707309.
- [159] Onsager, Lars, “Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition”. *Phys. Rev.* **65**.3-4 (1944): 117.
- [160] Berg, A. Bernd, “Introduction to Markov chain Monte Carlo simulations and their statistical analysis”. *Markov chain Monte Carlo: Innovations and Applications* **7** (2005): 1-52.
- [161] C. Domb, D. L. Hunter, *Proc. Phys. Soc.* **86** (1965) 1147.
- [162] A. Z. Patashinskii, V. L. Prokovskii, *Sov. Phys. JETP* **23** (1966) 292.
- [163] C. Dasgupta, B. I. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1965) 1556.
- [164] P. Olsson, S. Teitel, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1964.
- [165] M. Bander, D. L. Mills, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 12015.
- [166] S. T. Bramwell, P. C. W. Holdsworth, *J. Phys. Cond. Mat.* **5** (1993) L53.
- [167] M. Blume, V. J. Emery and B. Griffiths Robert. *Physical review A* **4** (1971): 1071.
- [168] Canko, Osman, Ümit Temizer and Mustapha Keskin, *International Journal of Modern Physics C* **1717** (2006): 1717-1737.
- [169] Woo Chang Chung, Cambridge, Massachusetts **02139**, USA, (2015).

- [170] D. P. Kroese, T. Brereton, T. Taimer, Z. I. Botev. *WIREs. Comput. Stat.* **6** (2014) 386–392. Doi:101002/wics1314.
- [171] N. Metropolis, "The beginning of the Monte Carlo method" (PDF). Los Alamos Science (1987 Special Issue dedicated to Stanislaw Ulam) (1987): 125–130.
- [172] Eckhardt, Roger. "Stan Ulam, John von Neumann, and the Monte Carlo method" (PDF). Los Alamos Science, No 15 (1987). Retrieved 22 October 2011.
- [173] Mazhdakov, Metodi; Benov, Dobriyan; Valkanov, Nikolai. *The Monte Carlo Method. Engineering Applications*. ACMO Academic Press. (2018) p. 250. ISBN 978-619-90684-3-4.
- [174] Herman, Kahn; Harris, Theodore, E.. "Estimation of particle transmission by random sampling" (PDF). *Natl. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.* **12** (1951) 27–30.
- [175] McKean, P. Henry, "Propagation of chaos for a class of non-linear parabolic equations". *Lecture Series in Differential Equations, Catholic Univ.* **7** (1967) 41–57.
- [176] McKean, Henry, P. (1966). "A class of Markov processes associated with nonlinear parabolic equations" (PDF). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **56** (6) : 1907–1911. Bibcode:1966PNAS...56.1907M. doi:10.1073/pnas.56.6.1907. PMC 220210. PMID 16591437.
- [177] Gagniuc, A. Paul (2017). *Markov Chains: From Theory to Implementation and Experimentation*. USA, NJ: John Wiley & Sons. pp. 1–235. ISBN 978-1-119-38755-8.
- [178] "Markov chain | Definition of Markov chain in US English by Oxford Dictionaries". *Oxford Dictionaries | English*. Retrieved 2017-12-14.
- [179] Ryder, Lewis H. *Quantum field theory*. Cambridge [Cambridgeshire]: Cambridge University Press. p. 160, 1941, (1985). ISBN 978-0521338592. OCLC 10533049.
- [180] Gattringer, Christof; Lang, Christian B (2010). *Quantum Chromodynamics on the Lattice*. *Lecture Notes in Physics*. 788. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-01850-3. ISBN 978-3-642-01849-7. Archived from the original on 2017-08-01.
- [181] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, (1953). "Equations of State Calculations by Fast Computing Machines". *Journal of Chemical Physics*. **21** (6): 1087–1092. Bibcode:1953JChPh..21.1087M. doi:10.1063/1.1699114.

