



**UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE**  
*Faculté des Sciences et Techniques*  
*Béni-Mellal*



*Centre d'Etudes Doctorales « Sciences et Techniques »*  
*Formation doctorale : Mathématiques et Physiques Appliquées*  
*Laboratoire : Génie Energétique et Matériaux*

## **Thèse de doctorat**

Présentée par

**Mme. Soukaina ED-DAHRI**

*Discipline : Physique*

*Spécialité : Physique des Matériaux*

---

# **ÉTUDE PAR SIMULATION MONTE CARLO DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES NANOPARTICULES SOUS FORME DE FERRITES SPINELLES**

---

Soutenue publiquement le **14/05/2022 à 10H00** devant le jury de thèse composé de :

### **Président**

Mohammed SAJIEDDINE : Professeur, ENSA, Université Sultan Moulay Slimane, Khouribgha

### **Rapporteurs**

Nejma FAZOUAN : Professeur, FST, Université Hassan II, Mohammedia

Abdellatif HASNAOUI : Professeur, FP, Université Sultan Moulay Slimane, Khouribgha

Hassan GRIMECH : Professeur, FST, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal

### **Co-Directeur de thèse**

Abdelati RAZOUK : Professeur, FP, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal

### **Directeur de thèse**

Mohammed SAHLAOUI : Professeur, FST, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal

*A* celui qui m'a guidée vers la voie de la réussite, qui fait l'impossible pour me donner le courage et qui s'est sacrifié pour me permettre de poursuivre mes études jusqu'à ce jour :

*A mon très cher père lhaj Abdelkrim*

*L'objet de la recherche n'est plus la nature en soi, mais la nature livrée à l'interrogation humaine, est dans cette mesure l'homme ne rencontre ici que lui-même.*

*Heisenberg*

## **Remerciements**

*Avant toute chose, nous remercions le Dieu, le tout puissant, pour nous avoir donnée la force et la patience.*

*Cette thèse a été préparée au sein de laboratoire de Génie Energétique et Matériaux à la Faculté des Sciences et Technique de l'université Sultan Moulay Slimane de Béni Mellal.*

*Tout d'abord, je souhaite remercier sincèrement mon directeur de thèse Professeur **Mohammed SAHLAOUI**, de m'avoir encadrée, durant mon stage de master II et aussi tout au long de ces années de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa confiance, ses qualités humaines et sa disponibilité constante. Un grand merci pour m'avoir supportée, guidée, améliorée,...du jour en jour.*

*Son aide, ses conseils et les discussions fructueuses que nous avons menés m'ont permis de mener à bien ce travail. Il m'a initiée aux joies de la simulation numérique grâce, à son expérience, son intelligence, sa patience et aux nombreuses discussions que nous avons eues, j'ai beaucoup appris dans ce domaine. Sans lui, ce travail n'aurait jamais vu la lumière.*

*Mon profond respect et mes vifs remerciements au Professeur **Abdelati RAZOUK** pour m'avoir suivie, co encadrée, co dirigée et pour le temps qu'il m'a consacré.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur **Mohammed SAJJEDDINE**, Directeur de l'Ecole nationale des sciences appliquées de Khouribga, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Et aussi de m'avoir accueillie chaleureusement au sein de son laboratoire. Ça m'a fait un grand plaisir de faire partie de son*

*équipe, depuis le stage de mon master. Merci pour son enthousiasme, sa bonne humeur et ses encouragements.*

*Que Madame **Nejma FAZOUAN**, Professeur à la faculté des sciences et technique Mohammedia, Monsieur **Abdellatif HASNAOUI**, Professeur à la faculté polydisciplinaire Khouribgha, et Monsieur **Hassan GRIMECH** Professeur à la faculté des sciences et technique Béni Mellal soient remerciés d'avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Enfin j'adresse tous mes chaleureux remerciements aux enseignants du département de physique pour leur dévouement et encouragement.*

*Merci également aux collègues sans qui l'ambiance au laboratoire n'aurait pas été la même. Et aux collègues du centre de recherche de différentes structures d'accueil pour les bons moments qu'on a partagé ensemble.*

*Juste un dernier grand merci pour ma famille qui me soutient dès ma naissance. Grâce à vous je dépasse toutes mes difficultés. Merci à mes parents, à ma sœur, Amal, à mes frères Abdessadek et Taha, je vous remercie pour votre amour et abnégation durant ces années de thèse.*

*Mes remerciements les plus chaleureux à toutes les personnes qui m'ont aidé, soutenu, encouragé, découragé, conseillé, cru en moi, donné du temps, fait rire, et par-dessus tout ceux qui m'ont accompagné dans ma découverte du monde de la recherche scientifique.*

*Les mots de remerciement sont toujours difficiles à exprimer et restent incapables de décrire la reconnaissance que j'ai envers ces personnes.*

*Merci à tous !*

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I</b> .....	4
<b>Nanomatériaux magnétiques : Etat de l'art</b> .....	4
1 Formalisme des propriétés magnétiques des matériaux .....	4
1.1 Origine du magnétisme .....	4
1.2 Classification magnétiques des matériaux .....	7
1.2.1. Diamagnétisme .....	7
1.2.2. Paramagnétisme.....	8
1.2.3. Ferromagnétisme .....	9
1.2.4. Antiferromagnétisme .....	9
1.2.5. Ferrimagnétisme .....	10
1.2.6. Antiferrimagnétisme .....	11
1.3 Température de transition .....	11
1.3.1. Température de Curie .....	11
1.3.2. Température de Néel .....	12
1.3.3. Température de compensation.....	12
1.3.4. Température de blocage.....	13
1.3.5. Température de déblocage.....	13
1.4 Classification de Néel .....	13
1.5 Interactions magnétiques .....	14
1.5.1. Interactions magnétiques dipolaires .....	15
1.5.2. Interactions magnétiques directes.....	15
1.5.3. Interactions magnétiques indirectes.....	15
2 Le magnétisme des nanoparticules .....	18
2.1 Généralité.....	18
2.2 Superparamagnétisme .....	18
2.3 Anisotropie magnétique .....	20
3 Nanoparticules de Fer.....	21

4	Ferrites spinelles.....	21
4.1	Structure cristalline .....	22
4.2	Position des différents atomes .....	22
4.3	Les différents types spinelles .....	23
4.3.1.	Spinelle normale .....	23
4.3.2.	Spinelle inverse.....	23
4.3.3.	Spinelle mixte .....	24
5	Propriétés magnétique des ferrites spinelles .....	24
5.1	Moment à saturation des ferrites spinelles .....	24
5.2	Température de Curie.....	25
5.3	Différents couplages magnétiques dans une structure spinelle.....	25
5.4	Le ferrimagnétisme dans la structure spinelle.....	26
6	Rôle des paramètres physico-chimiques sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles.....	27
6.1	Inversion cationique.....	27
6.2	Type de cation.....	27
7	Défauts structuraux .....	27
8	Structure des domaines magnétiques .....	28
9	Formalisme des propriétés hystérétiques des matériaux .....	29
9.1	Cycles d'hystérésis.....	29
9.2	Paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis.....	30
9.3	Matériaux magnétiques durs et doux .....	31
10	Mécanismes de retournement de l'aimantation.....	32
10.1	Retournement statistique.....	32
10.1.1.	Retournement par rotation uniforme : le modèle de Stoner-Wohlfarth .....	32
10.1.2.	Retournement non uniforme .....	35
10.1.3.	Retournement par propagation des parois.....	35
10.2	Retournement dynamique .....	36
11	Résultats expérimentaux .....	37

<b>Chapitre II</b> .....	44
<b>Modèles et Outils de simulation numérique</b> .....	44
1 Méthodes de calculs à l'échelle atomique .....	45
1.1 Méthodes ab initio .....	45
1.2 La Dynamique Moléculaire .....	45
1.3 La méthode de Monte Carlo .....	45
2 Simulation Monte Carlo (MC) .....	45
2.1 Concept de la simulation Monte Carlo (MC) .....	46
2.1.1. Estimation .....	46
2.1.2. Échantillonnage par importance .....	47
2.1.3. Processus de Markov .....	48
a. Ergodicité .....	49
b. Balance détaillée .....	49
c. Probabilité d'acceptation .....	50
3 Modèle classique de spins .....	51
3.1 Algorithme de Metropolis .....	53
3.1.1. Configuration initiale .....	54
3.1.2. Sélectionnons les degrés de liberté .....	54
3.1.3. Conditions aux limites .....	54
3.2 Effets de taille finie .....	55
3.3 Erreurs statistiques .....	55
3.4 Implémentation pratique de l'algorithme Metropolis .....	55
4 Simulation des cycles d'hystérésis .....	57
4.1 Dynamique de l'algorithme .....	59
4.1.1. Rotation d'un seul spin (SSR) .....	60
4.1.2. Rotation d'amas de spins (CSR) .....	60
5 Description de la procédure de simulation .....	61
5.1 Modèle géométrique .....	61
5.2 Modèle énergétique .....	62

5.2.1.	Modèle d'Heisenberg .....	62
5.2.2.	Calcul de l'Hamiltonien du système.....	62
5.2.3.	Energie d'Echange.....	63
5.2.4.	Energie d'anisotropie.....	64
5.2.5.	Énergie Zeeman .....	64
5.2.6.	Énergie magnétique totale .....	64
6	Equilibre et mesure.....	65
6.1	Grandeurs thermodynamiques mesurées par des simulations de Monte Carlo .....	65
7	Validation du modèle de simulation.....	67
8	Choix des paramètres de simulation.....	72
<b>Chapitre III.....</b>		<b>74</b>
<b>Simulation des propriétés magnétiques des nanostructures sous forme spinelles .....</b>		<b>74</b>
1	Nanoparticules magnétiques .....	74
1.1	Effet de la forme .....	74
1.2	Modèle et simulation numérique .....	75
1.3	Variation thermique de l'aimantation .....	75
1.4	Variation thermique de la susceptibilité magnétique.....	78
1.5	Rugosité de surface .....	80
2	Ferrites spinelles.....	84
2.1	La magnétite ( $Fe_3O_4$ ).....	84
2.1.1.	Présentation de la structure cristalline ( $Fe_3O_4$ ) .....	84
2.1.2.	Modèle et simulation .....	86
2.1.3.	Variation thermique de l'aimantation.....	89
2.1.4.	La variation de la susceptibilité magnétique .....	90
2.2	Effet de la surface sur le comportement magnétique.....	92
2.2.1.	Variation thermique de l'aimantation.....	92
2.2.2.	Variation thermique de la susceptibilité magnétique.....	93
2.2.3.	Effet de la rugosité de surface .....	94
2.3	Maghémite .....	96



2.3.1.	Procédure de simulation .....	96
2.3.2.	Evolution de l'aimantation de la magnétite et la maghémite .....	97
2.3.3.	Evolution de la susceptibilité magnétique de la magnétite et la maghémite ..	99
<b>Chapitre IV</b>	.....	<b>101</b>
<b>Simulation des cycles d'hystérésis</b>	.....	<b>101</b>
1	Les propriétés hystérétiques de la magnétite.....	101
1.1	Concept de la simulation.....	101
1.2	Le modèle énergétique de la simulation .....	102
1.3	Identification des paramètres caractéristiques du cycle d'hystérésis.....	103
1.3.1.	Choix du rayon du cône .....	104
1.3.2.	Etude de l'impact de la vitesse de balayage .....	104
1.4	Effet de la taille .....	106
1.5	Effet de la surface .....	108
1.6	Effet de la température .....	110
1.7	Effet de l'anisotropie magnétique .....	112
1.8	Effet de la rugosité de surface.....	115
2	Les propriétés hystérétiques de la maghémite.....	117
<b>Conclusion générale et perspective</b>	.....	<b>121</b>
Références	.....	123
Résumé	.....	133
Abstract	.....	134

### **Liste des tableaux :**

Tableau 1 : Coordonnées réduites des atomes dans la maille cubique de $Fe_3O_4$ .....	23
Tableau 2: Distribution cationique dans quelques ferrites spinelles. ....	24
Tableau 3: Température de Curie pour les principales ferrites à structure spinelle. ....	25
Tableau 4: Les moments magnétiques des différents sites cationique de Fer.....	62
Tableau 5: Les distances ineratomiques en fonction du paramètre de maille. ....	63
Tableau 6 : Les constantes de couplages d'une structure spinelle $AB_2O_4$ .....	67
Tableau 7: Rayons d'ions métalliques .....	85
Tableau 8 : Rayons des sites tétraédriques et octaédriques dans certaines ferrites.....	85
Tableau 9: Le type et le moment magnétique associé à chaque ion constituant la magnétite. ....	87
Tableau 10: Les paramètres physiques et de simulations utilisés pour l'étude de la magnétite. .....	89
Tableau 11: Les paramètres physiques et de simulations utilisés pour le calcul d'un cycle d'hystérésis.....	106

### **Liste des figures :**

Figure 1: Trajectoire d'un électron autour du noyau [3].....	5
Figure 2: Évolution des populations de la bande 3d dans le modèle de Stoner. ( $\uparrow$ ) et ( $\downarrow$ ) représentent respectivement le spin des électrons up et down. ....	6
Figure 3: Variation de (a) l'aimantation en fonction du champ appliqué et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour un matériau diamagnétique. ....	8
Figure 4: Arrangement des moments magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques. ....	9
Figure 5: Alignements de spins dans un matériau antiferromagnétique. ....	10
Figure 6: Alignements de spins dans un matériau ferrimagnétique. ....	10
Figure 7: Représentation schématique de la variation thermique de différents types d'aimantation.....	14
Figure 8: Présence d'une interaction super échange en un oxyde magnétique. Les flèches représentent les spins des électrons impliqués dans l'interaction entre le métal (M) et un atome d'oxygène (O). ....	16
Figure 9: Effet de l'interaction antisymétrique Dzyaloshinskii-Moriya. ....	17
Figure 10 : Signe de la fonction de couplage $J_{RKKY}$ et type de couplage en fonction de la position atomique $r_i$ . ....	18
Figure 11: Représentation schématique de l'énergie d'une nanoparticule monodomaine avec une anisotropie. ....	19

Figure 12: Représentation d'un huitième de la structure spinelle (B ; sites octaédriques A : sites Tétraédriques, Bulle jaunes ions $O^{-2}$ ). .....	22
Figure 13: Schéma représentant les couplages de double échange et de super échange dans la magnétite. ....	26
Figure 14: Division d'un matériau magnétique en domaines de Weiss séparés par des parois de Bloch. ....	29
Figure 15: Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique. ....	30
Figure 16: Comparaison entre l'allure du cycle d'hystérésis pour un matériau dur (a) et un matériau doux(b). ....	32
Figure 17: Représentation des angles $\theta$ et $\varphi$ utilisés dans la description du modèle de Stoner-Wohlfarth. ....	33
Figure 18: Astroïde de Stoner-Wohlfarth avec les différentes formes des cycles d'hystérésis s'y rattachant .....	34
Figure 19: Mouvement processionnel (en rouge) et amortissement (en bleu) de l'aimantation autour du champ effectif. ....	37
Figure 20 : Cycles d'hystérésis mesurer à 1,8 et 300K pour la magnétite (a)et la maghémite(b). ....	38
Figure 21 : Courbes de magnétisation ZFC et FC de la magnétite (a), de la maghémite (b). La température de blocage ( $T_B$ ) et d'irréversibilité ( $T_{irr}$ ) sont indiquées dans l'encart de (a) et (b). ....	39
Figure 22: Aimantation de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ en fonction de la température mesuré à $H=0,05T$ . ....	40
Figure 23: Evolution du cycle d'hystérésis de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ en fonction du champ magnétique appliqué B.....	41
Figure 24: Evolution de l'aimantation de saturation $M_s$ en fonction de la température de calcination $T_a$ à $T=5$ K. ....	41
Figure 25: Méthodes de la simulation numérique en fonction de la taille du système à simuler. ....	44
Figure 26: Variation de la probabilité de transition en fonction de $\Delta E/K_B T$ . ....	51
Figure 27: Organigramme d'un programme Monte Carlo.....	56
Figure 28 : Représentation de la structure spinelle directe avec les sites tétraédrique A en jaune et les sites octaédriques B en noir. ....	61
Figure 29: Variation thermique de la susceptibilité magnétique.....	66

Figure 30 : Variation thermique de l'énergie magnétique et de l'aimantation magnétique d'une structure spinelle $AB_2O_4$ .....	67
Figure 31: Variation de l'aimantation magnétique pour deux type spinelles ; inverse et normal. ....	68
Figure 32: Variation de l'aimantation magnétique pour une structure amorphe et cristalline. ....	68
Figure 33: Visualisation des spins dans l'état ferromagnétique (1) et paramagnétique(2). ....	69
Figure 34: Evolution de l'aimantation de saturation du $A_xB_{1-x}$ en fonction de x.....	70
Figure 35: Evolution de l'aimantation à saturation de $A_xB_{1-x}$ en fonction de x pour différentes valeur de T.....	70
Figure 36: Variation de la susceptibilité magnétique pour différentes distribution. ....	71
Figure 37: Variation de la température de Transition en fonction de la distribution des cations. ....	72
Figure 38 : Représentation graphique des nanoparticules cubique(a) et sphérique(b).....	75
Figure 39: La dépendance de la magnétisation d'une sphère et d'un cube de diamètre 1nm. .	76
Figure 40: Les fluctuations des spins de surface et de volume pour différentes températures.	77
Figure 41: La variation de l'aimantation magnétique des nanoparticules de la forme cubique(a) et sphérique(b).....	77
Figure 42: La variation de la susceptibilité magnétique de la forme cubique(a) et sphérique(b). ....	79
Figure 43: Variation de la température réduite T des nanoparticules en fonction de la taille pour différentes formes.....	79
Figure 44 : Calcul de la distribution du champ hyperfin à $T > T_c$ .....	80
Figure 45: Représentation graphique des nanoparticules cubiques(c) et sphériques(d) avec une surface rugueuse. ....	81
Figure 46: Effet de la concentration x sur l'aimantation de surface pour des nanoparticules cubique(a) et sphériques(b) de taille 3nm. ....	81
Figure 47: Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la rugosité de surface d'une nanoparticule de 3nm. ....	82
Figure 48: Distribution du champ hyperfin de la surface lisse et rugueuse à 5K.....	83
Figure 49 : Représentation schématique de la structure d'un spinelle pour une particule avec $L = 4 \times 4 \times 4$ mailles ( $\approx 3 \times 3 \times 3$ ) (a). Les atomes à la surface et les atomes internes sont présentés dans la partie (b). ....	86
Figure 50: Ordre magnétique dans $Fe_3O_4$ , en supposant que l'on puisse distinguer. ....	87

Figure 51 : Variation de l'aimantation totale de chaque site T et O pour une nanoparticule de $Fe_3O_4$ .....	89
Figure 52 : Dépendance thermique de la magnétisation totale pour différentes tailles. ....	90
Figure 53: La variation thermique de la susceptibilité en fonction de la taille. ....	91
Figure 54 : Evolution de $T_c$ par rapport aux tailles. ....	92
Figure 55: Comparaison entre la magnétisation totale et celle de la surface. ....	93
Figure 56 : Contribution de la surface à l'aimantation totale pour $L=6$ . ....	94
Figure 57: Variation thermique de l'aimantation pour différents pourcentage des sites vacants de la surface.....	95
Figure 58 : Magnétisation thermique de la magnétite, la maghémite et le cas intermédiaire pour une nanostructure de spinelle. ....	98
Figure 59: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique des nano ferrites de magnétite, cas intermédiaire et maghémite.....	99
Figure 60: Représentation du principe de l'algorithme du cône. ....	102
Figure 61 : Variation de l'aimantation de saturation en fonction du nombre de pas de Monte Carlo pour $N_{cellule} = 6 \times 6 \times 6$ à $T=5K$ . ....	105
Figure 62 : L'évolution de l'aimantation de saturation en fonction nombre de pas MC. ....	105
Figure 63: La variation de M pour différentes tailles en fonction de champs magnétiques à $T=5K$ . ....	107
Figure 64 : L'évolution des cycles d'hystérésis pour différentes tailles à $T=5K$ .....	107
Figure 65: Cycle d'hystérésis du cœur et de surface de la nanoparticule à $T=5K$ . ....	109
Figure 66: la variation de M de 0 à $H_{max}$ pour la surface et le cœur de la nanoparticule à $T=5K$ . ....	110
Figure 67: L'ange entre la magnétisation totale et celle de surface de la nanoparticule à $T=5K$ . ....	110
Figure 68: Cycles d'hystérésis pour différentes températures. ....	111
Figure 69 : Relation entre le champ coercitif et la température. ....	111
Figure 70 : L'estimation de la constante d'anisotropie. ....	113
Figure 71: Cycles d'hystérésis pour quelques valeurs de $K_s/K_v$ à $T=5K$ . ....	114
Figure 72 : Cycles d'hystérésis par une nanoparticule présentant une rugosité surfacique....	116
Figure 73 : L'aimantation de saturation en fonction de $r_s$ . ....	117
Figure 74 : Cycles d'hystérésis de la magnétite et la maghémite pour une nanoparticule de $6 \times 6 \times 6$ mailles à $T=K$ . ....	118

## Introduction générale

**A**ctuellement les nanomatériaux métalliques suscitent un vif intérêt dans la communauté scientifique que ce soit de la part des chimistes ou des physiciens. En effet, la réduction de la taille des matériaux jusqu'à l'échelle nanométrique peut induire de nouvelles propriétés physico-chimiques, ce qui rend l'étude de ces matériaux intéressante non seulement du point de vue fondamental mais aussi du point de vue des applications [1]. Nous citons en exemple les fluides magnétiques [2], la catalyse, la biomédecine (agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [3], nano biocapteurs, nano porteurs, destruction des cellules cancéreuses par hyperthermie [4]), l'enregistrement magnétique (ultra haute densité de stockage d'informations [5]), aimants permanents...etc.

Le domaine d'enregistrement magnétique a suscité un intérêt scientifique marquant depuis 1956 jusqu'à maintenant. En fait, la densité de stockage d'information fut multipliée par 64 millions en passant de quelques KO/cm<sup>2</sup> à 100 GO/cm<sup>2</sup>. Cette augmentation est la conséquence de plusieurs découvertes remarquables dans des nanostructures magnétiques et l'utilisation de ces mécanismes dans la technologie des têtes de lecture de disque dur [6] et les mémoires magnétiques (MRAM : Magnetic Random Access Memory) : magnétorésistance anisotrope (AMR), magnétorésistance géante (GMR), magnétorésistance à effet tunnel...etc. Le challenge actuel consiste à augmenter d'avantage la densité de stockage (>100 GO/cm<sup>2</sup>). Dans ce contexte, une attention particulière a été accordée aux nanoparticules magnétiques qui se présentent comme de très bonnes candidates. En fait, stocker l'information sur une NP de petite taille (< 5 nm) permettrait d'atteindre une densité de stockage de l'ordre de 10 TO/cm<sup>2</sup>. La réduction de la taille d'une particule magnétique modifie ses propriétés magnétiques. Il existe une certaine taille critique en dessous de laquelle la structure magnétique de la particule sera mono domaine portant un moment magnétique permanent, appelé macro spin. Dans ce cas, les nanoparticules présentent un état magnétique particulier : le super-paramagnétisme [7]. Au-dessus d'une température donnée, dite température de blocage  $T_B$ , il y aura renversement spontané de l'aimantation, comme l'a montré Néel en 1949 [8], entre les différentes orientations des axes de facile aimantation. Le super-paramagnétisme inhibe donc le progrès dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Alors que l'utilisation de nanoparticules dans le domaine de l'enregistrement magnétique exige qu'elles soient stables magnétiquement. Elles

doivent aussi présenter une grande rémanence et une forte anisotropie (une grande coercivité). Le challenge consiste donc à fabriquer des nanoparticules de petites tailles mais avec une forte anisotropie.

Les études dans le domaine des nanoparticules (NPs) concernent notamment la stabilité des propriétés recherchées afin de bien maîtriser leur intégration dans divers domaines des nanotechnologies. Ces propriétés sont fortement liées à la structure cristalline des nanoparticules qui elle-même dépend de leur taille et de leur morphologie. Ainsi la stabilité à la fois de la taille, de la morphologie et de la structure sont des points clés de l'intégration des nano-objets dans de nouveaux dispositifs.

Pour des particules de quelques nanomètres de diamètre, la proportion des atomes surfaciques augmente considérablement par rapport aux atomes de volume. A titre d'exemple, une particule de cobalt de 1,6 nm de diamètre, possède 60% d'atomes en surface [9]. Ainsi la coordination moyenne des atomes va être plus faible (un atome de surface présente un manque de coordination par rapport à un atome du coeur) et l'énergie de surface, qui provient des perturbations électroniques et structurales, sera renforcée. Dans sa recherche de la stabilité, c.à.d. pour maximiser la coordination et pour minimiser l'énergie de surface, une nanoparticule peut adopter des structures très différentes de celles présentes à l'état massif (restructuration surfacique).

Ainsi des structures multi-maillées, présentant une symétrie cinq comme celles d'un icosaèdre ou d'un décaèdre ont été trouvées plus stables à faible taille que les structures cristallines classiques des métaux. Aussi les nanoparticules peuvent acquérir de nouveaux comportements et pas seulement structuraux. Par exemple, le rhodium est non magnétique à l'état massif et il adopte un comportement ferromagnétique à l'échelle nanométrique [10].

Les nanomatériaux magnétiques ont été théoriquement explorés pour estimer leurs performances en technologie spintronique. Les nanomatériaux magnétiques s'avèrent être des matériaux prometteurs en raison des caractéristiques suivantes : leur spin électronique peut maintenir sa direction pendant longtemps, les informations peuvent être stockées et une manipulation quantique cohérente devrait être réalisable sur de longues périodes. En tant que contribution à l'enquête continue sur l'application de la spintronique, nous utilisons les structures spinelles comme modèle de nanomatériaux magnétiques. Nous utiliserons donc la méthode des simulations Monte Carlo dans le cadre du modèle d'Heisenberg pour étudier ses propriétés magnétiques.

Notons que les recherches ne se limitent pas aux systèmes des nanoparticules classiques mais aussi aux ferrites spinelles de structure core@shell qui présente un défi majeur dans l'interprétation des effets magnétiques. Cette structure de système n'est pas comprise dans ce travail mais il se peut qu'il soit un travail complémentaire dans une autre thèse.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres :

Le premier chapitre est entièrement consacré à une présentation sustente des propriétés magnétiques des nanostructures. Nous y exposons les différents termes d'énergie et processus de retournement de l'aimantation et les effets de réduction de la taille sur les propriétés magnétiques. Nous y présentons également une description phénoménologique du mécanisme de couplage magnétique.

Le second chapitre, quant à lui, montrera le rôle des simulations numériques et leurs apports à l'étude des matériaux. Ainsi, nous donnons une description de la technique de simulation utilisée dans notre travail, à savoir la méthode Monte Carlo (MC) et la validation du modèle d'Heisenberg.

Le troisième chapitre se rapporte à l'étude des propriétés magnétiques des nanostructures sous forme spinelles par simulation MC, particulièrement de la magnétite, à savoir leur comportement magnétique selon la composition chimique, la taille et la forme des grains. La rugosité de la surface de ces nanoparticules classiques nous a ramené dans ce chapitre à l'étude des autres structures ayant des défauts lacunaires comme la maghémite.

Le quatrième chapitre est centré sur la mise en œuvre d'une méthodologie qui permet de reproduire les cycles d'hystérésis d'une façon physique par la méthode Monte Carlo, avec un regard critique sur le choix des conditions de simulation et les limitations de l'outil. En effet, l'étude est dirigée vers des structures simples qui nous permettront de maîtriser l'impact de différents paramètres (la vitesse de balayage, la température, la constante d'anisotropie effective, la direction du champ par rapport à celle de l'anisotropie,...) sur les cycles d'hystérésis en implémentant plusieurs algorithmes (algorithme libre, algorithme du cône, algorithme mixte).



# Chapitre I

## Nanomatériaux magnétiques : Etat de l'art

Dans ce premier chapitre, nous allons mettre en place des outils et des concepts physiques qui vont nous être utiles pour la suite du manuscrit. Tout d'abord, nous décrirons brièvement des classes de matériaux magnétiques, nous aborderons ensuite les différentes interactions d'échange. Puis, nous allons rappeler les différentes contributions à l'énergie magnétique des matériaux magnétiques, en particulier les matériaux de type spinelle. Nous allons évoquer les grandeurs les plus importantes identifiables sur un cycle d'hystérésis utilisables pour caractériser les matériaux magnétiques. De plus, nous présenterons une description du mécanisme de retournement de l'aimantation dans un matériau soumis à un champ magnétique, tout en évoquant les effets de réduction de la taille sur les propriétés magnétiques. Un intérêt particulier sera porté à l'effet de surface.

### 1 Formalisme des propriétés magnétiques des matériaux

#### 1.1 Origine du magnétisme

L'explication et l'interprétation de l'évolution de la structure magnétique d'un matériau, imposent la nécessité de remonter à l'échelle atomique puis progressivement de passer à l'échelle de l'arrangement d'atomes et enfin du cristal. Pour comprendre l'origine du magnétisme de l'atome, il faut étudier le moment magnétique atomique résultant des électrons non appariés occupant les orbitales localisées des couches incomplètes. Ce moment magnétique est déterminé par le moment cinétique [11, 12]. Plus explicitement, chaque électron individuel dans un atome est caractérisé par un moment cinétique  $L$  associé à son mouvement orbital et un moment cinétique intrinsèque ou de spin  $S$ . Par conséquent, il y a deux sources de moment magnétique atomique. Le premier est le courant associé au mouvement orbital des électrons et le deuxième le spin de l'électron (*Fig. 1*).

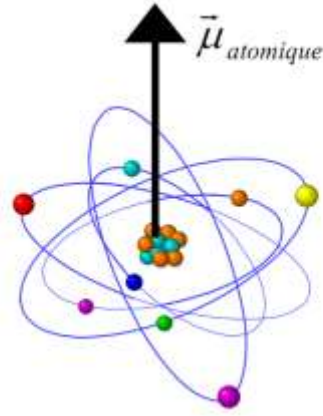


Figure 1: Trajectoire d'un électron autour du noyau [3].

Dans un atome à  $n$  électrons, le moment cinétique orbital est la somme des moments orbitaux de tous les électrons. Le même raisonnement est valable pour les moments cinétiques de spin [14–15]. De ce fait, les moments magnétiques orbitaux et de spin peuvent être exprimés par :

$$\vec{\mu}_S = -2\mu_B \vec{S} \qquad \vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \qquad (1.2)$$

Où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Le moment magnétique total  $\vec{\mu}$  est alors donné par :

$$\vec{\mu} = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \qquad (1.3)$$

Pour un atome à  $n$  électrons, les moments résultants  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  se combinent pour donner le moment cinétique total  $\vec{J}$  de l'atome à travers le couplage spin-orbit. En utilisant les règles de Hund, nous pouvons calculer le moment magnétique d'un atome isolé. Lorsque les atomes forment un solide ou une molécule, la situation est différente de celle du magnétisme dans un atome isolé. Dans ce cas, la formation de liaisons chimiques modifie en général la structure électronique du système de sorte que son magnétisme disparaît. Par conséquent, seuls les solides constitués d'atomes avec des couches incomplètes, faiblement affectés par les liaisons chimiques sont magnétiques. À titre d'exemple ; nous citons les composés des éléments de terres rares décrites par le modèle de Bohr.

Dans ce modèle, les sous couches 4f ne sont pas (ou peu) influencées par la présence des atomes voisins puisqu'elles sont incomplètes et leurs fonctions d'onde sont très localisées. Au contraire, les propriétés magnétiques des métaux 3d ne peuvent pas être décrites par le modèle de Bohr, parce que les sous-couches 3d incomplètes sont impliquées dans les liaisons chimiques. Néanmoins, ils peuvent être formulés par le modèle du magnétisme itinérant (modèle de Stoner) [16, 17].

Dans le cas des métaux 3d, les fonctions d'onde 3d responsables des propriétés magnétiques sont relativement plus étendues et fortement influencées par le champ cristallin. Il en résulte

que les moments orbitaux bloqués par la présence des atomes voisins n'interviennent pas dans les propriétés magnétiques. Par conséquent, leur magnétisme résulte d'un déséquilibre entre les populations de spin  $1/2$  et de spin  $-1/2$ . Ces moments orbitaux créent une aimantation définie par  $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{M}_i$  où la somme porte sur tous les moments magnétiques atomiques  $\vec{M}_i$  du système de volume  $V$ . Le modèle de Stoner donne une description de l'origine de ce déséquilibre [18]. En effet, dans le modèle de Stoner, les électrons 3d sont considérés comme des électrons libres avec une densité d'état parabolique divisée en deux branches : une pour les spins-up et l'autre pour les spins-down comme illustré sur la *figure 2*.

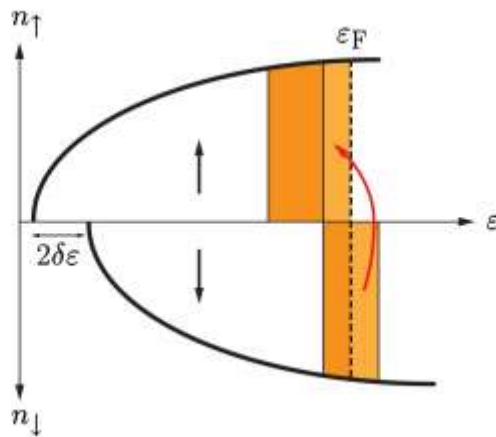


Figure 2: Évolution des populations de la bande 3d dans le modèle de Stoner. (↑) et (↓) représentent respectivement le spin up et down des électrons [18].

L'explication de Stoner s'appuie sur le principe d'exclusion de Pauli. À savoir, deux électrons avec le même spin ne peuvent pas exister dans le même état quantique et donc dans la même région de l'espace. En conséquence, la répulsion coulombienne entre deux électrons de spins opposés, qui peuvent se rapprocher les uns des autres, est supérieure à celle entre deux électrons de même spin.

Dans le modèle de Stoner, cet effet est pris en compte par une énergie potentielle d'interaction entre  $N$  électrons donnée par  $\eta N_{\uparrow}N_{\downarrow}$  où  $\eta$  exprime la différence de répulsion entre deux électrons de spins identiques et opposés  $N_{\uparrow}$  ( $N_{\downarrow}$ ) représente le nombre d'électrons de spin up (down). Dans ce cas, nous pouvons calculer la différence d'énergie entre un état non magnétique, où les deux branches de la densité d'états sont symétriques, et un état magnétique où les deux branches sont légèrement décalées par une énergie  $2\delta\epsilon$  [12], comme le montre la *figure 2*. En raison de ce décalage, la quantité  $n(\epsilon_F) \delta\epsilon$  de spins-down devient up. Dans cette expression,  $n(\epsilon_F)$  représente la densité d'état au niveau de Fermi. Par conséquent, la variation d'énergie cinétique est donnée par :

$$\Delta E_C = n(\varepsilon_F)(\delta_\varepsilon)^2 \quad (1.4)$$

Et la variation de l'énergie potentielle se définit par :

$$\Delta E_p = \eta \left[ \frac{N}{2} + n(\varepsilon_F)\delta_\varepsilon \right] \left[ \frac{N}{2} - n(\varepsilon_F)\delta_\varepsilon \right] - \eta \left( \frac{N}{2} \right)^2 = -\eta [n(\varepsilon_F)\delta_\varepsilon]^2 \quad (1.5)$$

Finalement, la variation de l'énergie totale du système est de la forme :

$$\Delta E = n(\delta_F)(\delta_\varepsilon)^2 [1 - \eta n(\varepsilon_F)] \quad (1.6)$$

Au cas où  $\eta n(\varepsilon_F) > 1$  nous trouvons  $\Delta E < 0$  qui est la condition pour que l'état magnétique soit stable selon le critère de stabilité de Stoner.

## 1.2 Classification magnétiques des matériaux

Les propriétés magnétiques des matériaux proviennent de leurs moments magnétiques atomiques produits par le spin et le moment cinétique de leurs électrons. Par conséquent, les matériaux sont classés en fonction de leur comportement dans un champ magnétique extérieur. En effet, certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres [19]. Cela peut s'expliquer par la nature des interactions entre les moments magnétiques atomiques qui s'établissent au sein de la structure. Les matériaux sont classés en fonction de leur comportement magnétique en deux catégories :

- les matériaux magnétiques non-ordonnés (magnétisme non-coopératif), tel que les diamagnétiques, les paramagnétiques et les super paramagnétiques [10, 19],
- les matériaux magnétiques ordonnés et qui présentent des électrons non appariés (magnétisme coopératif), comme les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques, les ferrimagnétiques et les anti-ferrimagnétiques [11, 19].

### 1.2.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété magnétique fondamentale. Il est extrêmement faible par rapport aux autres effets magnétiques. Par ailleurs, il tend à être submergé par tous les autres types de comportement magnétique. Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant que des atomes non-magnétiques dont tous les électrons sont appariés [11, 20].

Sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, le mouvement orbital des électrons est légèrement modifié. Ainsi, le courant induit génère une aimantation dans la direction opposée de celle du champ magnétique appliqué selon la loi de Lenz. Par conséquent, l'aimantation d'un matériau diamagnétique est proportionnelle au champ magnétique appliqué comme illustré sur la *figure 3*. Ce type de matériaux a une susceptibilité relative négative et très faible d'environ  $10^{-5}$  [21].

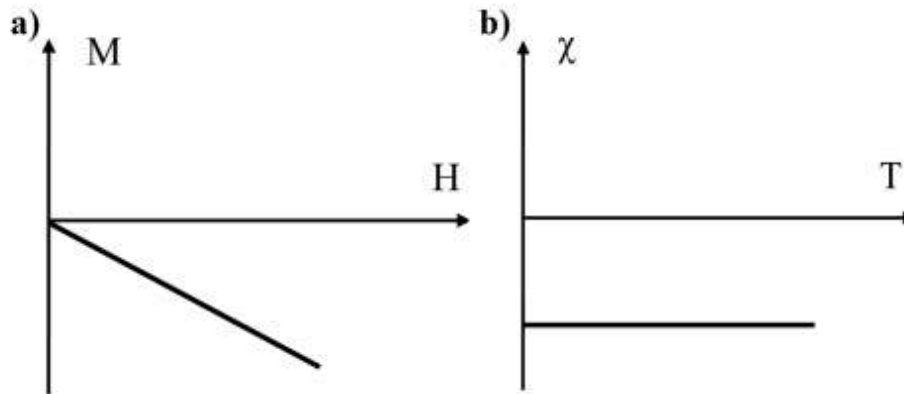


Figure 3: Variation de (a) l'aimantation en fonction du champ appliqué et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour un matériau diamagnétique [20].

Les matériaux diamagnétiques s'aimantent faiblement et leur aimantation est perdue dès que le champ magnétique est supprimé. Pratiquement tous les matériaux ont une contribution diamagnétique en raison de leur réponse totale à un champ magnétique [19]. Cependant, dans les matériaux contenant des moments magnétiques permanents, la contribution diamagnétique est généralement éclipsée par la réponse de ces moments. Parmi les substances qui présentent un comportement diamagnétique, il existe : le quartz, la calcite, les feldspaths, le bismuth métallique et certaines autres molécules organiques comme le benzène [20].

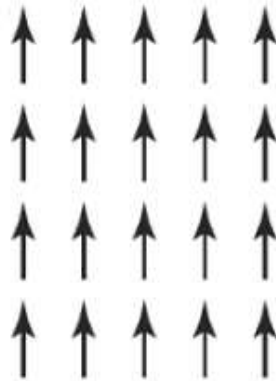
### 1.2.2. Paramagnétisme

Dans ces matériaux, les atomes ou les ions possèdent des électrons non-appariés dans des orbitales partiellement remplies. Cela signifie que dans une substance paramagnétique, chaque atome a un petit moment magnétique net [20]. Il convient de noter qu'il n'y a pas d'interaction entre ces moments magnétiques. Par conséquent, en présence d'un champ magnétique extérieur, l'agitation thermique empêche l'alignement partiel de ces moments magnétiques atomiques dans la direction du champ magnétique appliqué. Cela entraîne une aimantation nette positive et une susceptibilité positive de l'ordre  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$ .

Cependant, l'aimantation d'un matériau paramagnétique est perdue quand le champ est supprimé en raison des effets thermiques [19, 21]. Si la température de la substance paramagnétique augmente, l'alignement des moments magnétiques sera perturbé. Par conséquent, la susceptibilité magnétique dépend de la température. Plus précisément, la susceptibilité paramagnétique est inversement proportionnelle à la température absolue selon la loi de Curie. À température ambiante, la plupart des minéraux contenant du fer sont paramagnétiques [11, 20].

### 1.2.3. Ferromagnétisme

Quand nous pensons à des matériaux magnétiques, les premiers éléments qui se présentent à notre esprit sont le fer, le nickel, le cobalt et la magnétite. Ces derniers sont généralement appelés matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux, il existe une forte interaction entre les moments magnétiques qui entraîne les forces d'échange et qui est dû à l'échange des électrons [10]. Sous l'influence des forces d'échange, les moments magnétiques sont alignés parallèlement comme montré dans la *figure 4* [19, 22].



*Figure 4: Arrangement des moments magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques.*

Dans les matériaux ferromagnétiques, les spins de deux électrons voisins sont orientés de telle façon qu'une forte interaction se développe entre les atomes contenant ces électrons. Il s'agit d'un effet quantique. C'est la raison pour laquelle ces moments magnétiques sont alignés parallèlement les uns aux autres, même en absence du champ externe. Par ailleurs, la température influence fortement les propriétés magnétiques des matériaux.

En effet, l'aimantation d'un tel matériau décroît lorsque la température augmente pour s'annuler à une température de transition ordre/désordre caractéristique appelée température de Curie  $T_c$  [19, 21]. À des températures supérieures à  $T_c$ , ces matériaux deviennent paramagnétiques. Le comportement ferromagnétique existe dans les métaux de transition et les terres rares, mais aussi dans les alliages, les oxydes et les complexes de ces éléments [11, 22].

### 1.2.4. Antiferromagnétisme

L'ordre antiferromagnétique se produit dans les métaux de transition 3d lorsque les distances interatomiques sont suffisamment petites pour que le couplage entre spin voisin devienne négatif. Dans les matériaux antiferromagnétiques les atomes s'organisent de façon que deux atomes voisins puissent avoir des moments opposés [19, 20], comme le montre *la figure 5*.

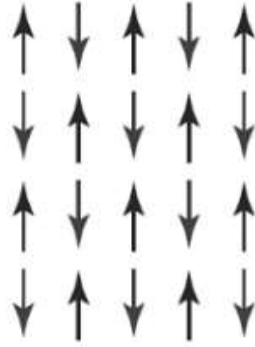


Figure 5: Alignements de spins dans un matériau antiferromagnétique.

En effet, les matériaux antiferromagnétiques se composent de deux sous-réseaux magnétiques aimantés en sens inverses. Par conséquent, l'aimantation de l'ensemble est nulle. Ainsi la susceptibilité est faiblement positive à cause des valeurs négatives des interactions d'échange entre les atomes voisins. La susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique atteint son maximum à la température de Néel [20, 22]. Au-delà de cette température, l'ordre antiferromagnétique disparaît et le matériau se comporte comme un paramagnétique. De nombreux composés connus des métaux de transition, tels que les oxydes de cobalt, nickel, chrome et manganèse sont antiferromagnétiques [11].

### 1.2.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est observé uniquement dans les composés qui ont des structures cristallines plus complexes que celles des métaux purs. Le ferrimagnétisme peut être considéré comme un comportement intermédiaire entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Les matériaux ferrimagnétiques se décomposent en deux (ou plusieurs) sous-réseaux magnétiques avec des spins inégaux [10, 21, 22]. Au sein de ces matériaux, les interactions d'échange mènent à un alignement parallèle des spins du même sous-réseau et à un alignement antiparallèle des spins des deux sous-réseaux différents comme illustré sur la *figure 6*.

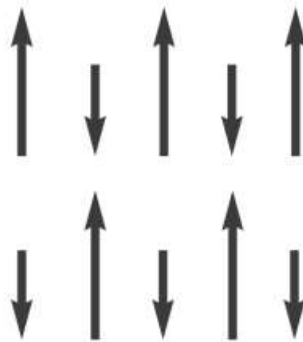


Figure 6: Alignements de spins dans un matériau ferrimagnétique.

Cependant, comme les spins ne se compensent pas totalement, le matériau ferrimagnétique présente une aimantation plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques en absence d'un champ magnétique appliqué. Cependant, Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les spins ont tendance à s'aligner parallèlement au champ [20]. Les matériaux ferrimagnétiques ont des conductivités électriques faibles et trouvent de nombreuses applications industrielles tel que les applications qui nécessitent un matériau avec une aimantation spontanée pour fonctionner à des fréquences élevées (transformateurs) [19, 21].

### **1.2.6. Antiferrimagnétisme**

Les matériaux antiferrimagnétiques ont une apparence similaire à celle des matériaux antiferromagnétiques. Effectivement, dans les matériaux antiferrimagnétiques, les spins sont répartis en deux (ou plusieurs) sous-réseaux magnétiques inégaux, à l'intérieur desquels les interactions sont antiferromagnétiques. Les spins sont donc antiparallèles entre eux. C'est le cas notamment dans certains composés comportant deux types d'atomes de moments magnétiques de spins différents [20].

## **1.3 Température de transition**

L'ordre magnétique des matériaux est fortement influencé par le changement de la température. Ainsi, un matériau présente différents comportements magnétiques en fonction de sa température.

### **1.3.1. Température de Curie**

Les matériaux ferromagnétiques perdent leurs propriétés particulières au-dessus d'une température critique  $T_c$  appelée température de Curie. La température de Curie est la température à laquelle un matériau ferromagnétique devient paramagnétique sous l'influence d'une hausse de température. Au-dessous de la température de Curie, les interactions ferromagnétiques tendent à aligner parallèlement les moments magnétiques voisins dans le matériau [23]. Cependant, en augmentant la température, les spins fluctuent rapidement. En effet, la transition se produit à la température critique quand l'énergie d'agitation thermique des spins domine l'énergie d'interaction magnétique. Ce processus est réversible car l'ordre ferromagnétique réapparaît dans le système quand sa température redescend en dessous de la température de Curie. La valeur de la température de Curie varie d'un matériau à l'autre. À titre d'exemple, les températures de Curie, sont respectivement pour le fer, le cobalt, le nickel et la magnétite : 1044K, 1388K, 628K et 856K [24].



### 1.3.2. Température de Néel

Dans un matériau antiferromagnétique, la température de Néel  $T_N$ , est la température à laquelle le matériau présente une transition de phase vers un comportement paramagnétique. Cette température est similaire à la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques. Comme les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas une aimantation spontanée, la transition de phase se manifeste par l'apparition de pic dans le graphe de la susceptibilité. Au-dessus de la température de Néel, la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss [24, 25].

### 1.3.3. Température de compensation

Contrairement aux matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques peuvent présenter, sous certaines conditions, une température de compensation  $T_{comp}$  proche de la température ambiante. La température de compensation  $T_{comp}$  est la température à laquelle, l'aimantation totale du système disparaît en dessous de la température critique. Elle apparaît en raison de la nature d'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux inégaux A et B qui forment le matériau ferrimagnétique [26, 27]. À la température de compensation  $T_{comp}$ , les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont alignés antiparallèlement et ont la même valeur absolue. Ainsi, la température de compensation  $T_{comp}$  peut être déterminée par le point d'intersection des valeurs absolues des aimantations des deux sous-réseaux A et B. Par conséquent, au point de compensation, nous devons avoir :

$$|m_A(T_{comp})| = |m_B(T_{comp})|$$

L'apparition du point de compensation rend le matériau prometteur pour des applications technologiques importantes, notamment dans le domaine de l'enregistrement thermomagnétique. En outre, certaines nouvelles propriétés physiques ont été observées au point de compensation. Par exemple, il a été constaté que le champ coercitif présente un pic au point de compensation, favorisant ainsi la création de petits domaines magnétiques stables [26]. Cette dépendance en température de ce dernier au point de compensation peut être appliquée à l'écriture et à l'effacement dans les médias d'enregistrement magnéto-optiques à haute densité, où les changements de température sont atteints par un échauffement local des films par un faisceau laser focalisé. Il a notamment été démontré que l'utilisation des films amorphes ferrimagnétiques avec des températures de compensation plus élevées que la température ambiante, permet d'atteindre une capacité d'écrasement direct dans des supports d'enregistrement magnéto-optique. L'importance technologique de ce genre de température est évidente puisqu'un petit champ est suffisant pour changer le signe de l'aimantation totale du système [25].

### 1.3.4. Température de blocage

À l'échelle nanométrique, la température de blocage et le temps de retournement des spins ont un effet crucial sur les moments magnétiques des nanoparticules. De nombreuses notions très importantes en découlent, comme le super-paramagnétisme et la température de blocage. La température de blocage  $T_B$  est une grandeur physique qui dépend du matériau lui-même. Elle peut être obtenue à partir du pic de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. La phase magnétique des nanoparticules est déterminée par la température de blocage. En effet, au-dessus de cette température, un matériau ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient super-paramagnétique. La température de blocage peut également être définie comme celle à laquelle le temps de relaxation devient égal au temps de mesure expérimentale [24, 28].

### 1.3.5. Température de déblocage

La température de déblocage est la température à laquelle une composante de l'aimantation d'un matériau devient thermiquement démagnétisée dans une expérience de laboratoire. Le déblocage se produit au cours du chauffage en laboratoire lorsque le temps de relaxation des nanoparticules portant l'aimantation devient équivalent à celui auquel le matériau est maintenu à une température élevée [24, 28].

## 1.4 Classification de Néel

Dans la théorie du ferrimagnétisme de Néel, il est possible de classer la variation thermique de l'aimantation spontanée totale en cinq catégories principales [29]. Ces catégories sont : type Q, type P, type N, type L et type M. En outre, Strečka a montré l'existence d'autres types d'aimantation [30], tels que le type R, le type S et le type W. La variation thermique de différents types d'aimantation est montrée dans la *figure 7*.

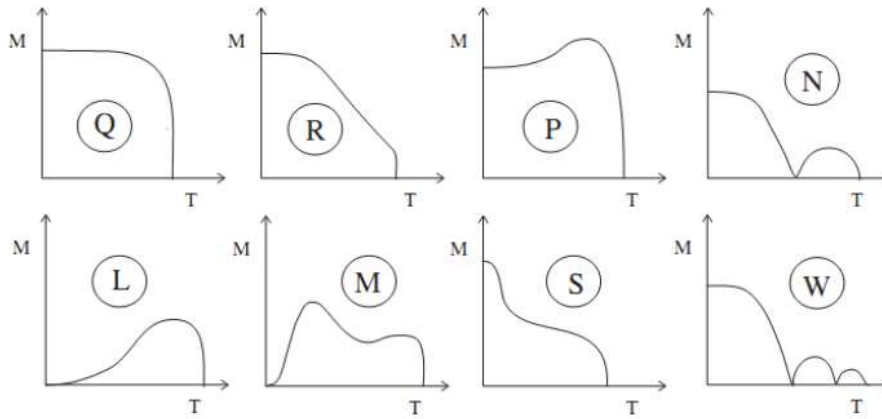


Figure 7: Représentation schématique de la variation thermique de différents types d'aimantation [29].