- [182] Martino, Luca; Read, Jesse (2013-07-11). "On the flexibility of the design of multiple try Metropolis schemes". *Computational Statistics*. **28** (6): 2797–2823. arXiv:1201.0646. doi:10.1007/s00180-013-0429-2. ISSN 0943-4062.
- [183] Mohammed Attarian Shandiz, “Monte Carlo and density Functional Theory Simulation of Electron Energy Loss Spectra”, Thesis, McGill University, Canada, (2014).
- [184] C. B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang. The electronic structures and optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ using first-principles calculations. *Microelectron. J.* **36** (8) (2005) 725.
- [185] C. B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang. Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate (Ba_xSr_{1-x}TiO₃) using first-principles method. *Physica B* **351** (1–2) (2004) 158.
- [186] J.G. Bednorz, K. A. Muller. Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness. *Phys. Rev. Lett.* **52** (25) (1984) 2289.
- [187] Y. Tokura. Colossal Magnetoresistance Oxides. Ed. *Advances in Condensed Matter Science*, **2**, Gordon and Breach, the Netherlands, 2000.
- [188] A. J. Millis, B. I. Shraiman, R. Mueller. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 175.
- [189] P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin. Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics. *Chem. Mater.* **17** (6) (2005) 1376.
- [190] L.W. Martin, S.P. Crane, Y.-H. Chu, M.B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C.-H. Yang, N. Balke, R. Ramesh, *Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures*, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 434220–434233.
- [191] G. Catalan, J.F. Scott, Physics and applications of bismuth ferrite, *Adv. Mater.* **21** (2009) 2463–2485.
- [192] T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, G. Tutuncu, J.L. Jones, J.E. Daniels, D. Damjanovic, BiFeO₃ ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties, *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (2014) 1993–2011.

- [193] J. R. Teague, R. Gerson, W.J. James, Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃, *Solid State Commun.* **8** (1970) 1073–1074.
- [194] J.M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, W.J. James, Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study, *J. Phys. Chem. Solids* **32** (1971) 1315.
- [195] F. Kubel, H. Schmid, Structure of a ferroelectric and ferroelastic mono domain crystal of the perovskite BiFeO₃, *Acta Crystallogr. B* **46** (1990) 698–702.
- [196] H.J. Feng, Magnetism and electronic properties of BiFeO₃ under lower pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 3755–3759.
- [197] M. Čebela et al., BiFeO₃ perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics, *Ceramics International*, Cebela, (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.074>.
- [198] M.A. Ahmed et al., Hybridization between microstructure and magnetization improvement in lead and RE co-doped BiFeO₃, *Journal Of Rare Earths*, Vol. **34**, No. 5, (May 2016).
- [199] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
- [200] T. Dietl, *Nature Mater.* **9** (2010) 965.
- [201] D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio (Eds.), *Magnetic Molecular Materials*, in: NATO ASIE, vol. **198**, Plenum, 1991.
- [202] A. Abbad et al. Search for half-metallic ferromagnetism in orthorhombic Ce (Fe/Cr) O₃ perovskites. *Solid State Communications* **228** (2016) 36–42.
- [203] P. J Dereń, A. Bednarkiewicz,; Ph. Goldner; O. Guillot-Noël, "Laser action in LaAlO₃:Nd³⁺ single crystal". *Journal of Applied Physics*. **103** (4) (2008) 043102.
- [204] Bullis, Kevin. A Material That Could Make Solar Power "Dirt Cheap", (August 8, 2013). <https://www.technologyreview.com/s/517811/a-material-that-could-make-solar-power-dirt-cheap/>
- [205] Li, Hangqian. "A modified sequential deposition method for fabrication of perovskite solar cells". *Solar Energy*. **126** (2016): 243–251.
- [206] U. G. Akpan and B. H. Hameed. The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. A* **357**, 1 (2010).