Selon la **figure 7**, les dépendances de type Q et de type R présentent une diminution monotone de l'aimantation lorsque la température augmente. De plus, la variation thermique de l'aimantation de type Q est presque analogue à celle de type R. La seule différence est la diminution rapide de l'aimantation type Q au voisinage de la température critique, tandis que l'aimantation type R se caractérise par une baisse relativement rapide dans la gamme de températures intermédiaires avant de s'annuler brusquement au point critique.

L'aimantation de type P augmente et atteint une valeur maximale lorsque la température augmente ; alors que la courbe de type N est caractérisée par un point de compensation où l'aimantation résultante disparaît. La courbe de type L est très analogue à la dépendance de type P. Cependant, l'aimantation résultante commence à partir de zéro dans ce cas particulier. De même, la dépendance de type M commence également à partir de zéro tout en ayant deux maxima distincts avant la température critique. L'aimantation de type S présente trois phases principales. Dans un premier temps, nous constatons une décroissance rapide, suivie d'une diminution presque complète dans la gamme de températures intermédiaires, et enfin, une troisième baisse rapide au voisinage de la température critique. La courbe de type W présente deux points de compensation avant la température critique.

### 1.5 Interactions magnétiques

L'origine du champ effectif est l'interaction d'échange qui reflète la répulsion de Coulomb de deux électrons voisins. Selon le principe d'exclusion de Pauli, les électrons ne peuvent pas être au même endroit dans le même état quantique s'ils ont le même spin. Il y a une différence d'énergie entre les configurations à spins parallèles  $\uparrow\uparrow$  et antiparallèles  $\uparrow\downarrow$  des atomes voisins  $i$  et  $j$ . L'échange interatomique dans les isolants est généralement plus faible que l'échange intra

atomique ferromagnétique entre les électrons d'un même atome, ce qui conduit à la première règle de Hund [13].

### 1.5.1. Interactions magnétiques dipolaires

La première interaction censée jouer un rôle crucial dans les phénomènes de magnétisme est l'interaction magnétique dipolaire [11, 13]. L'énergie des deux dipôles magnétiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  séparés par le vecteur  $\vec{r}$  est donnée par :

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\mu_1 \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})) \quad (1.7)$$

Pour une estimation de cette énergie, nous choisissons des valeurs typiques avec  $\mu_1 = \mu_2 = 1\mu_B$  et  $r = 2\text{Å}$ . Nous trouvons :

$$E = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{2\pi r^3} = 2.1 \cdot 10^{-24} J \quad (1.8)$$

La température correspondant ( $E = K_B \cdot T$ ) est bien au-dessous de 1K. L'interaction magnétique dipolaire est trop faible pour provoquer le ferromagnétisme [11].

### 1.5.2. Interactions magnétiques directes

- *Echange directe*

Pour un modèle simple avec seulement deux électrons qui présentent des vecteurs de position  $r_1$  et  $r_2$ , la fonction d'onde totale est composée du produit des fonctions d'onde  $\psi_1(r_1)$  et  $\psi_2(r_2)$  des deux électrons. Par conséquent, le module carré de la fonction d'onde doit être invariant par échange des deux électrons. Puisque les électrons sont des fermions, le principe d'exclusion de Pauli doit être respecté, ce qui conduit à une fonction d'onde antisymétrique [11, 19]. Prenant en considération le spin des électrons, deux possibilités sont données : une partie spatiale symétrique en combinaison avec une partie de spin antisymétrique ou une partie spatiale antisymétrique en combinaison avec une partie de spin symétrique.

### 1.5.3. Interactions magnétiques indirectes

Selon le type des matériaux magnétiques considérés, nous distinguons différentes classes des interactions d'échange indirect.

- *Interaction superéchang*

Ce type d'interaction d'échange indirect se produit dans les solides ioniques. L'interaction d'échange entre les ions magnétiques non voisins s'effectue via l'intermédiaire d'un ion nonmagnétique situé entre les deux. La distance entre les ions magnétiques doit être assez

grande pour que l'échange direct puisse avoir lieu. Un exemple de solide ionique antiferromagnétique est l'oxyde de manganèse  $MnO$ . Dans ce matériau, chaque ion  $Mn^{2+}$  présente 5 électrons dans sa couche d avec des spins tous parallèles en raison de la règle de Hund [11].

Les ions  $O^{2-}$  par contre possèdent des électrons qui occupent entièrement l'orbitale p. De ce fait, les spins sont tous alignés de façons antiparallèles. Il existe deux possibilités pour l'alignement des spins dans les atomes de Mn voisins ; un alignement parallèle qui conduit à un arrangement ferromagnétique ou un alignement antiparallèle qui mène à un arrangement antiferromagnétique. Cette dernière configuration est favorisée énergétiquement et induit une délocalisation des électrons impliqués en raison d'une diminution de l'énergie cinétique, comme le montre la *figure 8*.

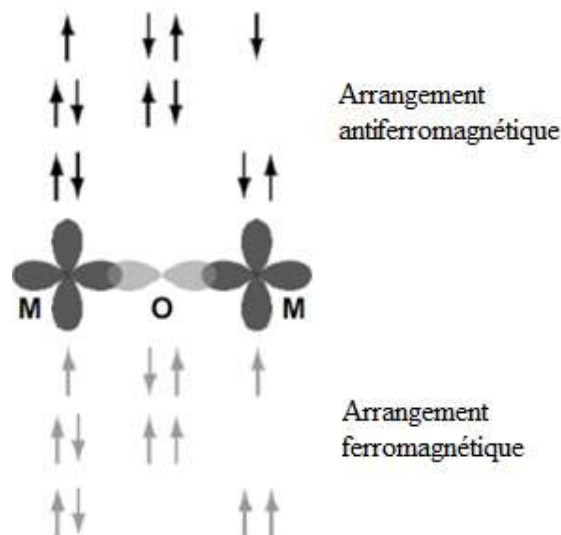


Figure 8: Présence d'une interaction super échange dans un oxyde magnétique. Les flèches représentent les spins des électrons impliqués dans l'interaction entre le métal (M) et un atome d'oxygène (O).

- **Interaction double échange**

Le mécanisme de double-échange est un type d'échange magnétique qui peut surgir entre les ions dans différents états d'oxydation. Cette interaction apparaît entre les ions 3d ayant des électrons d localisés et délocalisés. Ce modèle ressemble superficiellement à l'interaction super échange.

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 [11]. En plus des interactions super échange et double échange, une autre

interaction peut être présente dans les matériaux antiferromagnétiques présentant un faible moment magnétique, il s'agit de l'interaction antisymétrique.

- **Échange antisymétrique**

L'interaction antisymétrique, connue aussi par l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya, est une correction relativiste du super-échange, et sa force est proportionnelle à la constante de couplage spin orbite. La théorie Dzyaloshinskii-Moriya a été développée pour expliquer le faible moment magnétique présent dans des antiferromagnétiques telle que l'hématite  $\alpha - Fe_2O_3$ . L'interaction antisymétrique est proportionnelle au couplage spin-orbite, et faible en général par rapport au super échange magnétique [11, 30].

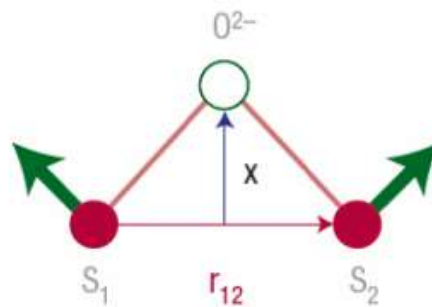


Figure 9: Effet de l'interaction antisymétrique Dzyaloshinskii-Moriya.

L'hamiltonien du système peut alors s'écrire sous la forme :

$$H = -D \cdot (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)$$

Où  $D$  est le vecteur de Dzyaloshinskii qui est un vecteur constant parallèle à l'axe d'ordre 3 et  $S_1$  et  $S_2$  sont deux spins voisins non équivalents.

- **Interaction RKKY**

L'interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) 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 [11, 30]. L'interaction RKKY est une interaction très forte et à longue distance (**Fig. 10**). L'hamiltonien de l'interaction RKKY est un hamiltonien d'échange entre le spin  $S_1$  d'un premier moment magnétique local et le spin  $S_2$  d'un second moment magnétique local. Il s'exprime comme suit :

$$H_{RKKY} = J_{RKKY}(r) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Où  $J_{RKKY}$  est la constante de couplage de l'interaction RKKY.

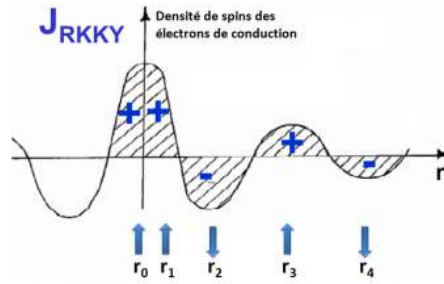


Figure 10 : Signe de la fonction de couplage  $J_{RKKY}$  et type de couplage en fonction de la position atomique  $r_i$  [30].

## 2 Le magnétisme des nanoparticules

### 2.1 Généralité

Les propriétés magnétiques des nanoparticules sont très sensibles à la taille, la composition et l'environnement chimiques donnant ainsi lieu à de nombreux phénomènes physiques. En absence de champ magnétique, un matériau ferromagnétique de grande dimension se divise en domaines magnétiques, mais lorsque les dimensions de ce dernier diminuent jusqu'à un volume critique, au-dessous duquel l'énergie requise pour ajouter une paroi devient plus grande que l'énergie de champ démagnétisant, dans ce cas, l'état mono domaine devient l'état d'aimantation le plus stable.

Le diamètre critique est donné par la formule suivante [31] :

$$D_c = 18 A K_{eff} \mu_0 M_s^2 \quad (1.9)$$

Où :

- ✓  $A$  : constante d'échange (J/m)
- ✓  $K_{eff}$  : constante d'anisotropie uni axiale (KJ/m<sup>3</sup>)
- ✓  $\mu_0$  : perméabilité magnétique du vide ( $4\pi \cdot 10^{-7}$  N/A<sup>2</sup>)
- ✓  $M_s$  : aimantation à saturation (Am<sup>2</sup>/kg)

Le diamètre critique dépend du type de matériau et de l'anisotropie effective de la particule [11]. Il est de l'ordre de 15 nm pour la magnétite  $Fe_3O_4$ . Une particule mono domaine porte un moment magnétique permanent appelé macro spin, qui est la somme des moments magnétiques des atomes qui la constituent.

### 2.2 Superparamagnétisme

Pour définir le Super-paramagnétisme, il faut considérer une absence d'interaction entre les nanoparticules monodomaines, c'est à dire que les particules sont isolées les unes des autres. A l'équilibre thermique, le macros spin d'un mono domaine est orienté le long d'un axe dit de facile

aimantation et peut adopter deux positions d'équilibre : parallèle ou antiparallèle (**Fig. 11**). L'énergie d'anisotropie  $E_A$  permet de garder l'orientation du moment magnétique [32]. Elle est décrite par la formule :

$$E_A = K_{eff} V \sin^2(\theta) \quad (1.20)$$

Où :

- $K_{eff}$  : constante d'anisotropie effective uni axiale par unités de volume ( $J/m^3$ )
- $V$  : volume de la nanoparticule ( $m^3$ )
- $\theta$  : Angle que fait le moment magnétique avec l'axe de facile aimantation (degré)

Le passage du macrospin d'une position d'équilibre à l'autre nécessite une énergie d'activation équivalente à l'énergie d'anisotropie maximale :

$$E_A = K_{eff} V \quad (1.21)$$

En tenant compte de la taille des particules mono domaines, la barrière d'énergie est très faible, de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique  $K_B T$  où :

$$K_B T = 0,025 \text{ eV à } T = 300K$$

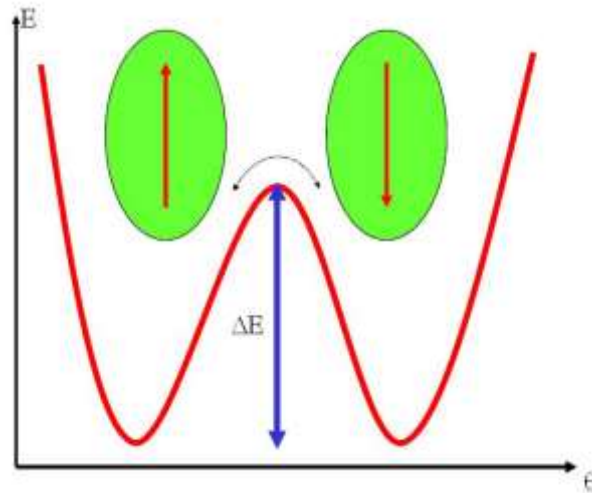


Figure 11: Représentation schématique de l'énergie d'une nanoparticule monodomaine avec une anisotropie.

De ce fait, à une température pour laquelle  $K_B T > K_{eff} V$ , le macrospin relaxe entre deux positions d'équilibre. Ce comportement est appelé superparamagnétisme par Néel [33]. Louis Néel et J.Brown [33] ont montré que le temps de relaxation nécessaire pour franchir la barrière d'énergie est décrit par la loi d'Arrhenius [34, 35].

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_A}{K_B T} \quad (1.22)$$

$\tau$  : temps de relaxation (s)

$\tau_0$  : temps intrinsèque de retournement de l'aimantation (varie entre  $10^{-9}$  et  $10^{-13}$ s)



$K_B$  : constante de Boltzmann ( $J \cdot K^{-1}$ )

T : température (K)

L'observation du phénomène de relaxation dépend du temps d'acquisition de la mesure qui est  $\tau_m$  associé à la technique de mesure. Si ce temps est inférieur au temps de relaxation ( $\tau_m < \tau$ ), les moments n'auront pas le temps de fluctuer, et le système sera bloqué. On introduit alors la température dite de blocage qui est la température pour laquelle le temps de mesure sera égal au temps de relaxation. Il s'agit donc d'une température de transition entre deux états, l'état super paramagnétique et l'état bloqué. L'ordre magnétique ne pourra donc être observé qu'en dessous d'une température critique, dite température de blocage  $T_B$ , pour laquelle l'orientation du moment magnétique de chaque particule devient bloquée. Cette température de blocage dépend de la taille des nanoparticules et de leur anisotropie.

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{K_B \ln \frac{\tau_m}{\tau_0}} \quad (1.23)$$

### 2.3 Anisotropie magnétique

Les propriétés magnétiques d'un matériau dépendent de la direction selon laquelle on les observe. Le terme anisotropie magnétique est utilisé pour décrire l'effet de l'énergie intérieure sur la direction d'aimantation.

Dans les matériaux magnétiques cristallins, l'anisotropie provenant de l'environnement local qui joue un rôle prépondérant, porte le nom d'anisotropie magnéto cristalline, l'énergie magnéto cristalline trouve son origine dans le couplage spin-orbite, entre les moments magnétiques et le réseau cristallin [36]. Etant donné que, d'un moment magnétique à son voisin les directions ne changent que très peu, le type du réseau cristallin donnera des directions privilégiées d'alignement des moments magnétiques, qui sont les axes de facile aimantation.

Dans le cas d'un cristal de symétrie cubique, l'énergie magnéto cristalline s'écrit sous la forme [37,38] :

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (1.24)$$

Où  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'anisotropie et  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  désigne les cosinus des angles que fait l'aimantation avec les axes cubiques. Dans les cas de particules très fines ou de couches minces, il faut prendre en compte la rupture de symétrie de translation au niveau des atomes de surface, qui leur confère une anisotropie différente de celle des atomes situés à l'intérieur du matériau. Ceci entraîne un désordre magnétique de surface, d'où l'apparition de l'anisotropie de surface, dont l'énergie s'écrit comme [39]:

$$E = K_s \sin^2 \theta \quad (1.25)$$

Avec  $K_s$  l'anisotropie de surface et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface. Il existe d'autres types d'anisotropie magnétique, parmi lesquels on cite :

*L'anisotropie magnéto-élastique*, qui naît des contraintes et des distorsions au niveau des interfaces. Ces contraintes peuvent affecter l'anisotropie magnéto cristalline et modifier l'orientation de l'aimantation par le biais d'un couplage magnéto-élastique.

*L'anisotropie magnétique de forme*, qui est liée à la géométrie de l'échantillon, elle résulte de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques sur l'ensemble de l'échantillon. Il se traduit par l'existence d'un champ induit, appelé champ dipolaire, ou champ démagnétisant, dû à la discontinuité de la composante de l'aimantation normale à la surface.

### 3 Nanoparticules de Fer

Le fer massif possède plusieurs formes selon la température et le traitement thermique subi. La structure stable à température ambiante est la structure cubique centrée (phase  $\alpha$ , groupe d'espace 229) de paramètre de maille  $a = 2,8665 \text{ \AA}$  à  $25^\circ\text{C}$  [40, 41]. Au-dessus de  $910^\circ\text{C}$  on trouve l'austénite de structure CFC (phase  $\gamma$ ,  $a = 3,5910 \text{ \AA}$ ). Il existe également à haute pression une forme hexagonale (Groupe d'espace 194,  $a = 2,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,93 \text{ \AA}$ , [42]). Le fer sous forme de nanoparticules peut présenter la structure CC stable à l'ambiante.

Pour une taille supérieure à quelques dizaines de nanomètres, les particules présentent la même structure cristalline que le matériau à l'état massif, car le rapport surface/volume n'est pas encore trop important. Pour des tailles plus petites, certaines particules adoptent une structure cristalline n'existant qu'en état métastable dans le massif et d'autres présentent un arrangement atomique non périodique impossible à trouver dans un matériau [43]. Nous allons voir dans ce projet de thèse les structures et les morphologies les plus fréquemment trouvées dans des nanoparticules comme le cas des ferrites spinelles.

### 4 Ferrites spinelles

Les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques très importants de point de vue technologique, en raison de leurs propriétés magnétiques (forte aimantation et grande température de curie) et électriques (résistivité élevée, faible perte diélectrique). Les ferrites sont intensément employées dans les dispositifs à micro-ondes, les têtes d'enregistrement magnétique [44, 45],... etc. Ainsi la connaissance de la structure, de la distribution des cations et de l'alignement de spin, sont essentielles pour comprendre les propriétés de ces matériaux.

## 4.1 Structure cristalline

Les ferrites de structure spinelle forment des cristaux de symétrie cubique de type  $MgAl_2O_4$  dont la formule générale est  $AB_2O_4$ , où B correspond à un cation trivalent (Fe pour le cas des ferrites) et A est un cation divalent (Co, Zn, Ni, Mn, Sn, Fe,...). Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$ , de rayon relativement élevé par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle, forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Les sites tétraédriques sont généralement désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. Dans le site A, le cation est entouré par quatre ions d'oxygène, tandis que dans le site B le cation est entouré par six ions oxygène [46]. La maille primitive (*Fig. 12*) du réseau contient huit cubes d'arrête  $a/2$  et possède ainsi 32 sites octaédriques, dont 16 sont occupés, et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés.

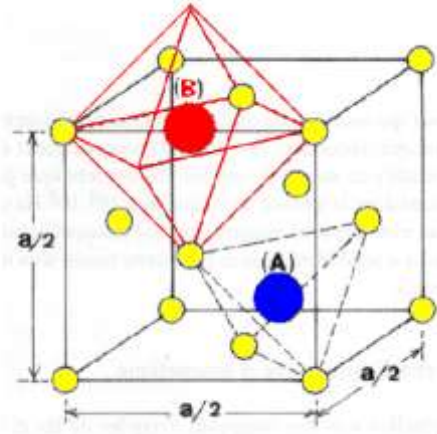


Figure 12: Représentation d'un huitième de la structure spinelle (B ; sites octaédriques A : sites Tétraédriques, Bulle jaunes ions  $O^{2-}$ ).

## 4.2 Position des différents atomes

Au-dessus de la température de Verwey (120K), la structure de la magnétite,  $(Fe^{3+})_A[Fe^{3+}Fe^{2+}]_BO_4$ , appartient également au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . L'affinement de la structure de  $Fe_3O_4$  au-dessus de la température de Verwey est donné dans le *tableau 1*.

Atome	Symétrie ponctuelle	X	Y	Z
$Fe_A$	$\bar{4} 3m$	1/8	1/8	1/8
$Fe_B$	$\bar{3} m$	1/2	1/2	1/2
O	3m	0,25490	0,25490	0,25490

Tableau 1 : Coordonnées réduites des atomes dans la maille cubique de  $Fe_3O_4$ .

Les translations du réseau CFC sont  $((0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2))$ .

Chaque cation en site tétraédrique est entouré de quatre atomes oxygène à une distance de  $0,216 \times a$  et chaque cation en site octaédrique est entouré de 6 ions oxygène à une distance de  $0,250 \times a$ . Le paramètre de maille vaut  $a = 8,3939 \text{ \AA}$  à 130 K.

Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre  $u$ , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre  $u$  a une valeur de 0,375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la **Fig. 12**. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à  $(0,125, 0,125, 0,125)$ , comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de  $u$  est 0,25 [46].

### 4.3 Les différents types spinelles

La distribution de cation est indiquée par  $(A) [B_2]O_4$  où les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques, et les cations entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques. Le mode de répartition des cations sur les sites tétraédriques et octaédriques permet de distinguer trois types de ferrites spinelles.

#### 4.3.1. Spinnelle normale

Quand les sites tétraédriques sont occupés par des cations divalents et les sites octaédriques par des cations trivalents, la structure spinelle est dite normale ou directe. Les spinelles directes les plus connus sont les ferrites de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) et les ferrites de cuivre ( $CuFe_2O_4$ ).

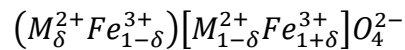
#### 4.3.2. Spinnelle inverse

Dans ce type de spinelle, les cations trivalents se répartissent entre les deux sites octaédriques et tétraédriques à proportions égales, tandis que les cations divalents occupent seulement les

sites octaédriques. Les ferrites de nickel ( $NiFe_2O_4$ ), les ferrites de cobalt ( $CoFe_2O_4$ ) et la magnétite ( $Fe_3O_4$ ) caractérisent ces spinelles.

### 4.3.3. Spinnelle mixte

Dans la plupart des spinelles mixtes, les cations divalents et trivalents se trouvent à la fois sur les sites A et B ( $MnFe_2O_4$  en constitue l'exemple). Dans ce cas, la distribution cationique est caractérisée par un degré d'inversion  $\delta$  avec une valeur allant de 0 pour une distribution normale, jusqu'à 1 pour une distribution inverse. La formule chimique correspondante s'écrit sous la forme suivante :



Le paramètre  $\delta$  dépend fortement du mode d'élaboration de ces ferrites.

Spinnelle		a(Å)
Direct	$CuFe_2O_4$	8,37
	$ZnFe_2O_4$	8,44
Inverse	$CoFe_2O_4$	8,39
	$NiFe_2O_4$	8,33
	$Fe_3O_4$	8,40
Mixte	$(Mn_{1-\delta}Fe_{\delta})[Mn_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4$	8,51
	$(Mg_{1-\delta}Fe_{\delta})[Mg_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4$	8,36

Tableau 2: Distribution cationique dans quelques ferrites spinelles.

## 5 Propriétés magnétique des ferrites spinelles

### 5.1 Moment à saturation des ferrites spinelles

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à  $T \approx 0K$ . Le **tableau 2** recense les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré. On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable [47].

## 5.2 Température de Curie

La température de Curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Avant d'atteindre cette température, on observe une décroissance de l'aimantation à saturation. Il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de Curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisées actuellement pour les transformateurs des alimentations à découpage doivent pouvoir fonctionner jusqu' à 100°C sans dégradation des performances : leur température de Curie est proche de 250°C. Les températures de Curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le *tableau 3* [48].

Ferrites à structure spinelle $Fe_3O_4$	Température de Curie (°C)
$MnFe_2O_4$	300
$FeFe_2O_4$	585
$CoFe_2O_4$	520
$LiFe_2O_4$	670
$NiFe_2O_4$	585
$CuFe_2O_4$	455

Tableau 3: Température de Curie pour les principales ferrites à structure spinelle.

## 5.3 Différents couplages magnétiques dans une structure spinelle

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super-échange. L'ordre magnétique résulte de la nature ferro ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage A-B), entre cations de sites A (couplage A-A) et entre cations de sites B (couplage B-B). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages A-B (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants.

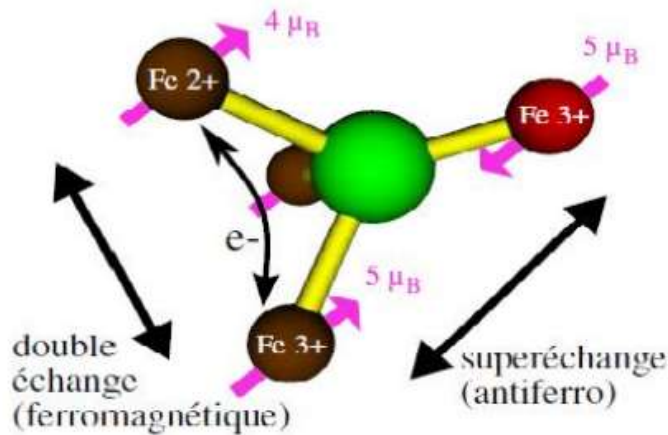


Figure 13: Schéma représentant les couplages de double échange et de super échange dans la magnétite.

En ce qui concerne les interactions d'échange ayant lieu dans la magnétite, on pourra dire qu'il existe différents types d'échanges possibles :

- ✓ Interaction par double échange entre les ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , qualifiée généralement comme ferromagnétique et représentée par une constante de couplage  $J_{BB}$ .
- ✓ Interaction antiferromagnétique par super échange entre les ions  $Fe^{3+}$  des sites A et B via les atomes d'oxygènes et représentée par une constante de couplage  $J_{AB}$ .
- ✓ Interaction antiferromagnétique faible entre les ions des sites A (dans la plupart des cas, elle est considérée comme négligeable) et représentée par une constante de couplage  $J_{AA}$ .
- ✓ Aucun double échange entre les ions  $Fe^{2+}$  du site B et les ions  $Fe^{3+}$  du site A n'est possible du fait que ces ions sont orientés antiparallèlement.

En ce qui concerne les interactions d'échange ayant lieu dans la ferrite de cobalt, on distingue :

- ✓ Interactions de superéchange ayant lieu entre les cations des sites tétraédriques et octaédriques via les anions d'oxygène, de type antiferromagnétique, d'intégrale d'échange  $J_{AB}$ .
- ✓ Interactions antiferromagnétiques entre les ions  $Fe^{3+}$  des sites A, d'intégrale d'échange  $J_{AA}$ .
- ✓ Interactions de double échange ayant lieu entre les ions  $Fe^{3+}$  et les ions  $Co^{2+}$  des sites B de type ferromagnétique et d'intégrale d'échange  $J_{BB}$ .

#### 5.4 Le ferrimagnétisme dans la structure spinelle

Les composés spinelles constituaient les premiers exemples de la théorie de Néel sur le ferrimagnétisme [49]. Dans cette théorie, les propriétés magnétiques peuvent-être décrites à partir de deux sous-réseaux non équivalents entre lesquels il existe des interactions d'échange

pouvant être approximées par un champ moléculaire de Weiss. A des températures plus basses, les moments magnétiques s'orientent parallèlement dans chaque sous-réseau et antiparallèlement entre sous-réseaux.

## 6 Rôle des paramètres physico-chimiques sur les propriétés magnétiques des ferrites spinelles.

### 6.1 Inversion cationique

Les ferrites de type spinelle de forme  $MFe_2O_4$  (M=Co, Zn, Ni, Cd,.....) à l'état massif ont fait l'objet de nombreuses investigations tant d'un point de vue expérimental que théorique. Leurs propriétés magnétiques dépendent du type de cation et de l'inversion cationique. En effet,  $NiFe_2O_4$  est un spinelle inverse où les sites tétraédriques sont occupés par 8 ions de  $Fe^{3+}$  et les sites octaédriques par 8 ions  $Fe^{3+}$  et 8 ions de  $Fe^{2+}$ . Le moment magnétique résultant équivaut à celui du nickel ( $\mu = 16\mu_B$ ). Après une inversion cationique, le moment magnétique résultant devient  $\mu = 22\mu_B$ .

### 6.2 Type de cation

Le type de cation qui forme la ferrite joue un rôle très important dans la modification des propriétés magnétiques des ferrites. Les cations qui constituent les ferrites spinelles sont diamagnétiques (Zn, Cd, Cu) ou magnétiques (Co, Ni, Mn). La substitution des cations par d'autres modifie le magnétisme de ces ferrites comme l'aimantation à saturation, la température de Néel,...etc.

L'exemple des études antérieures réalisées sur les ferrites mixtes de zinc de formule  $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) (M=Co, Ni, Mn, Mg), où x est le degré de substitution ont montré que dans le cas de la substitution du nickel, du cobalt, du magnésium par le zinc, il en résulte alors une modification dans les propriétés magnétiques fortement dépendante du taux de substitution [50]. Des investigations effectuées sur  $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ont abouti à la décroissance de la température de Néel quand x augmente (à l'état massif, la température de Néel des ferrites de nickel-zinc est 550K) [51]. Pour les ferrites inverses, l'aimantation à saturation s'améliore par la substitution de quelques ions diamagnétiques (exemple  $Zn^{2+}$ ) mais cela s'accompagne d'une diminution de la température de Néel [52, 53].

## 7 Défauts structuraux

Les défauts et les interactions parois magnétiques contrôlent les propriétés d'hystérésis, de dynamique de retournement d'aimantation et la géométrie des domaines magnétiques. Les



matériaux magnétiques réels sont souvent complexes alliant une grande densité à une grande diversité de défauts. Les défauts piégeant peuvent être aussi variés que la microstructure le permet et éventuellement coexister au sein du même matériau. Wong et al. [54] ont observé, par microscopie de Lorentz, le piégeage de parois sur quatre différents types de défauts dans des aimants permanents massifs (Co, Fe, Cu, Zr). De manière générale, les différents types de défauts peuvent être classés selon leur dimensionnalité (1D, 2D ou 3D).

## 8 Structure des domaines magnétiques

La configuration magnétique d'un matériau est déterminée en minimisant son énergie totale. D'un point de vue pratique, dans le cas d'un matériau ferromagnétique massif la minimisation de l'énergie magnétostatique entraîne sa division spontanée en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, qui ne mettent en jeu qu'une énergie relativement faible. À l'intérieur de chaque domaine magnétique, tous les moments magnétiques sont parallèles, de telle sorte que chaque domaine présente une aimantation spontanée selon une orientation différente de celles de ses voisins (*Fig. 14*). Au niveau macroscopique, et en absence de champ magnétique, l'aimantation totale est nulle. Les interfaces entre les domaines sont appelées parois de domaines [55]. Ces dernières sont des zones de transition dans lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre.

L'épaisseur de ces parois résulte d'un compromis entre les énergies d'échange et d'anisotropie. En fait, chaque paroi présente une énergie qui s'ajoute à l'énergie totale du système. Le nombre des domaines se détermine alors par l'établissement d'un état dans lequel la somme des énergies créées par ces domaines et ces parois est minimale. Si on diminue la taille du système étudié, on rencontre un rayon critique  $r_c$  au-dessous duquel l'énergie de la paroi devient très élevée par rapport à l'énergie totale. Par conséquent, la paroi ne peut donc plus se former et la particule est mono domaine.

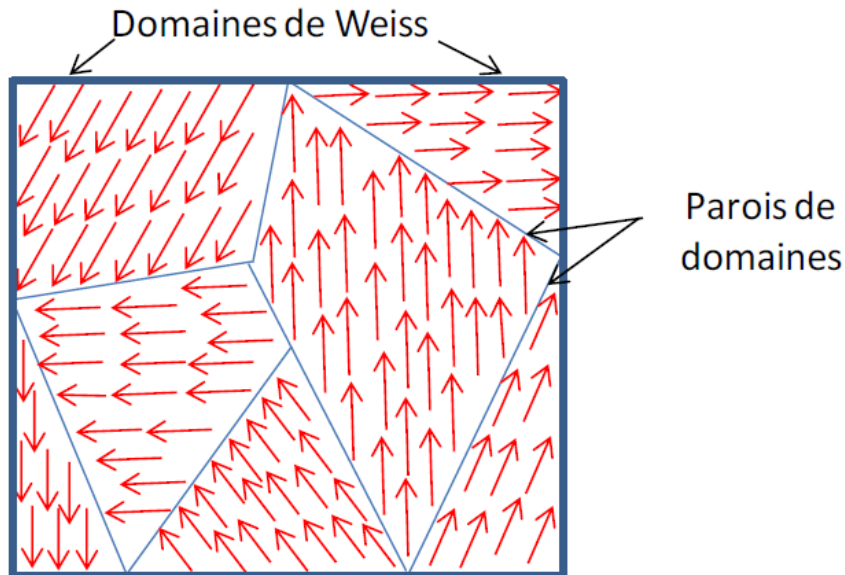


Figure 14: Division d'un matériau magnétique en domaines de Weiss séparés par des parois de Bloch.

Il est à noter qu'en appliquant un champ magnétique extérieur, l'énergie Zeeman s'ajoute à l'énergie totale et modifie l'état d'équilibre énergétique du matériau pour créer une nouvelle configuration. Il s'ensuit que la taille de certains domaines augmente aux dépens de leurs voisins par déplacements de parois. Pour de faibles valeurs du champ appliqué, il se produit une déformation réversible des parois qui se comportent comme des membranes élastiques. En augmentant la valeur du champ, le mouvement des parois devient irréversible et les domaines deviennent moins nombreux.

Ce mouvement est une fonction de différents paramètres tels que la conductivité thermique du matériau, la présence des défauts (dislocations dans le réseau cristallin). Quand le processus du mouvement des parois devient irréversible, l'aimantation présente un caractère hystérétique et s'oriente progressivement suivant la direction du champ. Pour des valeurs importantes du champ appliqué, toutes les parois disparaissent et le matériau atteint sa saturation au niveau macroscopique. Il est à noter que l'application d'un champ magnétique alternatif donne naissance au cycle d'hystérésis que nous allons décrire ci-après, avec les différents mécanismes de retournement de l'aimantation.

## 9 Formalisme des propriétés hystérétiques des matériaux

### 9.1 Cycles d'hystérésis

Chaque domaine de Weiss présente une aimantation spontanée dont la direction est différente des autres domaines. Cependant, lorsqu'un champ externe est appliqué, l'organisation des domaines évolue de sorte à minimiser l'énergie interne du matériau. Au fur et à mesure que le

champ varie, l'aimantation du matériau varie selon les courbes d'aimantation, connue sous le nom de cycle d'hystérésis. La forme du cycle varie fortement avec la composition chimique du matériau, le champ appliqué, ainsi que la température de la mesure.

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique extérieur (*Fig. 15*), son aimantation croît dans la direction du champ en suivant une courbe de première aimantation, qui devient progressivement asymptote à une valeur limite, appelé aimantation à saturation ( $M_s$ ) qui correspond à l'alignement de tous les moments magnétiques atomiques du matériau dans la direction du champ appliqué. En diminuant le champ extérieur, l'aimantation ne revient pas sur le même chemin et garde une valeur non nulle en absence complète du champ ; c'est l'aimantation rémanente ( $M_r$ ). Pour annuler cette aimantation, il faut appliquer un champ de sens inverse, appelé champ coercitif  $H_c$  [56].

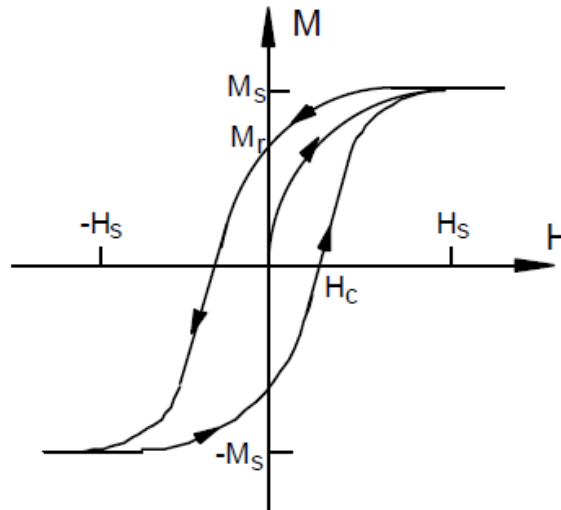


Figure 15: Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique.

## 9.2 Paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est un moyen pour caractériser les matériaux magnétiques. Il nous procure des informations sur l'aimantation à saturation  $M_s$  qui est une propriété magnétique intrinsèque des matériaux. Il nous fournit également deux propriétés extrinsèques qui sont l'aimantation rémanente  $M_r$  et le champ coercitif  $H_c$ . Ces deux propriétés dépendent de plusieurs facteurs extérieurs tels que la forme du matériau, la rugosité de surface, les défauts microscopiques et les propriétés thermiques, sans oublier la variation de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Dans ce qui suit, nous définissons brièvement les quatre paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis.

- *Champ à saturation*

Le champ à saturation est la valeur minimale du champ magnétique appliqué pour lequel l'aimantation du matériau atteint sa valeur à saturation [57].

- *Aimantation à saturation*

L'aimantation à saturation  $M_s$  correspond à la valeur maximale de l'aimantation du matériau où tous les moments magnétiques sont parallèles au champ magnétique appliqué [57].

- *Aimantation rémanente*

L'aimantation rémanente  $M_r$  est l'aimantation résiduelle du matériau qui est obtenue en réduisant le champ de façon monotone à zéro après la saturation. Dans ce cas, une partie des moments magnétiques reste orientée dans la direction du champ appliqué du fait du blocage des parois de Bloch [57].

- *Champ coercitif*

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

Ces propriétés auxquelles nous nous référons dans toutes les applications magnétiques sont très importantes [47].

### 9.3 Matériaux magnétiques durs et doux

On distingue deux grandes classes de matériaux magnétiques (*Fig. 16*), en se référant à la valeur du champ coercitif. Les matériaux magnétiques durs ont un cycle d'hystérésis large, et après l'élimination du champ extérieur appliqué ils gardent une grande aimantation rémanente ( $H_c > 10000 A/m$ ). Ils sont surtout utilisés pour la fabrication d'aimants permanents. Les matériaux doux sont ceux dont le cycle d'hystérésis est étroit. Ils sont caractérisés par une forte perméabilité et un faible champ coercitif. Ce type de matériaux est souvent utilisé dans les moteurs et les circuits magnétiques de transformateurs.

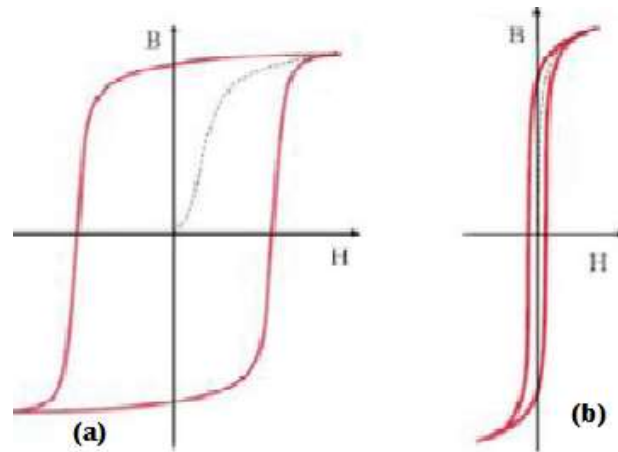


Figure 16: Comparaison entre l'allure du cycle d'hystérésis pour un matériau dur (a) et un matériau doux(b).

## 10 Mécanismes de retournement de l'aimantation

On appelle retournement, le passage de l'aimantation d'un état stable à un autre. Le retournement de l'aimantation dans un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur, peut se produire de différentes façons variées et complexes. Les mécanismes de retournement sont liés à la compétition ayant lieu entre les différentes énergies. On distingue les cas des retournements statique et dynamique. Le retournement statique peut être un retournement uniforme (modèle de Stoner-Wohlfarth) [58], un retournement non uniforme, ou un retournement par propagation des parois. Le retournement dynamique est un retournement processionnel régi par les équations de Landau-Lifshitz-Gilbert [59].

### 10.1 Retournement statistique

#### 10.1.1. Retournement par rotation uniforme : le modèle de Stoner-Wohlfarth

Le retournement par rotation uniforme est un modèle simple développé par Stoner-Wohlfarth en 1948 [58, 59] qui se base sur une rotation cohérente de l'aimantation. Ce modèle donne la définition du champ critique pour lequel un système magnétique uniaxial se retourne. Deux conditions essentielles sont à considérer en utilisant ce modèle.

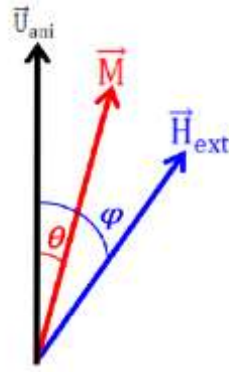


Figure 17: Représentation des angles  $\theta$  et  $\varphi$  utilisés dans la description du modèle de Stoner-Wohlfarth.

Le système doit être de faible taille, afin qu'il soit uniformément aimanté et l'activation thermique n'est pas prise en compte. L'aimantation tourne avec le même angle sur tout le système et est maintenue uniforme par l'énergie d'échange. Cette dernière demeure constante et ne sera pas prise en compte dans l'énergie totale. Dans ce cas, l'énergie totale du système est la somme de l'énergie d'anisotropie et de l'énergie Zeeman et peut être donnée par l'expression suivante :

$$E = K_u \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H_{ext} \cos(\varphi - \theta) \quad (1.26)$$

Où  $K_u$  est la constante d'anisotropie,  $\theta$  est l'angle entre l'aimantation  $\vec{M}$  et l'axe d'anisotropie  $\vec{U}_{ani}$  et  $\varphi$  est l'angle entre le champ appliqué  $\vec{H}_{ext}$  et  $\vec{U}_{ani}$  comme le schématise la **figure 17**.

Les conditions d'équilibre s'obtiennent si :

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 2K_u \sin \theta \cos \theta + \mu_0 M_s H_{ext} \sin(\varphi - \theta) = 0 \quad (1.27)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} = 2K_u (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + \mu_0 M_s H_{ext} \cos(\varphi - \theta) > 0 \quad (1.28)$$

Les valeurs du minimum d'énergie sont déterminées en fonction de la direction et la valeur du champ extérieur. Dans le cas où le champ est aligné suivant la direction de l'anisotropie, il existe deux minima de même énergie pour les angles  $\theta = 0$  ou  $\theta = \mp \pi$  qui correspondent à deux directions opposées de l'aimantation. Il est à noter que la dérivée seconde de l'énergie totale est équivalente à sa courbure locale. Une courbure positive indique un état stable.

Par contre, une courbure négative ou nulle indique un état instable ; c'est le retournement de l'aimantation. Une courbure nulle est une limite critique entre la stabilité et le retournement. Les valeurs du champ critique pour lesquelles l'aimantation est instable et peut se retourner sont :

$$H = \mp H_k = \mp \frac{2K_u}{\mu_0 M_s} \quad (1.29)$$

Ces deux valeurs du champ  $H_K$ , dit champ d'anisotropie, correspondent aux valeurs du champ appliqué nécessaire pour retourner l'aimantation. La position du système dans l'un de ces minima est à l'origine de l'hystérésis. Pour décrire le retournement à l'aide du modèle de Stoner-Wohlfarth [60], on définit un champ de retournement  $H_r$  considéré comme le champ coercitif  $H_c$  dépendant de la direction du champ extérieur. Son expression prend la forme suivante :

$$H_r(\varphi) = \frac{H_k}{((\sin\varphi)^2 + (\cos\varphi)^{2/3})^{3/2}} \quad (1.30)$$

Ou  $H_r(\varphi)$  est le champ pour lequel l'aimantation se renverse d'une façon irréversible quelque soit l'angle  $\varphi$ . Pour différentes orientations du champ appliqué,  $H_r(\varphi)$  décrit dans l'espace une astroïde de Stoner-Wohlfarth à laquelle sont associées différentes formes de cycles d'hystérésis (**Fig. 18**).

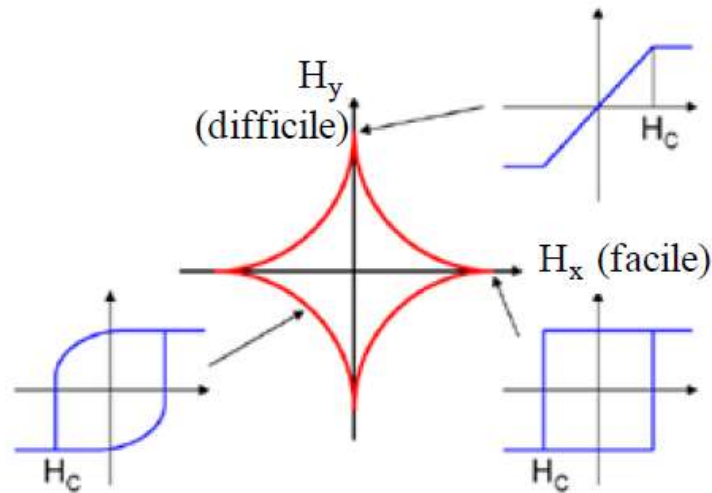


Figure 18: Astroïde de Stoner-Wohlfarth avec les différentes formes des cycles d'hystérésis s'y rattachant

Le modèle de Stoner-Wohlfarth est applicable pour des systèmes de petite taille ayant un rayon inférieur à  $R_{coh}$  ( $R_{coh} = \sqrt{24A/\mu_0 M_s^2}$ , avec  $A$  la constante d'échange).  $R_{coh}$  est le rayon de rotation cohérente au-dessus duquel la rotation devient non uniforme. Le modèle de Stoner Wohlfarth permet de tracer les cycles d'hystérésis dans le cas d'une rotation cohérente. Même si les mécanismes de retournement du système réel sont différents, ce modèle est utile pour la compréhension des systèmes en première approximation.

### 10.1.2. Retournement non uniforme

Dans le type de retournement non uniforme, les moments magnétiques ne tournent pas de manière uniforme. Un désalignement des moments magnétiques apparaît et conduit à une augmentation de l'énergie d'échange. Parmi les mécanismes de retournement non uniforme, on distingue le "curling" (enroulement) et le "buckling" (flambage) [61, 62].

Le "curling" correspond à un état en spirale de l'aimantation pendant son retournement. La distribution qu'il engendre pour les moments magnétiques ne génère aucune charge volumique ou surfacique, minimisant complètement l'énergie démagnétisante. Le "curling" et la rotation uniforme sont deux cas extrêmes de retournement de l'aimantation, le premier annule l'effet de l'énergie démagnétisante et le deuxième annule celui de l'énergie d'échange.

Le "buckling" est un mode de retournement intermédiaire entre le "curling" et la rotation uniforme. Il apparaît dans le cas d'un cylindre infini où l'aimantation effectue de petites oscillations autour de l'axe du cylindre.

### 10.1.3. Retournement par propagation des parois

Dans les matériaux magnétiques macroscopiques, l'aimantation peut se retourner par nucléation et propagation des parois magnétiques séparant les différents domaines d'aimantation. Ces matériaux sont constitués généralement d'une assemblée de grains séparés par des joints de grains de telle sorte que leur structure soit inhomogène. Dans ce cas, le retournement de l'aimantation devient un mécanisme plus complexe. La présence de défauts (joints des grains, précipités, contraintes...) constitue des obstacles pour le déplacement homogène des parois. Plus le nombre d'obstacles est important, plus l'aimantation croît lentement en fonction du champ appliqué et plus le matériau devient magnétiquement dur.

Le processus de retournement de l'aimantation débute avec la nucléation, c'est-à-dire la formation d'un domaine d'aimantation inverse proche d'un défaut. La paroi créée pendant la nucléation se propage ensuite dans tout le système. Le processus de retournement de l'aimantation met en jeu quatre mécanismes successifs ayant chacun un champ critique propre à lui. Nous distinguons :

- ✓ La nucléation caractérisée par un champ de nucléation  $H_n$  ;
- ✓ Le passage de la paroi caractérisé par un champ de passage  $H_p$  : la paroi passe de la zone du défaut à la zone principale en franchissant une barrière d'énergie égale à la différence d'énergie superficielle de paroi ;
- ✓ L'expansion de la paroi au sein de la phase principale pour un champ  $H_{exp}$  ;



- ✓ Le piégeage étant l'accrochage de la paroi sur des défauts ou sur des pièges dus aux contraintes topologiques de la paroi. Un champ de propagation  $H_{pr}$  est nécessaire pour décrocher la paroi et relancer sa propagation.

Le retournement de l'aimantation est gouverné par le mécanisme dont le champ est le plus important. Il est à noter qu'il existe une dimension caractéristique sur laquelle l'aimantation peut se retourner au moindre coût, qui est la largeur de paroi  $\delta$ . D'une façon générale, la largeur d'une paroi traduit la compétition entre les anisotropies magnétiques et les interactions d'échange.

Considérons le cas d'un matériau magnétique ayant une anisotropie uni axiale caractérisée par une constante  $K$ . Les domaines adjacents sont orientés antiparallèlement et les parois qui les séparent sont dites " parois à 180 ". Dans ce cas,  $\delta$  peut être définie comme suit  $\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}$  ;  $A$  est la constante d'échange. Différentes définitions peuvent exister pour  $\delta$  selon le mode de rotation de l'aimantation dans la paroi. En fait, il existe deux sortes de retournement des moments magnétiques. Si les moments tournent en évitant de créer des charges magnétiques, c'est-à-dire l'aimantation tourne perpendiculairement à la normale de la paroi : c'est la paroi de Bloch. Par contre, si les moments tournent en restant dans le plan de la paroi, cette dernière est nommée paroi de Néel.