- [207] Z. Fu, X. Wang, Y. Yang, Z. Wu, D. Duan, and X. Fu. Hydrothermal, electronic structure and tunable luminescence of single-phase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ microrods. *Dalton Trans.* **43**, 2819 (2014).
- [208] J. Ameta, A. Kumar, R. Ameta, V. K. Sharma, and S. C. Ameta. Synthesis and Characterization of CeFeO_3 Photocatalyst Used in Photocatalytic Bleaching of Gentian Violet. *J. Iran. Chem. Soc.* **6**, 293 (2009).
- [209] P. Tang, J. Zhang, M. Fu, F. Cao, C. Lv, Characterization and preparation nanosized CeFeO_3 by a microwave process, *Integr. Ferroelectr.* **146** (2013) 99–104.
- [210] Ni, Dongjing; Yang, Qian; Li, Jingxin; Ying, Jiani; Tang, Chaowan; Tang, Peisong., Preparation of Ni-Doped CeFeO_3 by Microwave Process and Its Visible-Light Photocatalytic Activity, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, (2016) 1046–1049.
- [211] A. K. Opitz, A. Nenning, C. Rameshan, R. Rameshan, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, G. Rupprechter, J. Fleig, B. Klötzer, Enhancing electrochemical water-splitting kinetics by polarization-driven Formation of near-surface iron (0): an in situ XPS study on perovskite-type electrodes, *Angew. Chem.* **127** (2015) 2666–2670.
- [212] H. Aono, E. Traversa, M. Sakamoto, Y. Sadaoka, Crystallographic Characterization and NO_2 gas sensing property of LnFeO_3 prepared by thermal decomposition of Ln–Fe hexacyanocomplexes, $\text{Ln}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ln=La, Nd, Sm, Gd, and Dy, *Sens. Actuators B – Chem.* **94** (2003) 132–139.
- [213] P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta. La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion, *Appl. Catal. B – Environ.* **33** (2001) 193–203.
- [214] A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, M. Vallino, R. Spinicci, P. Brovotto, M. Salis. Synthesis and characterization of non-Stoichiometric LaFeO_3 perovskite. *Mater. Sci. Eng. B* **79** (2001)140–145.
- [215] Ž. Dohnalová, P. Šulcová, M. Trojan. Synthesis and characterization of LnFeO_3 pigments. *J. Therm. Anal. Calorim.* **91** (2008) 559–563.

- [216] L.L. Petschnig, et al., Solution combustion synthesis of CeFeO₃ under ambient atmosphere, *Ceramics International* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.102>.
- [217] L. Bahmad, R. Masrour, A. Benyoussef, Nanographene magnetic properties: a Monte Carlo study, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** (6) (2012) 2015–2018.
- [218] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).
- [219] M. Taheri, S. Trudel, R.K. Kremer, F.S. Razavi, *J. Appl. Phys.* 118 (2015), 124306,8.
- [220] M. Taheri, F.S. Razavi, Z. Yamani, R. Flacau, P.G. Reuvekamp, A. Schulz, R.K. Kremer, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 104414, 13.
- [221] R. Shukla, A.K. Bera, S.M. Yusuf, S.K. Deshpande, A.K. Tyagi, W. Hermes, M. Eul, R. Pottgen, Multifunctional nanocrystalline CeCrO₃: antiferromagnetic, relaxor, and Optical Properties, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12663e12668.
- [222] M. Taheri, M. Konuma, F.S. Razavi, X-ray photoemission spectroscopy investigation of Ce_{1-x}EuxCrO₃ nano-powders, *Surf. Interface Anal.* (2016), <https://doi.org/10.1002/sia.6069>.
- [223] M. Taheri, Structural, Magnetic and Thermal Studies Of Ce_{1-x}EuxCrO₃ Nanopowders vol. 28, Brock University, St. Catharines, Canada, 2015. September.
- [224] Rashid, et al., DFT-mBJ study of electronic and magnetic properties of cubic CeCrO₃ compound: an ab-initio investigation, *Scientific Inquiry Review* 1 (1) (2017) 22-26.
- [225] Y. Zhang et al., Structural, electronic, and magnetic properties of double perovskite Pb₂FeReO₆ thin films with (001) orientation and three possible terminations, *Surface and Interface Analysis*, *Surf. Interface Anal.*, 1–7 (2017). DOI: 10.1002/sia.6252.
- [226] Nishimura et al., Synthesis and Physical Properties of Double Perovskite Pb₂FeReO₆, *Inorganic Chemistry*, Vol. **48**, No. 13, 2009.
- [227] E.C. Hunter et al., Ferrimagnetism as a consequence of cation ordering in the perovskite LaSr₂Cr₂SbO₉, *Journal of Solid State Chemistry* (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.024>.