## 10.2 Retournement dynamique

Concernant la dynamique de l'aimantation, elle peut être décrite par l'équation de Landau Lifshitz-Gilbert qui est une équation différentielle qui exprime la variation d'aimantation en fonction du temps comme la somme des couples agissant sur l'aimantation [63]. Considérons le cas d'un macrospin portant un moment magnétique  $\vec{M}$  soumis à un champ magnétique effectif  $\vec{H}$ . Ce dernier exerce un couple  $\vec{\Gamma}$  qui va agir sur  $\vec{M}$  tel que  $\vec{\Gamma} = \mu_0 \vec{M} \times \vec{H}$ . En dehors de l'équilibre,  $\Gamma$  est non nul et la variation de l'aimantation obéit à l'équation suivante :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\vec{M} \times \vec{H} \quad (1.31)$$

Où  $\gamma = g \frac{|e|\hbar}{2m_e}$  représente le facteur de Landé. D'un point de vue général,  $\vec{H} = \vec{H}_{eff}$  avec  $\vec{H}_{eff} = 1/\mu_0 \times \partial E / \partial \vec{M}$  le champ magnétique effectif et  $E$  est l'énergie totale.

Cette équation décrit le mouvement de précession de  $\vec{M}$  autour de  $\vec{H}_{eff}$  et traduit le mouvement de la rotation de l'aimantation autour de sa position d'équilibre. Grâce à ce terme, l'aimantation continue à tourner indéfiniment tout en conservant son amplitude et son inclinaison par rapport

au champ. Il faut alors introduire un terme dissipatif qui ralentit la précession de l'aimantation pour qu'elle rejoigne sa position d'équilibre suivant la direction du champ [64]. Le terme dissipatif est un terme phénoménologique introduit comme suit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\vec{M} \times \vec{H}_{eff} + \frac{\alpha}{M_s}\vec{M} \times \left(\frac{d\vec{M}}{dt}\right) \quad (1.32)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'amortissement sans dimension,  $M_s$  est l'aimantation à saturation. Cette équation est connue sous le nom de l'équation de Landau–Lifshitz–Gilbert (LLG) dont les termes sont schématisés sur la *figure 19*.

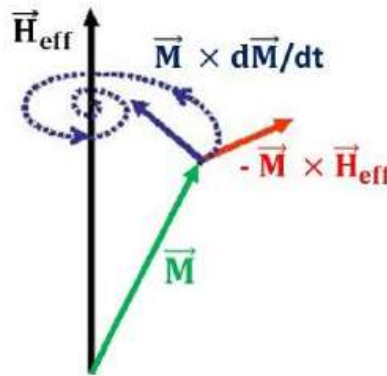


Figure 19: Mouvement processionnel (en rouge) et amortissement (en bleu) de l'aimantation autour du champ effectif.

L'équation LLG répond aux attentes sur le comportement des moments magnétiques en conservant l'amplitude de l'aimantation, et en engendrant une précession avec un alignement progressif suivant le champ effectif. Elle donne accès à l'évolution réelle de l'aimantation et de sa dynamique temporelle entre deux états magnétiques. L'équation LLG constitue donc une méthode adéquate pour l'étude des processus de retournement d'aimantation.

## 11 Résultats expérimentaux

D'un point de vue expérimentale, notre équipe de recherche dans le laboratoire de physique des matériaux réalise, en parallèle avec notre travail de simulation, une étude complète sur les propriétés structurales et magnétiques de différentes nanoparticules de ferrite spinelle telles que la magnétite, la maghémite et les ferrites de (Zn, Mg, Ni, Co...) [65, 66]. La synthèse de ces nano ferrites avec la méthode de Co-précipitation a donné des résultats fiables d'après les méthodes de caractérisation tels que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique de transmission, le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et la spectrométrie Mössbauer (MS). La diffraction des rayons X a montré l'existence de trois phase de ferrite

spinelle ; la magnétite ( $Fe_3O_4$ ), la maghémite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) et l'hématite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) allant de 1 à 100 nm [67, 68].

La taille de la cristallite était très similaire pour la magnétite et la maghémite, et elle était plus élevée pour l'hématite. Les cycles d'hystérésis  $M(H)$  pour les échantillons de magnétite, de maghémite et d'hématite sont présentés sur la **figure 20**. Les échantillons de magnétite et de maghémite présentent un comportement magnétique similaire avec une légère différence dans leurs paramètres magnétiques à 1,8 et 300 K en raison de leurs compositions chimiques et les tailles de cristallite [69].

De plus, le champ coercitif ( $H_c$ ) est proche de zéro à température ambiante, reflétant ainsi le caractère superparamagnétique des nanoparticules de magnétite et de maghémite. Un tel comportement est en bon accord avec les résultats d'Upadhyay et al. [70] qui prédisent le comportement superparamagnétique des nanoparticules inférieures à une taille critique de 14 nm.

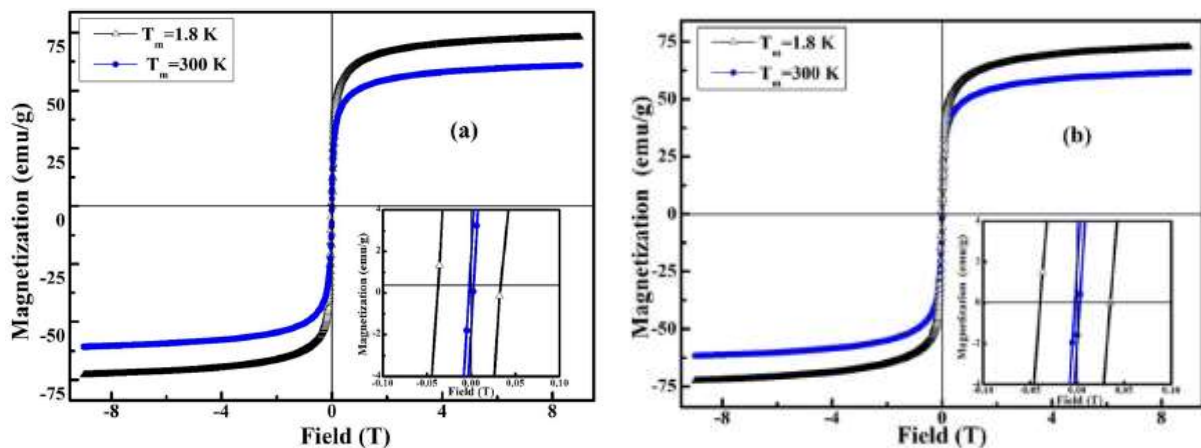


Figure 20 : Cycles d'hystérésis mesuré à 1,8 et 300K pour la magnétite (a) et la maghémite (b).

La magnétite et la maghémite présentent un comportement superparamagnétique connu par l'absence de coercivité. Comme on peut le voir ci-après dans la **figure 21**, les courbes FC et ZFC ne montrent aucune évolution de l'aimantation pour la magnétite et la maghémite pour  $T < T_B$ . Ce type de comportement est une caractéristique particulière des nanoparticules en interaction. Aslibeiki et coll. [71] a affirmé que les interactions inter-particules ont été conclues à partir d'un caractère plat d'aimantation représenté dans la courbe FC pour  $T < T_B$ .

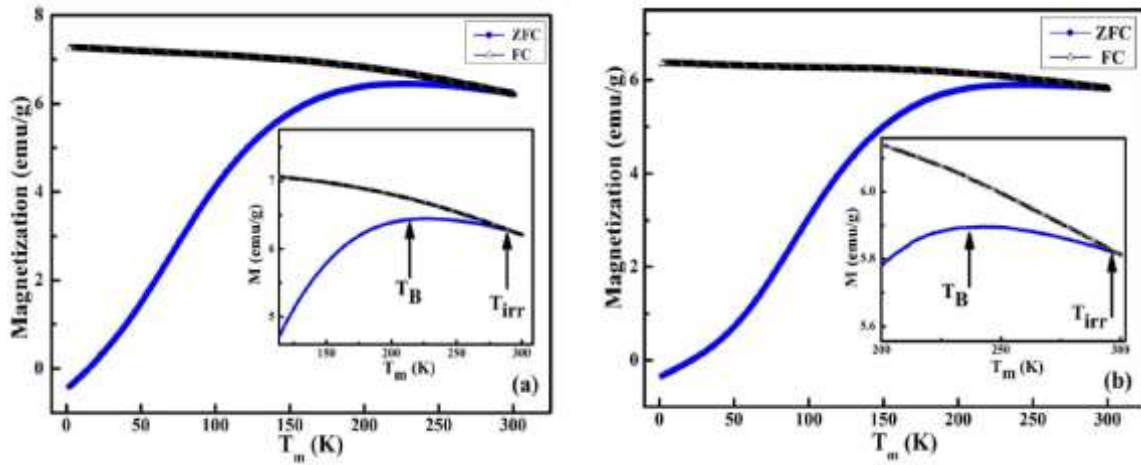


Figure 21 : Courbes de magnétisation ZFC et FC de la magnétite (a), de la maghémite (b). La température de blocage ( $T_B$ ) et d'irréversibilité ( $T_{irr}$ ) sont indiquées dans l'encart de (a) et (b).

Les ferrites de Ni-Zn sont des céramiques magnétiques douces, ayant une configuration spinelle dans laquelle les anions d'oxygène sont disposés en un réseau cubique à faces centrées. La distribution des cations divalents et trivalents entre les sites tétraédriques et octaédriques dans ce matériau peuvent être exprimés avec la formule :  $(Zn_{\lambda}^{2+}Fe_{1-\lambda}^{3+})[Ni_{1-\lambda}^{2+}Fe_{1+\lambda}^{3+}]O_4$ .

Avec  $\lambda$  est le degré d'inversion. Les cations métalliques  $Zn_{\lambda}^{2+}Fe_{1-\lambda}^{3+}$  occupent les sites tétraédriques, et les cations métalliques occupent les sites octaédriques [72]. Pour une normale ferrite telle que  $ZnFe_2O_4$ ,  $\lambda$  est égal à 0 [73] et il est égal à 1 pour un spinelle inverse tel que  $NiFe_2O_4$  [74], tandis que pour une structure spinelle mixte, il est compris entre 0 et 1 [75].

Les propriétés physiques de ce type des nano matériaux sont fortement liées à la distribution des cations et leurs interactions magnétiques dans les sites tétraédriques et octaédriques.

Notre équipe de recherche dans le laboratoire LPM a synthétisé les ferrites spinelles  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  par la méthode de co-précipitation. La technique de caractérisation VSM a montré que ces échantillons calcinés à  $1000^{\circ}C$  ont une aimantation de saturation de  $M_s = 132 \text{ emu} \cdot g^{-1}$  à  $T = 5K$ .

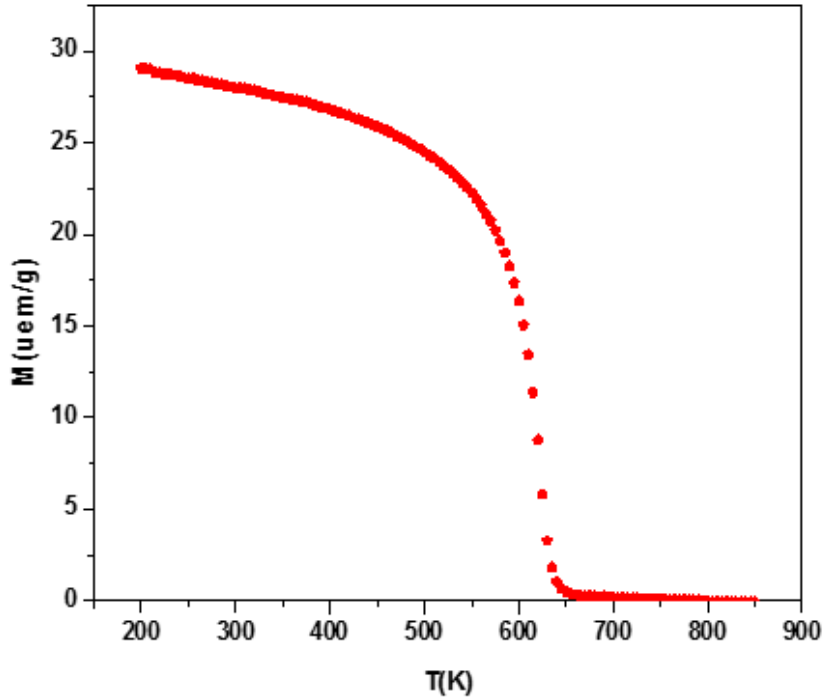


Figure 22: Aimantation de  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  en fonction de la température mesurée à  $H=0,05T$ .

D'après la courbe de la **figure 22**, l'échantillon  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  présente une transition claire de l'état ferrimagnétique à l'état paramagnétique avec l'augmentation de la température.

La température de Curie  $T_c$  a été confirmée à partir de la dérivée de l'aimantation  $dM/dT$  en fonction de  $T$ . L'observation d'un minimum à  $550K$  correspond à  $T_c$ . A cette température, l'entropie magnétique présente un grand changement. Le comportement magnétique des ferrites spinelles dépend de plusieurs facteurs tels que la technique de synthèse, la distribution des cations en sites tétraédriques et octaédriques et la taille des grains cristallins dans le cas des systèmes nano structurés [76].

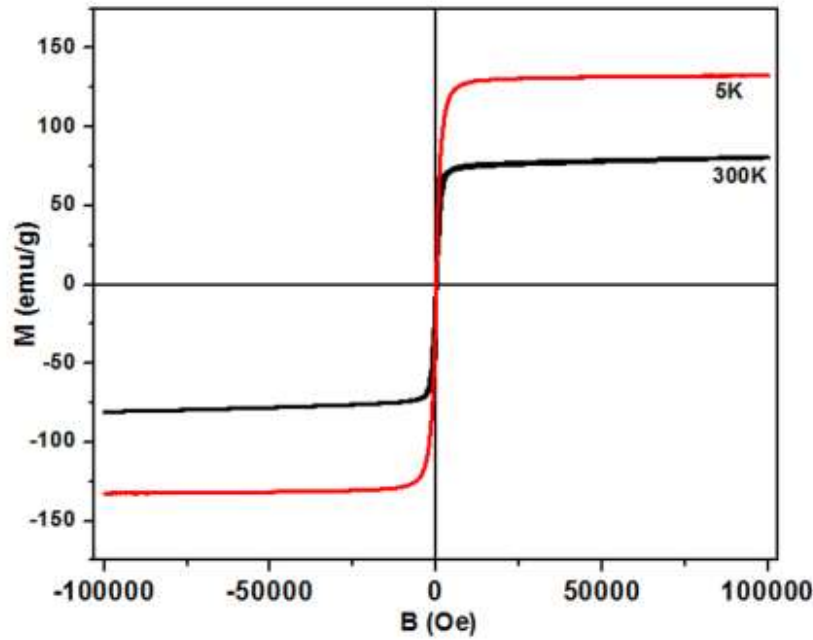


Figure 23: Evolution du cycle d'hystérésis de  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  en fonction du champ magnétique appliqué  $B$ .

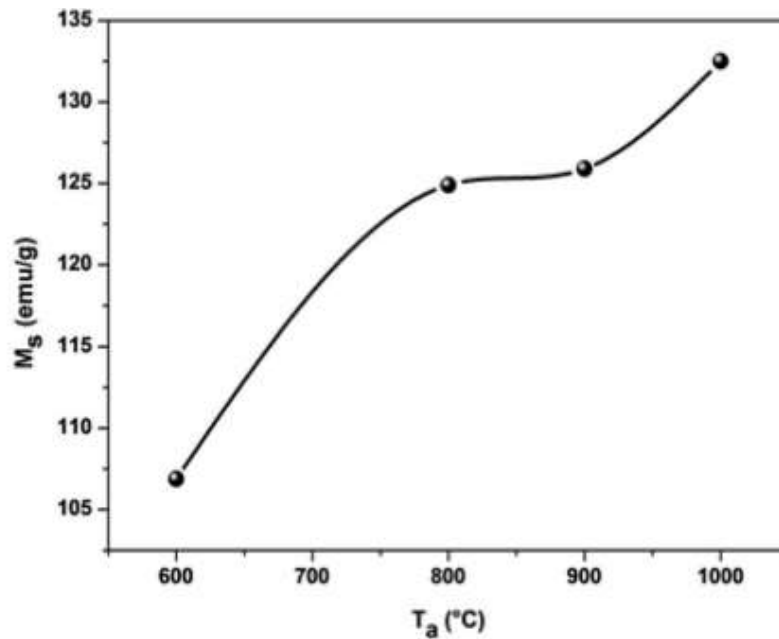


Figure 24: Evolution de l'aimantation de saturation  $M_s$  en fonction de la température de calcination  $T_a$  à  $T=5$  K.

L'évolution de l'aimantation à saturation  $M_s$  obtenue à partir des boucles d'hystérésis (**Fig. 23**) est présentée à la **figure 24**. Notre équipe de recherche ont observés que  $M_s$  augmente significativement avec la taille des particules. L'augmentation de  $M_s$  peut s'expliquer par les interactions entre les ions occupant les sites A et B [77]. Ce résultat est confirmé par notre étude de simulation sur les nanoparticules des ferrites spinelles présentée dans le chapitre III.

Ainsi, à la surface des nanoparticules, une couche morte se forme en raison des interactions d'échanges non compensées. Pour les petites particules, le rapport de surface au volume augmente, de sorte que la couche morte devient plus dominante que le volume, ce qui conduit à une diminution de l'interaction A-B et donc à la diminution de l'aimantation  $M_s$ . Le cas contraire est vu lorsque la taille des particules augmente [78]. Pour l'échantillon  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  recuit à 1000 °C,  $M_s$  est supérieur à 132  $emu.g^{-1}$ . Les valeurs obtenues de  $M_s$  sont plus importantes que celles obtenues pour le Nickel en massif et les ferrites de zinc [79, 80].

D'après Berkowitz et al. [81], l'aimantation de saturation  $M_s$  varie en fonction de la taille D de la particule selon la formule  $M_s = M_s^B \cdot (1 - \frac{C}{D})$ , où  $M_s^B$  est l'aimantation à saturation de la ferrite à l'état massif et C est une constante. Les valeurs de  $M_s^B$  et C sont obtenus par en traçant  $M_s$  en fonction de D. La pente donne la valeur de  $M_s^B$ , et l'interception donne celle de C. Notez que  $C = 6t$ , où t est l'épaisseur de la couche magnétique morte située à la surface des nanoparticules. La présence de la couche non magnétique est liée à l'existence de l'inclinaison des spins de surface des particules. Nous avons estimé la valeur de t à 0,74 nm, ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés par d'autres auteurs dans les cas  $NiZnFe_2O_4$  [82],  $MnFe_2O_4$  [83] et  $LiFe_2O_4$  [81].

En plus du côté expérimental, notre équipe avait une vision de modélisation et de simulation des phénomènes magnétiques et des processus physiques. Ceci est dans le but d'expliquer, d'interpréter et de prédire le comportement magnétique des différentes structures. Ainsi notre simulation doit parvenir à prédire l'état magnétique des différents nanomatériaux mis en jeu pendant l'expérimentation.

Le magnétisme et les matériaux magnétiques ont été traditionnellement étudiés avec des modèles phénoménologiques. Ces modèles doivent être complétés par de nouveaux termes pour tenir compte des effets inexplicables. Une telle approche a des limites. Le modèle ne pourra pas expliquer les caractéristiques qui dépendent des détails du système à l'échelle nanométrique et peuvent ne pas avoir de capacités prédictives. Les propriétés nanomagnétiques aux interfaces et aux surfaces, qui représentent une grande partie des matériaux nanostructurés et confinés, sont assez différentes des systèmes massifs sur lesquels de nombreux modèles simples sont construits.

Notre choix est la simulation par la méthode Monte Carlo, en exploitant les mécanismes microscopiques basés sur les mouvements des spins. En utilisant cette méthode de simulation, nous devons parvenir à expliquer des phénomènes magnétiques inabordable

expérimentalement tels que l'effet des surfaces dans les nanoparticules, leurs rugosités, les défauts, la taille des particules...etc.

## **Conclusion**

Dans ce premier chapitre nous avons défini le contexte dans lequel se place notre thèse. Les matériaux nano structurés connaissent un intérêt scientifique et technologique croissant grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques souvent modifiées et plus intéressantes que celles des matériaux massifs. Ces matériaux sont caractérisés par la présence d'une fraction importante d'atomes associés aux zones inter-faciales (joints de grains et surfaces des particules). Les matériaux magnétiques nano structurés sont constitués de plusieurs phases magnétiques en interaction. Cette description de l'état nano structuré montre que le mécanisme d'aimantation de ce nouveau type de matériau est tout à fait différent, car il ne s'agit plus de création et de déplacement des parois des domaines magnétiques (matériaux multi domaines) ni d'une simple rotation des moments (particule isolée).

Le comportement magnétique d'un ensemble de nanoparticules résulte d'une part, de l'interaction magnétique entre les particules et la matrice et d'autre part, de l'interaction magnétique entre les particules. C'est le cas des particules ou des grains mono domaines dispersés dans une matrice ou séparés par des joints de grains. On peut s'interroger dans le cas des structures des nanoparticules de ferrite spinelle sur les effets de surface (courbure, dislocations...), l'inhomogénéité des nanoparticules et la présence des interactions magnétiques. Ces effets interviennent et complètent la dépendance de plusieurs paramètres, tels que la température, les anisotropies magnétiques du volume et de surface, l'état de la surface (rugosité, ...) et la forme de la nanoparticule.



## Chapitre II

### Modèles et Outils de simulation numérique

De nos jours, les outils de modélisation informatique de différentes structures de matériaux et de leurs propriétés, à différentes échelles, peuvent être très utiles et précieux pour développer des matériaux et leurs applications. Comme ils offrent une précision acceptable dans la prédiction des propriétés des matériaux, ils sont largement utilisés dans le développement de nouveaux matériaux et pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Les techniques et les méthodes de simulation numérique des propriétés magnétiques sont variées (méthodes *ab initio*, simulations micro magnétiques, ou méthode Monte Carlo...). Elles diffèrent entre elles par la manière de trouver la configuration d'équilibre, d'effectuer le calcul énergétique et d'établir les diverses propriétés physiques du système étudié.

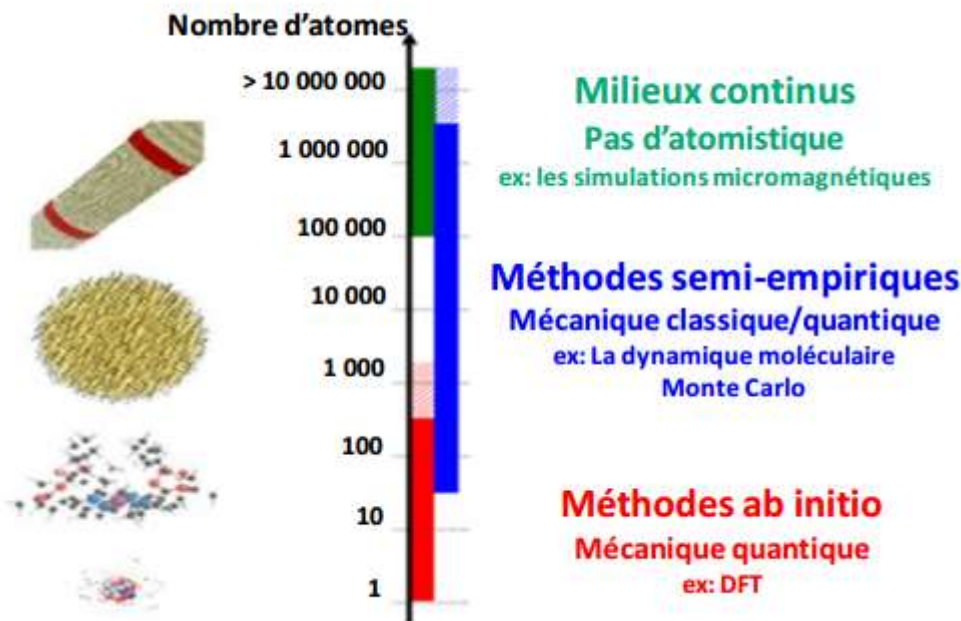


Figure 25: Méthodes de la simulation numérique en fonction de la taille du système à simuler.

La possibilité de prédire de nouveaux matériaux, comme les nano-systèmes, et de calculer leurs propriétés physiques et chimiques de base est tout à fait remarquable avec le repli sur les interactions élémentaires et les méthodes de structure électronique les plus précises pour leur simulation. Le pouvoir prédictif des méthodes modernes de structure électronique et d'autres

outils de modélisation, comme les simulations de Monte Carlo (MC), se révèle être le produit de décennies de recherches intenses.

## **1 Méthodes de calculs à l'échelle atomique**

### **1.1 Méthodes ab initio**

Les méthodes ab initio permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes a priori quelconque. Cependant, elles reposent sur un certain nombre de choix théoriques et numériques (DFT, représentation des fonctions d'ondes, pseudo potentiels, ...). Ce type de calcul a un coût numérique élevé, et son introduction dans un code de simulation à l'échelle atomique n'est possible à l'heure actuelle que pour des systèmes petits (10 – 1000 atomes).

### **1.2 La Dynamique Moléculaire**

La Dynamique Moléculaire permet de calculer les trajectoires atomiques en intégrant les lois de la mécanique classique. On en déduit alors les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un système de particules de taille submicronique pendant des durées allant de la pico à la nanoseconde. La simulation du mécanisme de broyage nécessite différentes échelles de temps et de longueur. Les chocs entre grains, entre grains et billes ou avec la jarre se produisent dans une échelle de temps d'environ quelques millisecondes, tandis que la réorganisation de la structure cristalline s'effectue à l'échelle de la picoseconde. L'échelle de temps accessible par la dynamique moléculaire est habituellement de l'ordre de la picoseconde, elle ne permet donc pas de simuler l'intégralité de l'échelle de temps du processus.

### **1.3 La méthode de Monte Carlo**

La méthode de Monte Carlo consiste à effectuer une exploration de l'espace des configurations accessible au système soumis à des conditions thermodynamiques particulières [83].

Pour l'obtention des propriétés statiques d'équilibre des systèmes ergodiques, les deux méthodes (Monte Carlo, Dynamique Moléculaire), sont équivalentes en principe car les moyennes temporelles et les moyennes d'ensemble fournissent les mêmes résultats.

## **2 Simulation Monte Carlo (MC)**

En principe, les simulations MC permettent de résoudre des problèmes qui admettent une interprétation probabiliste [84]. Les simulations MC font partie d'un paquet d'algorithmes de calcul basés sur un échantillonnage aléatoire répété pour obtenir des résultats numériques à l'équilibre. La simulation MC a prouvé son utilité dans l'étude des systèmes avec de nombreux

degrés de liberté couplés, tels que les solides fortement couplés, les structures cellulaires, les fluides et les matériaux désordonnés. Il est intéressant de noter que les simulations MC sont couramment utilisées dans d'autres domaines que la physique comme le domaine de l'économie.

La simulation MC est donc une technique de calcul largement utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport des systèmes physiques. Le processus clé dans les simulations MC est de suivre la dépendance temporelle d'un modèle. La dépendance temporelle est communément appelée étape Monte Carlo qui constitue la base du processus stochastique dans lequel le modèle change selon une séquence de nombres aléatoires générés lors de la simulation.

La simulation MC est basée sur la résolution numérique des systèmes en observant leur évolution dans le temps jusqu'à atteindre l'équilibre, et c'est donc la classe la plus importante de techniques numériques utilisées pour résoudre des problèmes dans le domaine de la physique statistique soit dans le cas de l'équilibre soit dans le cas hors d'équilibre. La simulation MC est généralement basée sur un algorithme d'échantillonnage [85].

## 2.1 Concept de la simulation Monte Carlo (MC)

### 2.1.1. Estimation

L'estimation de toute quantité observable, telle que l'aimantation ou l'énergie interne, est idéalement calculée en faisant la moyenne de la quantité dans l'espace de phases sur tous les états du système, qui est dans l'ensemble canonique :

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_a Q_a e^{-\beta E_a}}{\sum_a e^{-\beta E_a}} \quad (2.33)$$

Où  $\beta = 1/k_B T$  représente l'inverse de la température du système et  $E_a$  est l'énergie interne qui comprend habituellement les interactions qui régissent le comportement du système, où la somme s'exécute sur tous les états du système. L'ensemble d'états est discret dans le cas particulier de spin, mais dans d'autres cas, il peut être continu.

Dans les grands systèmes, le meilleur que nous pouvons faire est la moyenne sur un sous-ensemble d'états, mais cela introduit nécessairement une certaine inexactitude dans le calcul. Les techniques de Monte Carlo fonctionnent en choisissant au hasard un sous ensemble d'états  $\{a_1 \dots a_M\}$  d'une distribution de probabilité  $P_a$  que nous spécifions. La meilleure estimation de la quantité Q sera alors donnée par :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{ai} P_{ai}^{-1} e^{-\beta E_{ai}}}{\sum_{j=1}^M P_{aj}^{-1} e^{-\beta E_{aj}}} \quad (2.34)$$

$Q_M$  s'appelle l'estimation de  $Q$ . Si le nombre  $M$  des états d'échantillonne augmente,  $Q_M$  devient une estimation plus précise de  $\langle Q \rangle$ , et lorsque  $M \rightarrow \infty$ , nous avons  $Q_M = \langle Q \rangle$ . La question à laquelle nous souhaitons répondre maintenant est de savoir comment choisir les états  $M$  pour que  $Q_M$  soit une estimation précise de  $\langle Q \rangle$ . En d'autres termes, comment choisir la distribution de probabilité  $P_a$ . Le choix le plus simple est de choisir tous les états avec une probabilité égale ; en d'autres termes, rendre tous les  $P_a$  égaux.

En remplaçant ce choix en **équation (2.34)**, il vient :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{ai} e^{-\beta E_{ai}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\beta E_{aj}}} \quad (2.35)$$

Il s'avère cependant que c'est généralement un choix assez simple à faire. Dans la plupart des calculs numériques, il est seulement possible d'échantillonner une très petite fraction du nombre total d'états. Pratiquement, si l'on considère un système réduit dans le modèle d'Heisenberg présenté comme un réseau qui comprend des sites dans lesquels se situent les spins, avec deux états de spin, l'estimation devrait être exécutée sur toutes les configurations. Le nombre de configurations est donc très important, ce qui rend très difficile le calcul des valeurs moyennes par l'utilisation de techniques standard.

Une autre technique basée sur l'échantillonnage aléatoire simple des configurations de spin, donne en fait une estimation très peu fiable des moyennes requises. C'est parce que la région importante dans le nombre d'états à haute dimension est relativement restreinte de telle sorte qu'elle devient trop rarement touchée par l'échantillonnage aléatoire. La détermination des moyennes requises est étroitement liée aux configurations de spin dans cette région pertinente. Afin de résoudre cette difficulté, une idée est de faire un échantillonnage restreint uniquement à ces configurations importantes.

Cette procédure d'échantillonnage est bien connue comme l'échantillon important. En plus de l'échantillon important, La simulation MC est également basée sur d'autres idées telles que l'ergodicité, la balance détaillée et la probabilité d'acceptation.

### 2.1.2. Échantillonnage par importance

Les valeurs moyennes des quantités récupérées par la simulation MC sont calculées sur la base des états que le système suppose occuper au cours du temps. Le système n'assume pas nécessairement tous les états possibles pendant les mesures. Les systèmes réels se comportent

comme une sorte de simulation MC pendant leur évolution pour définir leurs propriétés. Les états d'échantillonnage ne sont pas équiprobables, mais répartis selon la distribution de Boltzmann. Cette distribution est principalement utilisée pour améliorer l'estimation de la valeur moyenne. Par conséquent, le concept d'échantillon important est de créer une chaîne de configuration appelé chaîne de Markov [86] appropriée dans laquelle les configurations sont choisies en fonction de leur poids, suivant la probabilité de Boltzmann.

Généralement, la simulation MC utilise la chaîne de Markov pour générer au hasard les configurations du système. La transition à une configuration notée  $b$  dépend uniquement de la configuration précédente notée  $a$ , mais pas de l'ensemble des configurations dans l'espace des états. Cela signifie que la transition, qui peut suivre la probabilité  $W(a \rightarrow b)$ , dans une chaîne de Markov est presque locale dans le temps.

Une chaîne de Markov est construite par une succession d'états qui satisfont la probabilité de Boltzmann. Ce processus de construction de succession, également connu sous le nom de processus de Markov, menant à la distribution de Boltzmann, s'appelle équilibre. L'ergodicité et la balance détaillée sont des idées supplémentaires nécessaires pour réaliser le processus de Markov.

### 2.1.3. Processus de Markov

La partie délicate de l'exécution d'une simulation de Monte Carlo est la génération d'un ensemble aléatoire approprié selon la distribution de probabilité de Boltzmann. Pour commencer, nous ne pouvons pas simplement choisir les états au hasard et les accepter ou les rejeter avec une probabilité proportionnelle à  $e^{-\beta E_a}$ . Ce ne serait pas mieux que notre schéma original des états d'échantillonnage au hasard ; nous finirons par rejeter pratiquement tous les états, car les probabilités pour leur acceptation seraient extrêmement faibles. Au lieu de cela, presque tous les systèmes de Monte Carlo s'appuient sur les processus de Markov comme moteur de génération pour l'ensemble des états utilisés. Pour nos besoins, un processus de Markov est un mécanisme qui, compte tenu d'un système dans un seul état  $a$ , génère un nouvel état de ce système  $b$ . Il le fait de façon aléatoire ; il ne génère pas le même nouvel état à chaque fois qu'il reçoit l'état initial  $a$ .

La probabilité de générer l'état  $b$  donné à partir de l'état  $a$  est appelée probabilité de transition  $P(a \rightarrow b)$  de  $a$  vers  $b$ , et pour une vraie procédure de Markov, toutes les probabilités de transition doivent satisfaire à deux conditions : elle ne doit pas varier au cours du temps, et elle ne doit dépendre que des propriétés des états actuels  $a$  et  $b$ , et non des autres<sup>222</sup> état que le système  $a$

traversé. Les probabilités de transition  $P(a \rightarrow b)$  doivent également satisfaire la contrainte puisque le processus de Markov doit générer un état  $b$  lorsqu'il est remis un système dans l'état  $a$ .

La probabilité de transition  $P(a \rightarrow b)$ , qui est la probabilité que le nouvel état généré soit identique à l'ancien, ne doit pas être nulle. Cela équivaut à dire qu'il peut y avoir une probabilité limitée, que le processus de Markov restera juste dans l'état  $a$ .

Dans une simulation de Monte Carlo, nous utilisons un processus de Markov à plusieurs reprises pour générer une chaîne d'états de Markov. En commençant par un état  $a$ , nous utilisons le processus pour générer un nouvel état  $b$ , puis nous alimentons cet état dans le processus pour générer un autre  $c$ , et ainsi de suite. Le processus de Markov est choisi spécialement car, lorsqu'il fonctionne assez longtemps à partir de n'importe quel état du système, il produira éventuellement une succession d'états qui apparaissent avec des probabilités données par la distribution de Boltzmann. Pour ce faire, nous mettons deux autres conditions sur notre processus de Markov, en plus de celles spécifiées ci-dessus, les conditions de l'ergodicité et la balance détaillée.

### a. Ergodicité

La condition d'ergodicité est que le système peut, à partir d'un état donné, assumer tout état possible après un temps suffisamment long pendant le processus de Markov [87].

La condition d'ergodicité n'est pas satisfaite si toutes les probabilités de transition d'un état donné sont nulles.

### b. Balance détaillée

La condition de la balance détaillée garantit que l'équilibre à venir n'est qu'une distribution de Boltzmann et non une autre distribution [88]. Si le système est en équilibre, les probabilités de transition d'un état vers le même état sont égales :

$$\sum_a P_\beta^\alpha W(a \rightarrow b) = \sum_b P_\beta^\alpha W(b \rightarrow a) \quad (2.36)$$

A partir de  $W(a \rightarrow b) = 1$ , il vient (2.36) :

$$P_\beta^\alpha = \sum_b P_\beta^b W(b \rightarrow a) \quad (2.37)$$

Pour tout ensemble de probabilités de transition, qui satisfait l'équation (2.37), la répartition sera la distribution d'équilibre impliquée par la dynamique des processus de Markov.

Cette équation ne garantit pas la distribution de l'état du système.

Les systèmes réels satisfont à la condition de la balance détaillée. Pour que la distribution de Boltzmann soit équilibrée, une condition supplémentaire est donnée par :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{P_\beta^b}{P_\beta^a} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (2.38)$$

Les **équations (2.36) et (2.37)** sont des conditions nécessaires pour le choix de la transition de probabilité  $W(a \rightarrow b)$ . L'objectif principal est donc de créer un programme qui construit la chaîne de Markov en fonction des probabilités de transition. Le programme doit fonctionner assez longtemps pour s'assurer que  $Q_\alpha(t)$  tend à la distribution de Boltzmann  $P_\beta^a$  à l'équilibre.

### c. Probabilité d'acceptation

Les méthodes standards ne s'appliquent pas aux nouveaux problèmes. De nouveaux algorithmes sont conçus pour des besoins spécifiques et plusieurs processus de Markov peuvent être proposés. L'ensemble exact des probabilités de transition n'est pas nécessairement défini par un algorithme donné. Par conséquent, la probabilité d'acceptation permet de trouver les bonnes probabilités de transition de n'importe quel processus de Markov [89]. Dans ce cas, la condition  $W(a \rightarrow a) \neq 0$  est autorisée et répond toujours à la balance détaillée. Ainsi, la probabilité de transition peut être donnée par :

$$W(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b) \quad (2.39)$$

Où  $g(a \rightarrow b)$  est la probabilité de sélection. C'est la probabilité d'obtenir un nouvel état  $b$  à partir de l'ancien état  $a$  par l'algorithme.  $A(a \rightarrow b)$  est la probabilité d'acceptation.

C'est la probabilité d'accepter la transition de l'ancien état  $a$  vers le nouvel état  $b$ . La valeur de probabilité d'acceptation est aléatoire entre 0 et 1 (**Fig. 26**).

Si  $A(a \rightarrow b) = 0$ , alors  $W(a \rightarrow a) = 1$  pour toute transition.

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} \quad (2.40)$$

Afin d'éviter la lenteur de l'algorithme, nous admettons généralement l'acceptation près de 1. Le meilleur algorithme est donc celui qui ajoute la probabilité de sélection  $g(a \rightarrow b)$  et prend  $A(a \rightarrow b) \approx 1$ .

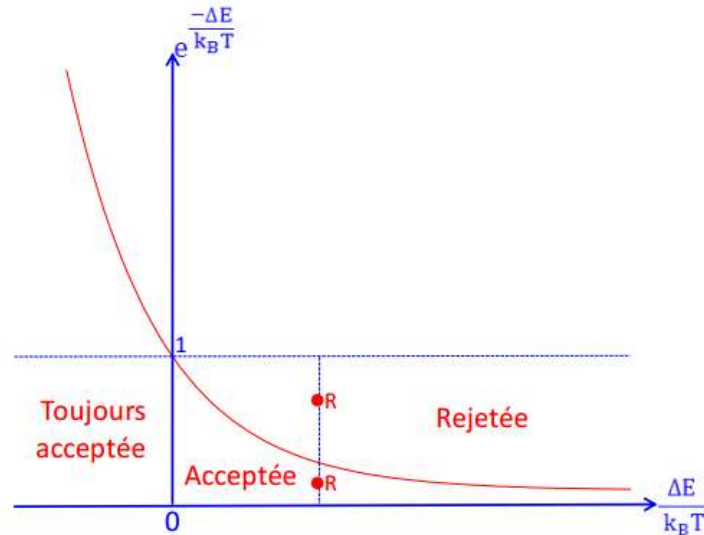


Figure 26: Variation de la probabilité de transition en fonction de  $\Delta E / k_B T$ .

Il s'ensuit que cette configuration est toujours acceptée si  $\Delta E$  est négative, car elle donne lieu à une diminution de l'énergie.

### 3 Modèle classique de spins

L'étude des propriétés magnétiques est basée sur la réduction des systèmes étudiés en modèles simples constitués de variables discrètes qui représentent les moments dipolaires magnétiques des atomes qui ne peuvent prendre que deux directions, direction ascendante (spin up  $\uparrow$ ) ou descendante (spin down  $\downarrow$ ). Par conséquent, les modèles les plus appropriés qui peuvent décrire les propriétés magnétiques en considération sont ceux basés sur des spins discrets tels que le modèle d'Heisenberg [90, 91]. La différence entre le modèle Ising et le modèle Heisenberg [92], est que le premier décrit les spins comme dipôles qui ne peuvent avoir que deux directions possibles, en haut ou en bas, tandis que le second permet aux vecteurs de spin de repérer toutes les directions .

Le modèle Heisenberg a été utilisé efficacement pour étudier les transitions de phase du réseau des spins tridimensionnel pour montrer la transition magnétique.

L'aimantation dans le cas d'un composé réel est écrite comme :  $m = \langle s \rangle$  est donc unidimensionnel.

Pour un réseau de spin bidimensionnel, l'Hamiltonien d'Heisenberg est donné par :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - H \sum_i \vec{S}_i \quad (2.41)$$

L'Hamiltonien se compose de deux sommes. La première concerne les interactions entre les spins adjacents notés  $\langle i, j \rangle$ , ce qui signifie que les sites  $i$  et  $j$  sont les voisins les plus proches.



La deuxième somme se réfère à l'énergie résultant d'un champ magnétique  $H$  externe. D'une manière conventionnelle, la fonction Hamiltonien ne contient que des signes  $(-)$  sur ses termes. Cette convention a permis le classement du modèle d'Heisenberg selon le signe du couplage d'échange. Par conséquent, pour :

- ✓  $J_{ij} > 0$ , l'interaction entre les spins  $S_i$  et  $S_j$  est du type ferromagnétique.
- ✓  $J_{ij} < 0$ , l'interaction entre les spins  $S_i$  et  $S_j$  est du type antiferromagnétique.
- ✓  $J_{ij} = 0$ , il n'y a pas d'interaction entre les spins  $S_i$  et  $S_j$ .

Par conséquent, le modèle d'Heisenberg est ferromagnétique si la configuration pour laquelle les spins voisins les plus proches ont la même direction de polarisation a une probabilité plus élevée. Contrairement, le modèle est antiferromagnétique si la majorité des spins voisins les plus proches est dans une configuration antiparallèle.

Sinon, la convention dans le deuxième terme de l'Hamiltonien fournit la manière dont un spin interagit avec le champ magnétique externe. Par conséquent, pour :

- ✓  $H > 0$ , le spin  $S$  a la direction du champ magnétique externe.
- ✓  $H < 0$ , le spin  $S$  a la direction opposée du champ magnétique externe.
- ✓  $H = 0$ , le spin  $S$  n'est pas influencé par le champ magnétique externe.

Suivant cette classification conventionnelle, il semble que la probabilité de configuration soit le paramètre principal pour décrire le comportement magnétique d'un système dans le cadre du modèle d'Heisenberg. Ainsi, la probabilité de configuration est donnée par la distribution de Boltzmann. Pour un champ magnétique externe égal à zéro ( $H = 0$ ), il y a une symétrie dans le système en basculant les spins dans les deux directions (haut  $\uparrow$  et bas  $\downarrow$ ) pour un réseau bidimensionnel et dans les trois directions ( $x$ ,  $y$  et  $z$ ) pour un réseau magnétique tridimensionnel. Cette symétrie est perdue par l'influence du champ externe. Cette brise de la symétrie est habituellement déterminée par le cycle d'hystérésis.

En l'absence d'un champ magnétique externe et en supposant que tous les voisins les plus proches  $\langle ij \rangle$  ont la même force de couplage d'échange, le modèle d'Heisenberg peut être simplifié [93, 94] :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.42)$$

Ce modèle d'Heisenberg simplifié indique que, à basse température, les spins sont ordonnés et la valeur de l'aimantation est différente de zéro, alors que dans la température élevée, les spins sont désordonnés et l'aimantation disparaît. Lors de la transition de phase, on peut identifier

soit la température de Curie ( $T_C$ ) si le système présente essentiellement un ordre ferromagnétique ou la température de Néel ( $T_N$ ) si le système présente essentiellement un ordre antiferromagnétique. Par conséquent, ce modèle d'Heisenberg est le plus approprié pour étudier toutes les transitions de désordre dans les composés magnétiques.

### 3.1 Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis est connu pour sa capacité à être appliqué dans pratiquement tous les cas. Cet algorithme est étroitement lié au choix de l'acceptation  $A(a \rightarrow b)$ . Il convient de noter qu'il existe deux types de dynamique de simulations MC, dans le premier, un seul spin présente une tentative de retournement à chaque étape MC et, dans le second, tous les spins dans le système présentent une tentative de retournement à chaque étape MC. La deuxième dynamique est encore limitée par la grande taille du système et le temps de calcul qui pourrait être long dans ce cas, bien qu'il donne des résultats plus précis que le premier.

La dynamique adoptée, dans le cas de l'application de cet algorithme sur le modèle d'Heisenberg, consiste à faire une seule tentative de retournement à chaque étape MC [95]. Dans ce cas, toutes les probabilités de sélection sont égales, et sont données par :

$$g(a \rightarrow b) = \frac{1}{N} \quad (2.43)$$

Où  $N$  est le nombre de spins dans le système.

L'équation de la balance détaillée peut donc être écrite de la manière suivante :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} = \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(Eb-Ea)} \quad (2.44)$$

$$A(a \rightarrow b) = A_0 e^{-1/2\beta(Eb-Ea)} \quad (2.45)$$

$A_0$  Déterminé au hasard. L'algorithme est plus efficace pour les grandes valeurs de l'acceptance  $A(a \rightarrow b)$ .

L'algorithme de Metropolis avec une seule dynamique de retournement est donc défini par l'acceptance suivante :

$$A(a \rightarrow b) = \begin{cases} e^{-\beta(Eb-Ea)} & \text{pour } Eb - Ea > 0 \\ 1 & \text{Ailleurs} \end{cases} \quad (2.46)$$

Par conséquent, la probabilité de transition  $W(a \rightarrow b)$  admet la même forme que l'acceptance. Avec ce choix des probabilités de transition, le système tend vers un état stable dans lequel la probabilité de configuration est donnée par  $e^{-\beta E_a}$ . Lorsque la chaîne d'état de Markov s'approche de l'infini À chaque étape MC, le retournement d'un spin est toujours accepté s'il provoque une perte d'énergie.

D'autre part, lorsque le flip est effectué et, par conséquent, le système suppose une nouvelle configuration qui a une énergie plus élevée, la mise à jour doit encore être acceptée avec une certaine probabilité [96]. Par conséquent, un nombre aléatoire uniformément distribué  $r : 0 < r < 10$ , et si  $W \leq r$ , la nouvelle configuration est acceptée, sinon, la tentative de retournement est rejetée. Le système conserve son ancienne configuration et une nouvelle tentative de retournement est effectuée. L'algorithme de Metropolis est pratiquement mis en oeuvre suite à quelques étapes qui sont présentées.

Pour le modèle d'Heisenberg, dans le cas d'un champ magnétique externe, le nouvel état  $b$  est généré à partir de l'ancien état  $a$ , les deux états ne diffèrent que par un simple retournement. Certains détails pratiques devraient être respectés lors de la mise en oeuvre pratique de l'algorithme de Metropolis :

### 3.1.1. Configuration initiale

En principe, comme on l'a noté précédemment lors de la discussion de la transition d'un état  $a$  vers un nouvel état  $b$ , l'état initial ne devrait, en aucun cas, influencer le nouvel état. Toutefois, pour atteindre l'équilibre plus rapidement, la configuration initiale doit être choisie correctement.

### 3.1.2. Sélectionnons les degrés de liberté

Les degrés de liberté, qui peuvent présenter une mise à jour, peuvent être choisis de façon aléatoire ou sur la base d'une permutation aléatoire. Cependant, ils peuvent suivre un certain ordre ; par exemple, ils peuvent être sélectionnés en imposant un simple ordre séquentiel fixe. Dans certains cas particuliers, les degrés de liberté sont habituellement traités de telle sorte que tous les sites pairs sont mis à jour en premier et ensuite tous les sites impairs. Le choix du programme de mise à jour influence de près la performance quantitative, alors que le même schéma n'affecte pas le comportement qualitatif.

### 3.1.3. Conditions aux limites

Généralement, on peut distinguer deux types de conditions aux limites : périodiques et libres. Les conditions limites périodiques sont généralement utilisées pour des systèmes infinis de telle sorte que le système se répète régulièrement dans toutes les directions.

Bien que des conditions de limites libres soient utilisées pour décrire des systèmes finis tels que des nanoparticules, dans le cas de systèmes semi-finis comme, les systèmes multicouches, les systèmes de surface et les systèmes à nanomatériaux, les deux conditions aux limites peuvent être utilisées.

### 3.2 Effets de taille finie

Dans les simulations MC, le réseau d'un système est considéré comme un outil numérique encore limité par la capacité de l'ordinateur. Par conséquent, la taille du réseau doit être définie correctement et soigneusement pour imiter les propriétés macroscopiques du système infini. Ainsi la taille, au-dessus de laquelle les grandeurs physiques ne changent pas, est connue sous le nom de limite thermodynamique. Afin de définir cette limite, habituellement, on calcule une moyenne pour plusieurs tailles différentes.

### 3.3 Erreurs statistiques

Le premier détail qui doit être résolu est le grand nombre d'étapes MC, qui, comme la taille du réseau, sont également limitées par la capacité de l'ordinateur. À une certaine étape MC, l'équilibre est atteint et les mesures peuvent donc être effectuées et les moyennes en considération peuvent être calculées à partir de cette étape jusqu'à la dernière étape MC. Par conséquent, l'étape MC qui définit le début de l'équilibre doit être déterminée avec soin pour éviter l'effet d'erreurs statistiques qui deviennent plus grandes près du point critique [97].

### 3.4 Implémentation pratique de l'algorithme Metropolis

La récapitulation de l'implémentation pratique de l'algorithme Metropolis dans une simulation Monte Carlo pour la détermination des propriétés magnétiques de quelques nano systèmes est faite par les étapes de calcul suivantes (*Fig. 27*) :

- 1) On choisit une configuration initiale, par exemple :
  - ✓ tous les spins alignés
  - ✓ ou spins aléatoirement distribués
- 2) On choisit un spin, au hasard.
- 3) On envisage comme tentative de mouvement le retournement de ce spin.
- 4) On calcule la différence d'énergie  $\Delta E$  d'interaction des spins entre la nouvelle configuration avec un spin retourné et la configuration de départ.
- 5) Si  $\Delta E \leq 0$  c'est-à-dire que le retournement du spin diminue l'énergie, ou la laisse invariante, on accepte donc la nouvelle configuration.
- 6) Si  $\Delta E > 0$  :

On tire un nombre  $\eta$ , au hasard, suivant une loi uniforme sur le segment  $[0,1[$ .

Si  $\eta < \exp(-\Delta E/K_B T)$ , on accepte la configuration avec spin retourné comme nouvelle configuration. Sinon on la rejette et la configuration à l'étape suivante est identique à la configuration précédente.

7) On calcule les grandeurs suivantes : aimantation par spin, susceptibilité par spin...

8) On réitère.