- [228] P. Landau, K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Cambridge University Press, New York, NY, USA, (2005).
- [229] S. Naji, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy, M. Loulidi, Monte Carlo study of phase transitions and magnetic properties of LaMnO₃ Heisenberg model, *Phys. Stat. Mech. Appl.* **391** (15) (2012) 3885–3894.
- [230] M. El Yadari, L. Bahmad, A. El Kenz, A. Benyoussef, Monte Carlo study of the double perovskite nano Sr₂VMoO₆, *J. Alloy. Compd.* **579** (2013) 86–91.
- [231] Folcke, E., Le Breton, J. M., Lefebvre, W., Bran, J., Lardé, R., Golkar, F., & Shield, J. E. (2013). Investigation of the magnetic properties of FeAu nanoclusters in a W matrix: Evidence for exchange-bias phenomenon. *Journal of Applied Physics*, 113(18), 183903. doi:10.1063/1.4803129
- [232] J. Y. Chen, Naganivetha Thiyagarajah, H. J. Xu, and J. M. D. Coey, *Applied Physics Letters* 104, 152405 (2014); doi: 10.1063/1.4871711
- [233] Lestrer Clinton barnsley, Exchange bias in manganese alloys with mixed magnetic behavior, Phd thesis, Griffith University, April (2012).
- [234] C. C. J. Roothaan and R. G. Parr, Calculations of die lower excited levels of benzene. *J. Chem. Phys.* **17**, (1949) 1001.
- [235] R. G. Parr, D. P. Craig, I. G. Ross, *Journal of Chemical Physics* **18** (12):1561–1563. doi:101063/11747540 (1950)
- [236] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **74**. 1 (1927).
- [237] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*, (2e édition, édition Mir, Moscou, 1975).
- [238] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [239] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [240] K. Schwarz, DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k, *J. Solid State Chem.* **176** (2003) 319-328.
- [241] K. Schwarz, P. Blaha, Solid state calculations using WIEN2k, *Com. Mater. Sci.* **28** (2003) 259-273.
- [242] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* **147** (2002) 71-76.
- [243] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002.

[244] P.C. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. **136**, (1964) 864.

[245] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26:376-385, 1930.

[246] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865-3868.

[247] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A. **285**, (1965) 542–560.

Résumé

Les matériaux de formule générale ABO_3 , $A_2BB'O_6$, $A_3BB'B''O_9$ et $AA'_3B_4O_{12}$ appartiennent à la famille des pérovskites et sont intéressants comme sujet de recherche dans les applications industrielles. Ces matériaux présentent un intérêt significatif pour les applications en spintronique et photovoltaïque en raison de leur faible coût, de leur adaptabilité et de leur stabilité thermique.

Dans ce travail, le comportement magnétique des pérovskites : $BiFeO_3$, $CeFeO_3$, $CeCrO_3$, Pb_2FeReO_6 et la pérovskite triple $LaSr_2Cr_3O_9$ a été étudié en utilisant des simulations Monte Carlo. Dans une première étape, nous avons étudié les diagrammes de phase de l'état fondamental illustrant les configurations stables en l'absence de la température ($T=0$). D'autre part, pour une température non nulle, nos études se sont focalisées sur l'effet de la variation des différents paramètres physiques, intrinsèques et extrinsèques, sur les comportements des aimantations et des susceptibilités partielles et totales de ces composés. Ces paramètres physiques intrinsèques sont : le couplage d'interaction d'échange, le champ cristallin, et le moment magnétique de spin. Alors que le paramètre physique extrinsèque auquel nous sommes principalement intéressés est le champ magnétique extérieur. En plus, nous avons pu déterminer la température de transition de chaque composé. Finalement, nous achevons cette thèse par une conclusion et des perspectives.

Mots-clés : *Pérovskites ; Simulation Monte Carlo ; Propriétés Magnétiques ; Spintroniques ; Température de Transition.*

Abstract

Materials with the chemical formula ABO_3 , $A_2BB'O_6$, $A_3BB'B''O_9$ and $AA'_3B_4O_{12}$ belong to the perovskite family and represent a hot topic study for industrial applications. These materials exhibit a significant interest for spintronic and photovoltaic applications because of their low price, adaptability, and their thermal stability.

In this work, the magnetic behavior of the perovskites $BiFeO_3$, $CeFeO_3$, $CeCrO_3$, Pb_2FeReO_6 and the triple perovskite $LaSr_2Cr_3O_9$ was studied using Monte Carlo simulations. In a first step, we studied the ground state phase diagrams illustrating the stable phases in the absence of the temperature ($T=0$). On the other hand, for a non-zero temperature, our studies have focused on the effect of the variation of different physical parameters on both the behavior of the partial and total magnetizations and susceptibilities of such compounds. These physical parameters are the exchange coupling interaction, the crystal field and the external field. In addition, we have determined the transition temperature of each compound for various predefined physical parameters. Finally, we complete this thesis with a conclusion and perspectives.

Keywords: *Perovskites; Monte Carlo Simulation; Magnetic properties; Spintronic; Critical Temperature*