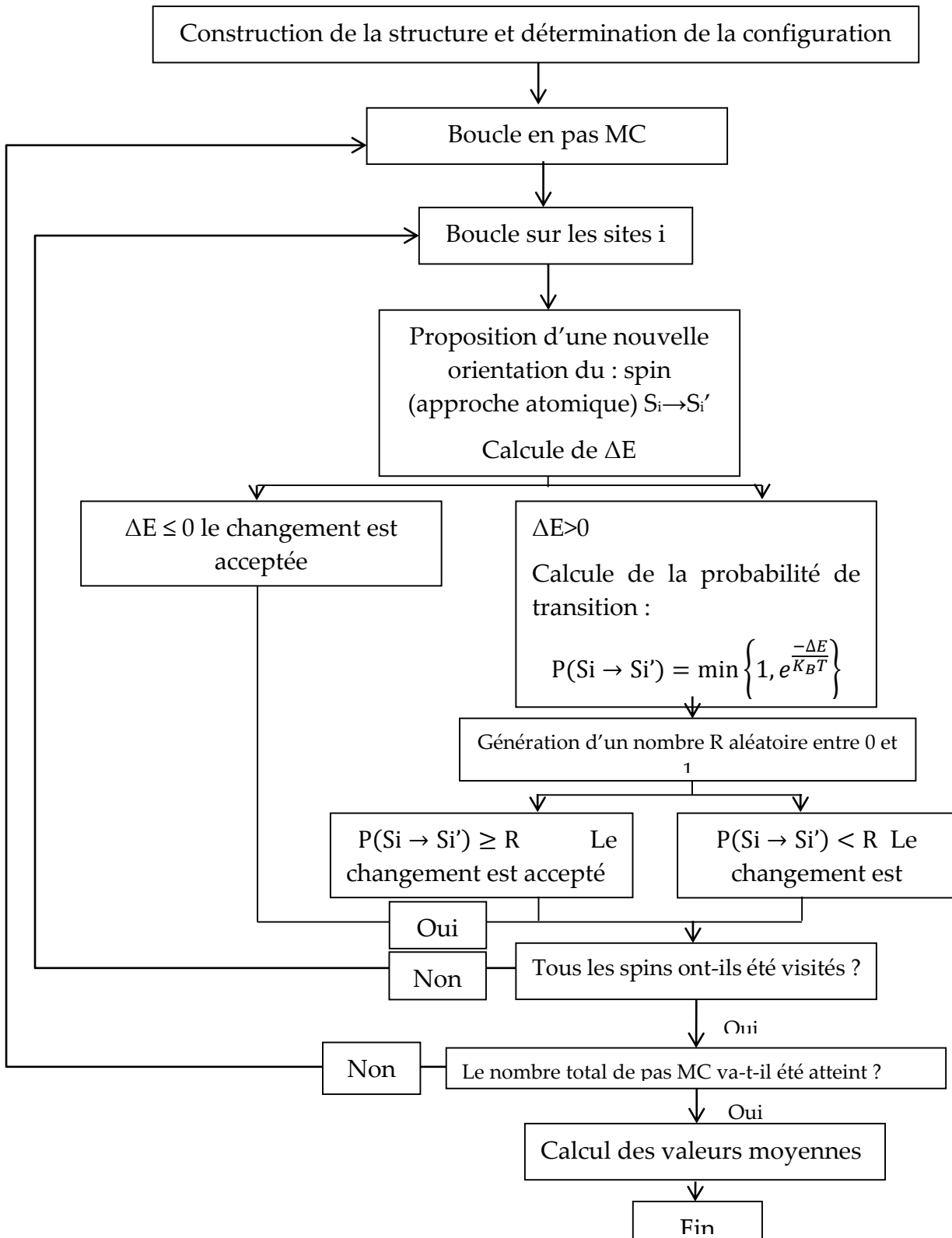


Figure 27: Organigramme d'un programme Monte Carlo.

#### 4 Simulation des cycles d'hystérésis

La simulation des cycles d'hystérésis d'un matériau magnétique par la méthode MC consiste à suivre l'évolution de la composante de son aimantation suivant le champ magnétique appliqué en fonction de l'intensité et de la direction de ce champ. Chaque simulation est réalisée à une température constante  $T$ . En général, la valeur maximale  $H_{max}$  du champ magnétique appliqué sur la configuration initiale doit garantir une saturation des moments magnétiques du système afin de partir d'une structure stable sous champ magnétique. Le balayage en champ se fait suivant les valeurs successives  $[+H_{max}, -H_{max}, +H_{max}]$ . L'intensité du champ est diminuée (augmentée) d'un pas de champ  $\Delta H$  tous les nombres de pas Monte Carlo (NMCS). Les cycles d'hystérésis mesurés peuvent être fortement dépendants de la vitesse de balayage  $V_b$  avec laquelle sont effectuées les simulations. La vitesse de balayage  $V_b$  est définie comme étant le ratio entre  $\Delta H$  et NMCS :

$$V_b = \frac{\Delta H}{NMCS} \quad (2.47)$$

Il est important de noter que deux cycles d'hystérésis mesurés à la même  $V_b$  présentent les mêmes caractéristiques. Un cycle d'hystérésis moyen est obtenu en faisant la moyenne sur  $n$  cycles lancés en parallèle et dans les mêmes conditions. Cette procédure permet d'assurer une bonne statistique et d'obtenir une estimation plus fiable du champ coercitif.

En fait, le cycle d'hystérésis décrit une série d'états métastables. Le système se trouve bloqué dans un des états métastables où il peut rester dans un minimum d'énergie local pour un temps relativement long. La barrière d'énergie entre cet état métastable et l'état d'équilibre du système pourra être franchie par l'effet de la température et/ou la présence du champ magnétique. En fait, la méthode MC est bien adaptée à la recherche de l'équilibre thermodynamique d'un système, même si cet équilibre est atteint très lentement. Pour un système de spins sans interaction, la simulation des cycles d'hystérésis par MC conduit à la valeur du champ de retournement théorique.

Cependant, pour un système de spins en interaction, le franchissement de la barrière d'énergie devient difficile car cette barrière est majoritairement due aux interactions d'échange. Par conséquent, les rotations d'angles importants proposées par l'algorithme de Métropolis standard seront refusées systématiquement à basse température. Il faudra donc un grand nombre de pas de MC pour réussir à échantillonner correctement la barrière due aux anisotropies [13]. L'algorithme de Métropolis standard n'est donc pas, a priori, la meilleure méthode pour simuler les cycles d'hystérésis. Pour cela, une méthode d'échantillonnage basée sur l'algorithme de

cône a été implémentée [14]. L'algorithme du cône ressemble à l'algorithme standard de Métropolis, mais il en diffère par sa façon de choisir une nouvelle configuration. Le nouvel état doit être choisi dans un cône de rayon  $R_{cône}$ , autour de la direction initiale de l'aimantation (voir *Fig. 60* chapitre IV).

Cette méthode d'échantillonnage est connue sous le nom de la méthode Monte Carlo quantifiée en temps [99]. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet dans certains cas de donner une correspondance entre un pas MC et le temps physique des essais de rotation d'un angle faible autour de la direction initiale du spin. En fait, le temps associé à un pas MC est lié au temps réel  $\delta t$  et prend la forme suivante :

$$\delta t = \frac{(1 + \alpha^2)\mu_s}{20\alpha\gamma K_B T} R_{cône}^2 \quad (2.48)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'amortissement,  $\mu_s$  est le moment magnétique à saturation et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique. Le rayon du cône devrait être inférieur à 1 afin que les approximations faites pour établir la relation entre le temps réel et  $R_{cône}^2$  restent valides. Cette méthode permet de décrire la dynamique de l'aimantation dans le cas où les barrières d'énergie à franchir sont importantes. Les résultats qu'elle fournit sont compatibles avec ceux obtenus à partir des calculs dynamiques Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) des temps de renversement de l'aimantation dans le cas d'une assemblée de spins sans interaction [100] et avec les ondes de spins à température finie. Une extension d'application de cette méthode à des systèmes bidimensionnels de spins en interaction a été proposée par Cheng et al. [101, 102] où un terme processionnel est introduit dans le choix du nouvel état du spin. La méthode MC quantifiée en temps fut aussi appliquée pour simuler des phénomènes superparamagnétiques des moments magnétiques sans interaction ayant des valeurs d'anisotropie importantes [103].

Tous ces calculs sont consacrés à l'étude de phénomènes ultrarapides (ns) et peuvent être difficilement appliqués à des cas quasi-statiques ou statiques. L'étude de ces derniers a été proposée par Du et al. [104]. Il a été établi que la probabilité de retournement d'un moment magnétique dépend de la nature des états initiaux et finaux par rapport à la barrière énergétique, ainsi que de la valeur du point de celui de l'énergie (en supposant que seulement deux minima soient présents). On arrive à conclure que la simulation des cycles d'hystérésis dans le cas d'un système de spins en interaction devient difficile pour les raisons suivantes :

- ✓ Le comportement collectif d'un ensemble des moments magnétiques en interaction n'est pris en compte que par une vitesse de balayage suffisamment lente (un grand NMCS) dans le cas d'algorithme de rotation individuelle (single spin rotation). En fait, l'énergie d'échange est

très grande et tout écart à la colinéarité des spins en interaction d'échange, coûte une énergie bien supérieure et sans rapport avec la barrière d'énergie d'anisotropie que l'on veut échantillonner. Ainsi, la barrière d'énergie vue par un moment magnétique interagissant avec ses voisins lors des changements peut être très élevée par rapport à l'énergie thermique  $K_B T$ .

Ce qui rend le taux d'acceptation relativement faible, car il y a peu de chance que de nouvelles configurations soient acceptées. La coercivité ainsi produite est beaucoup trop élevée. Plus la température diminue, plus le taux d'acceptation diminue. Il est à noter que des méthodes Monte Carlo proposant des essais de rotation d'un angle faible autour de la direction initiale d'un spin ont déjà été proposées afin d'augmenter l'efficacité de l'algorithme de Métropolis à basse température [105].

- ✓ Le temps réel associé à un pas de MC (de l'ordre de  $10^{-12}$  s) est très faible pour effectuer des simulations quasi-statiques.

- ✓ L'algorithme développé par Du et al. [104] n'est plus valide pour les problèmes où il existe plus que deux minimas (ou points de selle) pour l'énergie. En outre, un tel algorithme n'est pas pertinent pour un ensemble de moments magnétiques qui interagissent par échange.

Il faut donc trouver une méthodologie pour pouvoir reproduire les cycles d'hystérésis d'une façon significative par la méthode Monte Carlo. En fait, les caractéristiques des cycles d'hystérésis sont fortement influencées par les conditions de simulation numérique.

En réalité, plusieurs paramètres entrent en jeu tels que : la dynamique intrinsèque de l'algorithme, la vitesse de balayage  $V_b$ , la valeur de la constante d'anisotropie, les valeurs des constantes du couplage d'échange, la direction du champ par rapport à celle de l'anisotropie, la valeur du champ maximal, la température... [106-109]. Il est donc nécessaire de distinguer entre les effets dus aux conditions de simulation numériques et ceux dus aux paramètres physiques. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail.

#### 4.1 Dynamique de l'algorithme

Pour simuler un système de moments magnétiques par la méthode MC, les algorithmes implémentés utilisent des règles d'itérations qui autorisent l'évolution du système de son état magnétique à un autre. Ces règles constituent la dynamique de l'algorithme. Cette dernière peut être le résultat d'une rotation individuelle d'un seul spin ("single spin rotation") ou le résultat d'un retournement d'amas de spins ("cluster spin rotation") [110].



#### 4.1.1. Rotation d'un seul spin (SSR)

L'algorithme SSR consiste à sélectionner au hasard un spin unique et d'essayer de modifier son orientation. Le choix du nouvel état peut se faire soit dans toutes les directions de l'espace (algorithme libre) soit dans une partie limitée de l'espace (algorithme du cône).

Les algorithmes les plus connus utilisant cette dynamique sont l'algorithme de Métropolis et l'algorithme de Glauber ("heat-bath algorithm" qui utilise la probabilité de Fermi-Dirac au lieu de celle de Boltzmann). Ils présentent l'avantage de garder les états métastables, mais présentent une faible efficacité dans les simulations des cycles d'hystérésis notamment à basse température. En fait, en essayant de tourner un spin corrélé avec d'autres spins voisins, la probabilité que ce retournement soit accepté est très faible. Ce qui exige un grand nombre de pas de MC afin de pouvoir reproduire une évolution de l'aimantation totale du système vis-à-vis du champ appliqué.

#### 4.1.2. Rotation d'amas de spins (CSR)

Les algorithmes de SSR présentent des inconvénients en raison des contraintes de temps de calcul. Ce temps devient relativement long lorsque la température du système simulé est voisine de la température critique, ce qui limite l'emploi de tels algorithmes pour des simulations intensives sur des systèmes de grande taille. Pour cette raison, d'autres algorithmes (l'algorithme de Swendsen-Wang et de Wolff) [111, 112] ont été développés. Ces algorithmes sont basés sur le retournement d'un amas de spins au lieu d'un retournement individuel. Ils sont donc plus efficaces en atteignant rapidement l'équilibre et ont été surtout utilisés dans l'étude des transitions magnétiques (premiers et seconds ordres). Cependant, ce genre de dynamique ne peut pas être choisi dans le cas de simulations des cycles d'hystérésis, car le retournement collectif des moments ne voit pas la barrière d'énergie entre les deux états et il n'y aura donc pas de chemin hystérétique.

D'après ce qui précède, nous avons adopté pour nos simulation les cycles d'hystérésis en utilisant la dynamique de SSR et ceci malgré le coût en temps de calcul. Dans la suite, nous allons étudier les différents algorithmes (libre et cône) avec cette dynamique afin de trouver le meilleur compromis entre résultats physiques et efficacité des simulations de cycles d'hystérésis.

Puis, dans la suite, nous décrivons la manière dont nos systèmes sont construits ainsi que le modèle de spins et l'Hamiltonien du système sur lesquels sont basés nos calculs.

## 5 Description de la procédure de simulation

### 5.1 Modèle géométrique

La Simulation de Monte Carlo est fondamentalement définie comme une technique de résolution de problèmes utilisée pour transmettre l'approximation de probabilité de certains résultats en exécutant plusieurs essais, appelés simulations, en s'appuyant sur des variables sélectionnées au hasard.

Dans notre modèle nous tenons compte au départ que la structure de ferrite spinelle est constituée d'un réseau cubique simple rempli avec les cations de Fer. Cette structure de ferrite  $AB_2O_4$  est caractérisée dans notre programme de simulation par les moments magnétiques des cations divalents et trivalents de Fer, le nombre de proche voisins pour chaque type d'atome et le couplage magnétique entre ces deux types d'atomes.

On prend une cellule unitaire de spinelle ferrite appartenant à la structure cubique simple d'un ordre ferrimagnétique et ayant un type spinelle direct de forme  $A_xB_{1-x}$  sachant que le site A est occupé par le fer divalent  $Fe^{2+}$  et que le site B est occupé par les cations de fer trivalent  $Fe^{3+}$  sans tenir compte de l'effet des atomes d'oxygène qui forment les anions  $O^{2-}$  dans la structure spinelle.  $x$  présente la composition des cations fer dans chaque site et prend les valeurs (1/2, 1/3, 2/3).

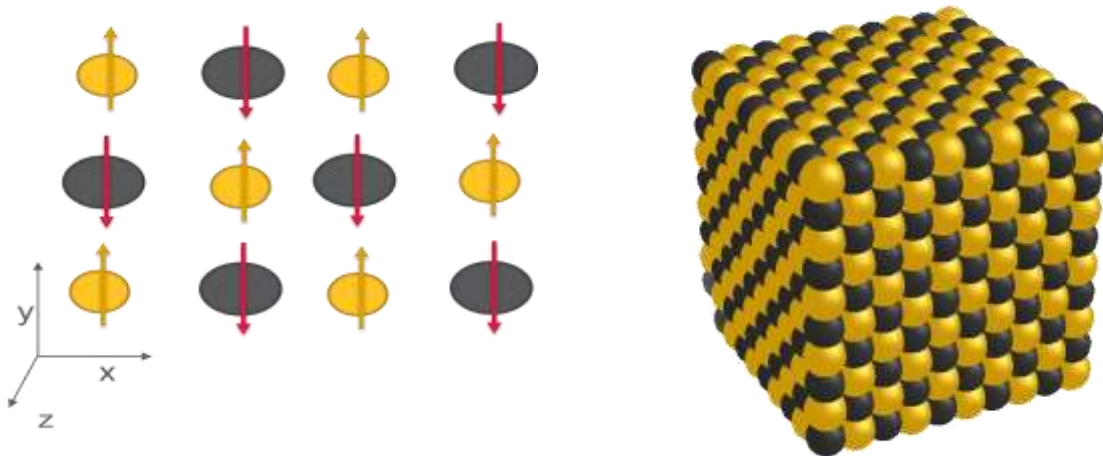


Figure 28 : Représentation de la structure spinelle directe avec les sites tétraédrique A en jaune et les sites octaédriques B en noir.

Pour que la structure soit proche de la structure réelle de la ferrite spinelle on a posé une structure composée de deux sites A et B de telle sorte que le site A est un site tétraédrique

occupé par un spin du cation divalent  $Fe^{2+}$  de moment magnétique  $4\mu_B$  et le site octaédrique B occupé par un macro spin de deux cations du Fer trivalent  $Fe^{3+}$  de moment magnétique  $5\mu_B$ .

Site	A	B
Ion cationique	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$
Ms ( $\mu_B$ )	4 ↓	5 ↑

Tableau 4: Les moments magnétiques des différents sites cationique de Fer.

## 5.2 Modèle énergétique

### 5.2.1. Modèle d'Heisenberg

Dans le cas du modèle d'Heisenberg [12], l'hamiltonien d'interaction entre deux moments cinétiques de spin classiques  $\vec{S}_i$  et  $\vec{S}_j$  est :

$$E_{ij} = -J_{ij}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \quad (2.49)$$

Où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre les atomes  $i$  et  $j$ . Les spins  $\vec{S}_i$  sont les vecteurs à trois composantes ( $S_x, S_y, S_z$ ) reliés respectivement aux moments magnétiques localisés des atomes  $i$  par :  $\vec{m}_i = -g_i \vec{S}_i$ .

Si l'atome  $i$  est un métal de transition (MT),  $\vec{m}_i = \frac{g_i}{g_i-1} \vec{S}_i$  si l'atome  $i$  est une terre rare (TR), où  $g_i$  désigne le facteur de Landé de l'atome  $i$ .

Contrairement au modèle d'Ising qui n'autorise que deux orientations possibles des spins suivant l'axe  $OZ$  ( $S_z = \mp 1/2$ ), le modèle d'Heisenberg autorise toutes les directions des moments magnétiques.

Notre choix s'est porté sur le modèle de spin d'Heisenberg pour qu'on soit proche du cas réelle en étudiant le système dans ses trois dimensions en introduisant les paramètres magnétiques des ferrites spinelles synthétisés expérimentalement [113, 114].

### 5.2.2. Calcul de l'Hamiltonien du système

Dans un système des moments magnétiques, l'énergie est la résultante de différentes contributions : l'énergie d'échange, l'énergie d'anisotropie, l'énergie dipolaire, l'énergie Zeeman, ... Ces énergies sont en compétition entre elles et avec l'énergie thermique. L'énergie d'un matériau magnétique est la résultante de toutes ces contributions qui diffèrent selon la température, le champ appliqué, la taille et la forme.

### 5.2.3. Energie d'Echange

Cette énergie résulte de l'interaction d'échange qui tend à aligner les moments magnétiques portés par les atomes voisins. Cette interaction d'origine électrostatique est locale, directe et à courte portée. Dans certaines structures comme les oxydes et les ferrites spinelles, l'interaction directe devient faible, voire inexistante. En effet, les ions magnétiques sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde 3d (métaux de transition) des électrons appartenant à des ions voisins ne se recouvrent pas. Dans ce cas les mécanismes d'échange se font d'une voie indirecte via les atomes d'oxygène. Ce sont le double échange et plus spécifiquement le super échange.

L'énergie d'échange totale est donnée par :

$$H = - \sum_{\langle A,B \rangle} J_{AB} (\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) - \sum_{\langle A \rangle} J_{AA} (\vec{S}_A \cdot \vec{S}_A) - \sum_{\langle B \rangle} J_{BB} (\vec{S}_B \cdot \vec{S}_B) \quad (2.50)$$

Le modèle de spin d'Heisenberg a été utilisé avec des interactions de super échange ;  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  et  $J_{AB}$ . Les atomes de fer dans chaque site sont disposés dans un ordre ferromagnétique sous la forme  $A_x B_{1-x}$  pour une phase cristalline et une autre amorphe.

Les interactions  $J_{ij}$  ( $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$ ,  $J_{AB}$ ) sont limitées aux premiers voisins. Chaque ion du site A est entouré par 4 voisins de son type et 12 du site B, alors que chaque ion du site B est entouré par 6 de son type et 6 du site A.

Dans le **tableau 5**, on représente les distances interatomiques en fonction du paramètre de maille  $a$  dans une structure spinelle.

$d_{A-A}$	$a\sqrt{3/4}$
$d_{B-B}$	$a\sqrt{2/4}$
$d_{A-B}$	$a\sqrt{11/8}$

Tableau 5: Les distances interatomiques en fonction du paramètre de maille.

Les interactions d'échange  $J_{ij}$  et donc les énergies  $E$  seront exprimées en Kelvin ( $K$ ). La conversion en Joule ( $J$ ) se fait en multipliant les valeurs de  $J_{ij}$  (et de l'énergie  $E$ ) par la constante de Boltzmann ( $K_B = 1,38054 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ ).

Les moments magnétiques sont de même sens dans chaque site et de sens opposés entre les différents sites.

### 5.2.4. Énergie d'anisotropie

L'anisotropie magnétique est un terme désignant la dépendance de l'énergie en fonction de la direction de l'aimantation. Dans les matériaux magnétiques, l'énergie d'anisotropie tend à aligner les moments dans une ou plusieurs directions particulières du matériau. Ces directions représentent les axes de facile aimantation (l'énergie a une valeur minimale), par conséquent les directions le moins favorable énergétiquement représentent les axes de difficile aimantation.

L'énergie d'anisotropie est traduite par la différence énergétique lorsque l'aimantation change sa direction d'un axe de facile aimantation à un autre plus difficile. L'anisotropie magnétique résulte de différentes contributions, dont on peut citer :

Anisotropie magnéto-cristalline, Anisotropie de forme, Anisotropie magnéto-élastique, Anisotropie de surface, Anisotropie effective.

L'énergie d'anisotropie totale s'exprime sous la forme :

$$E_a = - \sum_{\langle i \rangle} D_i (\vec{S}_i \cdot \vec{n}_i)^2 \quad (2.51)$$

Où  $D_i$  représente le coefficient d'anisotropie local de l'atome  $i$  et  $\vec{n}_i$  est un vecteur unitaire indiquant la direction d'anisotropie de l'atome  $i$ . Le signe du coefficient  $D_i$  définit le type d'anisotropie :

- ✓ Si  $D_i > 0$ , l'énergie d'anisotropie est minimale lorsque le spin  $\vec{S}_i$  s'oriente parallèlement à l'axe local  $\vec{n}_i$  de facile aimantation (anisotropie uni axiale) ;
- ✓ Si  $D_i < 0$ , l'énergie d'anisotropie est minimale (nulle) lorsque le spin  $\vec{S}_i$  s'oriente suivant une direction perpendiculaire à l'axe local  $\vec{n}_i$  de facile aimantation (anisotropie planaire).

### 5.2.5. Énergie Zeeman

L'énergie Zeeman rend compte de l'interaction entre les moments et le champ magnétique externe  $\vec{H}$ . Cette interaction tend à aligner ces moments dans la direction du champ. Pour un matériau d'aimantation, l'énergie Zeeman prend la forme suivante :

$$E_Z = -B \sum_{\langle i \rangle} \vec{m}_i \quad (2.52)$$

### 5.2.6. Énergie magnétique totale

L'énergie magnétique totale est la somme des différentes contributions citées ci-dessus :

$$E_{tot} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \sum_{\langle i \rangle} D_i (\vec{S}_i \cdot \vec{n}_i)^2 - \vec{B} \sum_{\langle i \rangle} \vec{m}_i \quad (2.53)$$

## 6 Equilibre et mesure

Le programme de simulation demande un temps suffisant pour atteindre l'équilibre. Le temps dans ce cas est défini par les étapes MC. Après l'équilibre, on calcule sur une nouvelle période l'estimation des grandeurs physiques. Afin de déterminer l'étape MC à l'équilibre, l'évolution d'une quantité est suivie, par exemple, l'aimantation ou l'énergie interne. La quantité change d'abord au cours des pas MC, puis se stabilise à l'équilibre pour afficher uniquement les fluctuations. Dans certains cas, le système reste piégé dans un minimum d'énergie locale. C'est pour cela qu'il faut choisir une température initial supérieure à la température de transition du système. La température initiale doit être suffisamment élevée pour que toutes les configurations locales soient équiprobables.

Le pas en température peut être choisi constant durant toute la simulation.

L'une des paramètres les plus importants dans notre simulation est le nombre de pas MC qui doit être proportionnel à la taille du système en balayant tous les atomes pour chaque température avec un faible pas MC pour avoir une bonne précision de la température de transition ( $T_i > T_c > T_f$ ).

### 6.1 Grandeurs thermodynamiques mesurées par des simulations de Monte Carlo

Lorsque le système a atteint l'équilibre, plusieurs grandeurs thermodynamiques importantes ont été mesurées. Ainsi, l'aimantation ( $M$ ), l'énergie ( $E$ ) du système, la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ), la chaleur spécifique ( $Cv$ ) sont des grandeurs magnétiques macroscopiques obtenue par la moyenne sur l'ensemble des configurations générées selon la chaîne de Markov pour chaque température  $T$ .

Pour l'énergie magnétique par atome, nous avons :

$$U(T) = \langle E \rangle_T \approx \frac{1}{ITF - IT0} \sum_{IT=IT0+1}^{ITF} \frac{E(X_{IT})}{N} \quad (2.54)$$

Avec IT0 est le nombre d'itérations initiales, ITF est le nombre d'itérations finales, N est le nombre totale des sites du système et  $\langle E \rangle_T$  est la moyenne d'énergie pour chaque température.

Le moment magnétique par atome s'exprime par :

$$\vec{m}(T) = \langle \vec{m} \rangle_T = \frac{1}{ITF - IT0} \sum_{IT=IT0+1}^{ITF} \vec{m}(X_{IT}) \quad (2.55)$$

$\vec{m}(X_{IT})$  Désigne le moment magnétique par atome (exprimé en magnéton de Bohr) du système à la fin de l'IT<sup>ème</sup> itération à la température  $T$  :

$$\vec{m}(X_{IT}) = -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{m}_i \quad (2.56)$$

$\vec{m}_i$  est le moment magnétique (exprimé en magnéton de Bohr) de l'atome  $i$ .

Nous définissons l'aimantation par atome, à la température  $T$  comme étant la moyenne de la norme du moment magnétique par atome (exprimé en magnétons de Bohr) :

$$M(T) = \langle m \rangle_T = \langle [(m_x)^2 + (m_y)^2 + (m_z)^2]^{1/2} \rangle_T \quad (2.57)$$

$m_x, m_y$  et  $m_z$  sont les composantes de l'aimantation suivant x, y et z.

La chaleur spécifique par spin en champ nul et la susceptibilité magnétique par spin sont déduites, respectivement, des fluctuations de l'énergie interne  $E$  et de la norme du moment magnétique par atome, à la température  $T$ , suivant les relations :

$$C_v(T) = \frac{\langle E^2 \rangle_T - \langle E \rangle_T^2}{NK_B T^2} \quad (2.58)$$

$$\chi(T) = \frac{\langle m^2 \rangle_T - \langle m \rangle_T^2}{K_B T} \times N \quad (2.59)$$

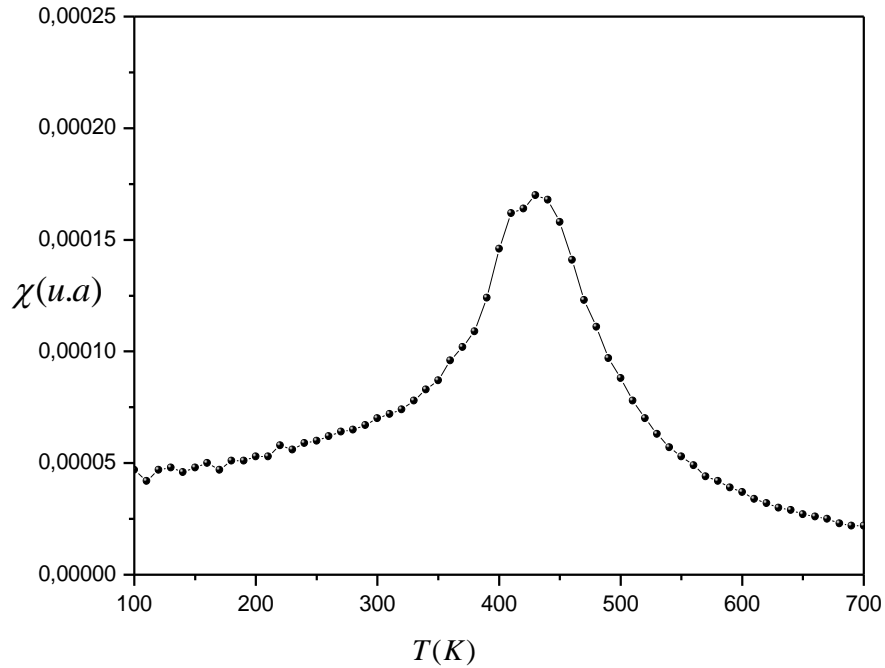


Figure 29: Variation thermique de la susceptibilité magnétique.

## 7 Validation du modèle de simulation

La détermination de différentes constantes de couplage à l'intérieur d'une structure spinelle est le fruit des travaux de plusieurs auteurs [Néel, Torrie, Bercoff...] [115].

$J_{AA}(K)$	0
$J_{AB}(K)$	-19,5
$J_{BB}(K)$	5,7

Tableau 6 : Les constantes de couplages d'une structure spinelle  $AB_2O_4$ .

Nous avons retenu comme interaction d'échange, la valeur qui permet d'obtenir le maximum de la susceptibilité magnétique à  $T_c = 450K$  pour une taille de  $8 \times 8 \times 8$  mais pour d'autres tailles plus grandes on arrive à des températures de curie approximativement proche de celle de ferrite spinelle, soit  $J_{AA} = 0K$ ,  $J_{BB} = 0K$  et  $J_{AB} = -20K$ .

L'énergie minimale calculée pour ce système étudié lorsque  $T=0$  est  $600K$  pour un nombre d'atomes de 512. La convergence de l'énergie vers sa valeur d'équilibre traduit la mise en parallèle des moments magnétiques des atomes du fer cationique jusqu'à l'ordre ferromagnétique parfait.

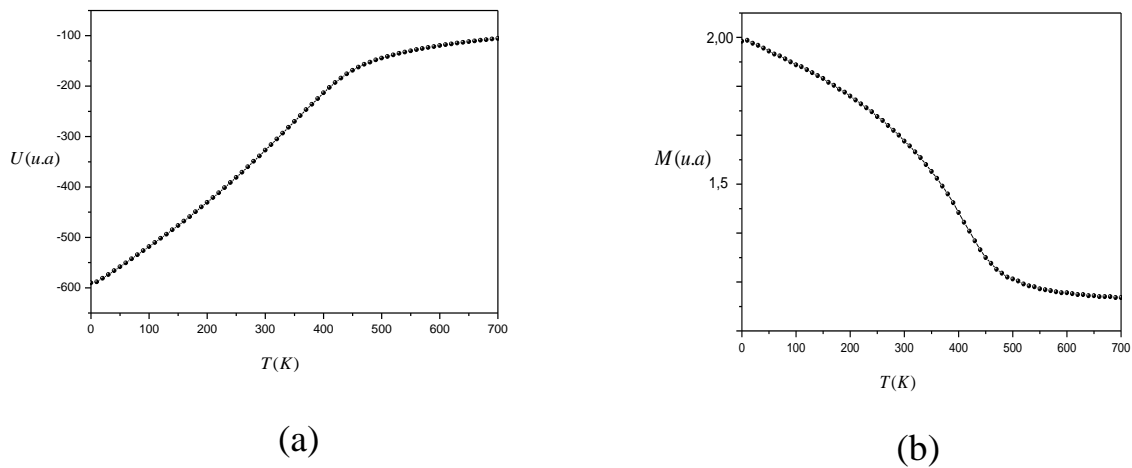


Figure 30 : Variation thermique de l'énergie magnétique(a) et de l'aimantation magnétique(b) d'une structure spinelle  $AB_2O_4$ .

Nous avons effectué l'étude magnétique sur un système ayant une structure proche de la structure spinelle de type  $A_xB_{1-x}$  pour les deux cas spinelle directe et spinelle inverse (**Fig. 31**) pour les deux structures amorphe et cristalline.



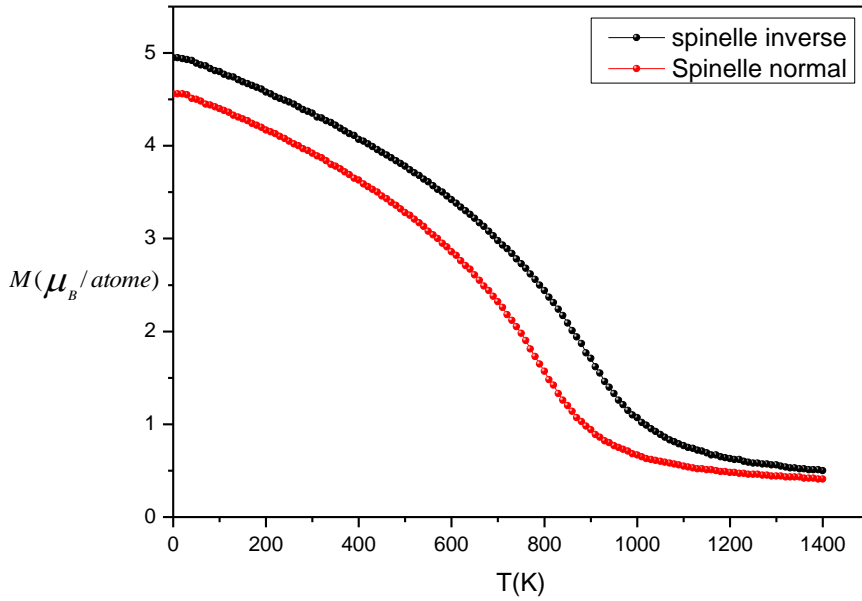


Figure 31: Variation de l'aimantation magnétique pour deux type spinelles ; inverse et normal.

Pour la suite de cette étude on a choisi une structure directe et on fait varier plusieurs paramètres parmi les lesquels la constante de couplage, la taille de la structure et la composition  $x$  pour différente distribution des cations trivalents dans le site B.

Les constantes de couplages  $J_{AA}$ ,  $J_{BB}$  et  $J_{AB}$  sont supposées fixes pour une structure cristalline et le contraire pour la structure amorphe, vu que dans cette dernière les distances entre les atomes sont aléatoires.

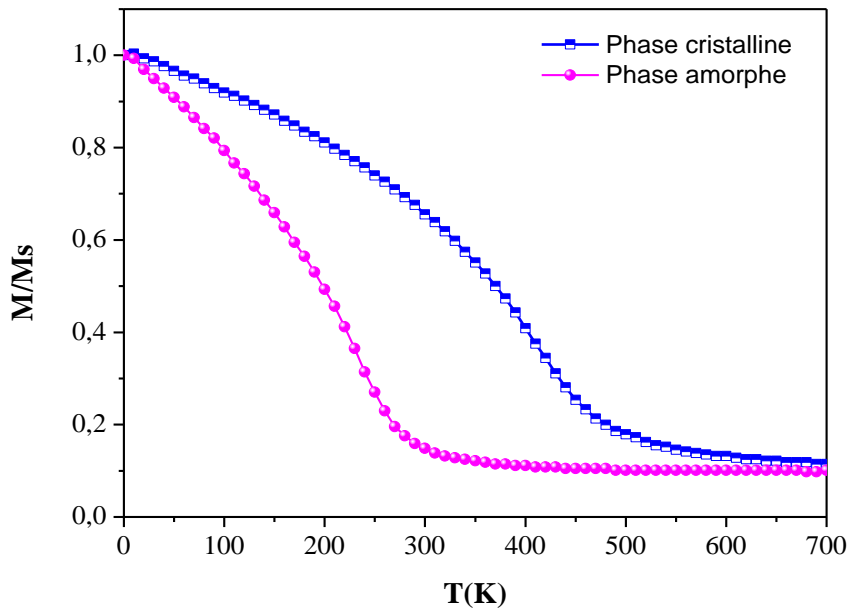


Figure 32: Variation de l'aimantation magnétique pour une structure amorphe et cristalline.

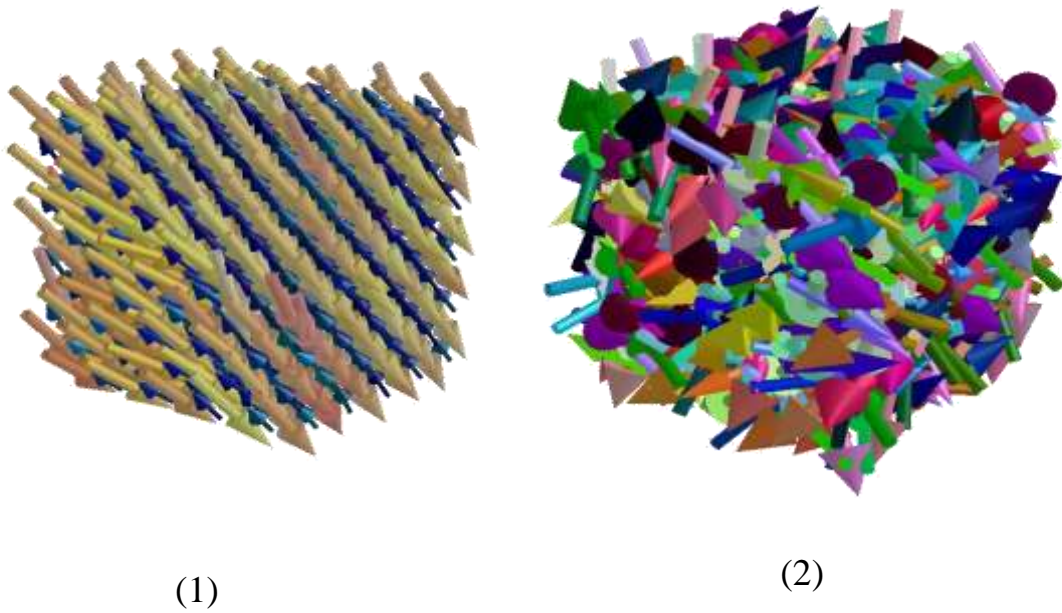


Figure 33: Visualisation des spins dans l'état ferromagnétique (1) et paramagnétique(2).

La visualisation des spins dans les basses températures indique que notre système nanométrique est dans un état ferromagnétique dont les spins suivent une seule direction (1). L'ordre paramagnétique est montré clairement dans la **figure 33** (2) dont les spins se répartissent d'une façon aléatoire à avoir un moment magnétique totale nulle. Les deux phases structurales cristallines et amorphes ont le même comportement magnétique d'avoir les deux phases magnétiques ferromagnétique et paramagnétique indiquant un paramètre important dans l'étude magnétique qui est la température de curie  $T_c$ .

Notre choix est focalisé sur une structure cristalline des nanoparticules ayant des sous réseaux A et B. La distribution des ions cationique  $Fe^{3+}$  ( $x = 1/2, 1/3, 2/3$ ) dans chaque site montre une variation de l'aimantation.

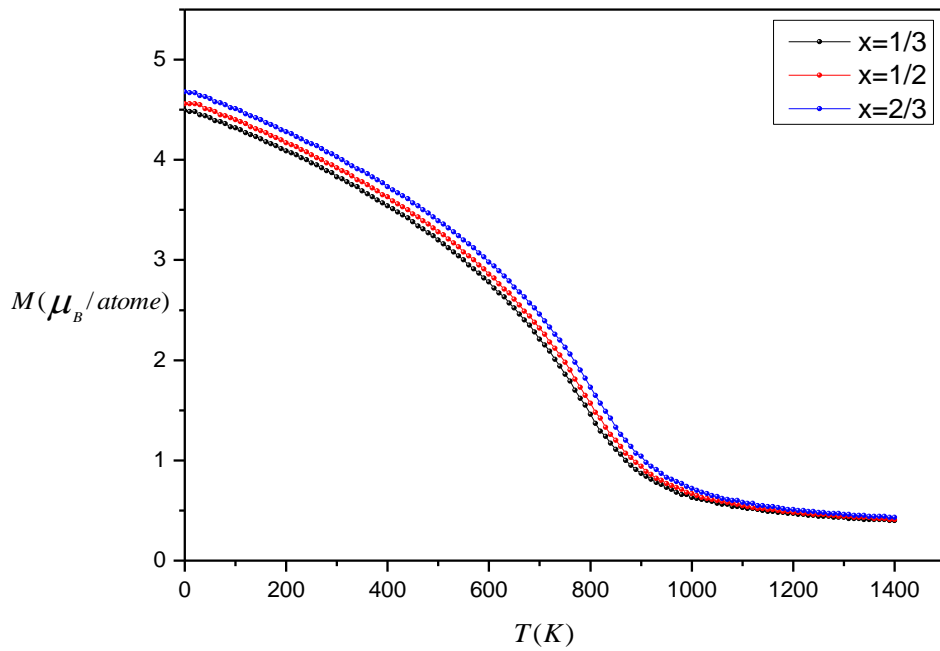


Figure 34: Evolution thermique de l'aimantation de saturation du  $A_xB_{1-x}$  en fonction de  $x$ .

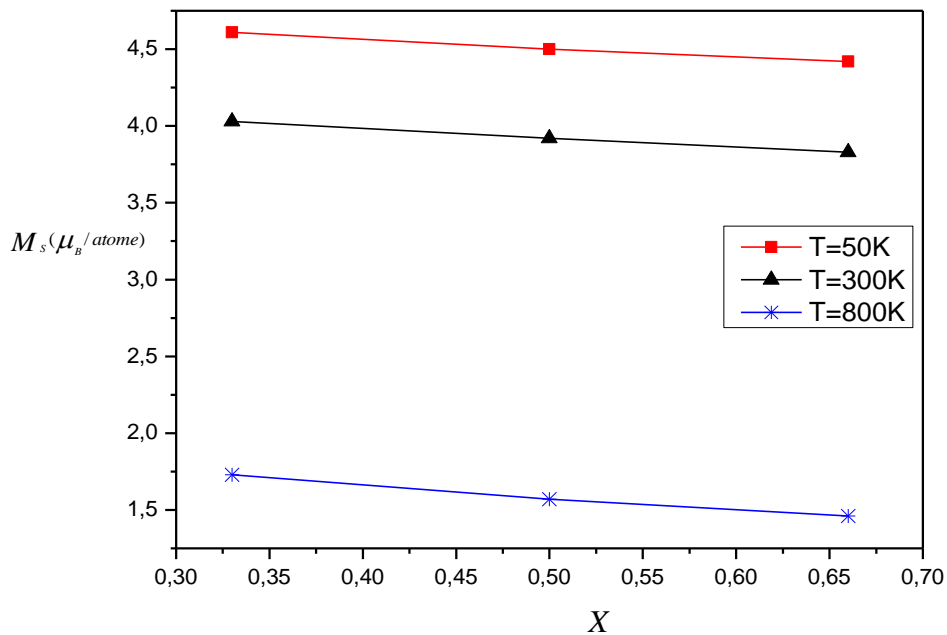


Figure 35: Evolution de l'aimantation à saturation de  $A_xB_{1-x}$  en fonction de  $x$  pour différentes valeurs de  $T$ .

Pour les basses températures, le système est dans une phase ferromagnétique où les spins ( $S_A = 4/2$  et  $S_B = 5/2$ ) des réseaux A et B sont orientés dans le même sens donnant une aimantation

de saturation plus élevée que dans le cas où le système dépasse la température critique ou les spins sont antiparallèles.

L'aimantation de saturation décroît lorsque la proportion des  $Fe^{2+}$  dans le site A a augmenté ce qui montre que l'évolution du comportement magnétique est fortement liée à la distribution des cations dans les sites (**Fig. 34**) ainsi qu'à par l'échange magnétique entre eux.

Le paramètre du couplage  $J$  entre les différentes compositions du système joue un rôle important dans la compréhension du comportement magnétique de ce système.

La technique Monte Carlo sur ces nanoparticules magnétique nous a donné une température de transition proche de celle trouvée expérimentalement pour la magnétite [820-986 K] [113, 116].

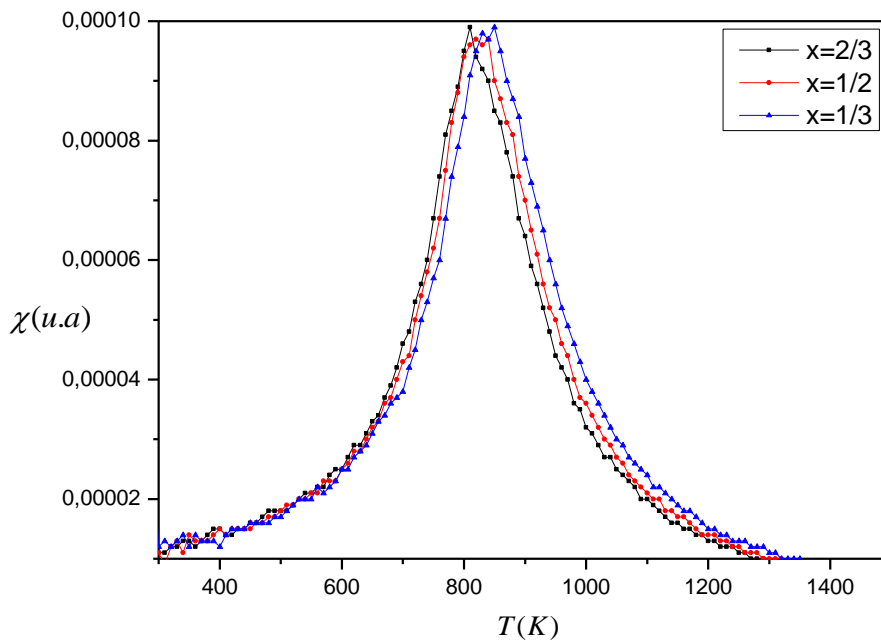


Figure 36: Variation de la susceptibilité magnétique pour différentes distribution.

Dans ce système la température de transition décroît en fonction de la distribution des cations  $Fe^{2+}$  dans le site A et la dominance des cations  $Fe^{3+}$  dans le site B en favorisant un désordre magnétique totale qui donne une  $T_c$  faible en augmentant la proportion des  $Fe^{3+}$  dans le système (**Fig. 36**).

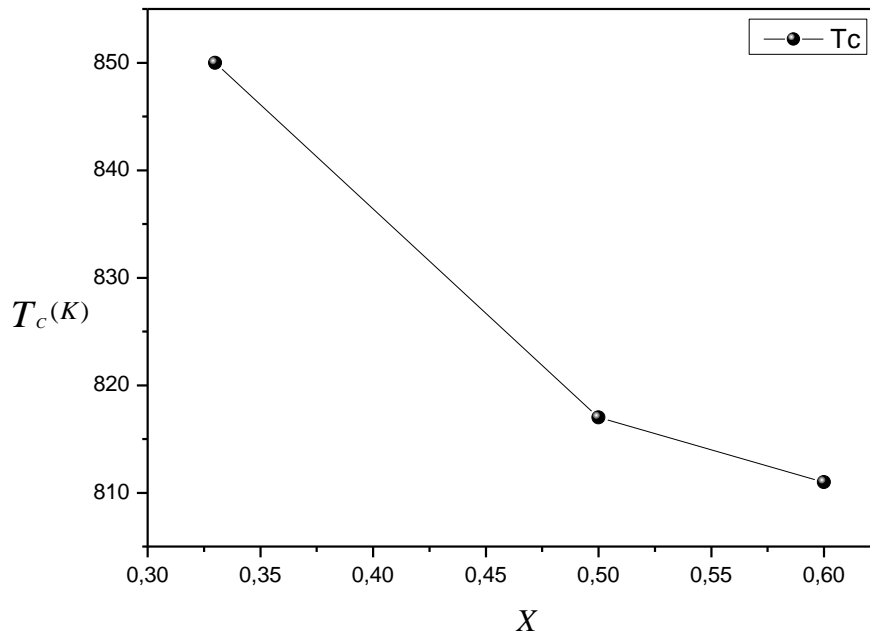


Figure 37: Variation de la température de Transition  $T_c$  en fonction de la distribution des cations  $Fe^{2+}$ .

## 8 Choix des paramètres de simulation

Dans le premier système proposé comme une structure proche de la structure réelle des ferrites spinelle, les paramètres intervenant dans nos programmes de simulation sont :

Les paramètres physiques

- ✓ Les valeurs des moments cinétiques  $J_i$  et  $S_i$
- ✓ les facteurs de Landé  $g_i$
- ✓ le nombre des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les sites A et B
- ✓ les interactions d'échange  $J_{ij}$
- ✓ les coefficients d'anisotropie  $D_i$
- ✓ les températures initiales  $T_i$  et finales  $T_f$
- ✓ le pas de refroidissement  $\Delta T$
- ✓ le pourcentage des atomes à la surface (voir chapitre 3-4)

Les paramètres de simulation

- ✓ le nombre de la racine de générateur des nombres aléatoires ;
- ✓ le nombre d'itérations à chaque température (ITF)
- ✓ le nombre d'itérations correspondant à la thermalisation (IT0).

Dans cette première estimation on a validé le modèle pour des valeurs d'itération de  $IT0 = 10^3$  et  $ITF = 2 \times 10^4$  pour avoir un équilibre thermique et des courbes régulières.

## Conclusion

La méthode Monte Carlo utilisée dans notre étude constitue un moyen informatique adéquat pour la compréhension des phénomènes physiques complexes comme ceux rencontrés dans le cas des matériaux nano structurés.

Nous avons exposé dans ce deuxième chapitre, l'essentiel sur le concept et les étapes de la méthode Monte Carlo, le modèle d'Heisenberg planaire et spatiale et les algorithmes associés. Le modèle d'Heisenberg que nous avons adopté nous permet de déterminer les propriétés magnétiques des nanomatériaux de structure spinelle dont les cations divalents  $Fe^{2+}$  et trivalents  $Fe^{3+}$  occupent respectivement les sites tétraédriques A et octaédriques B, telles que l'énergie thermique, l'aimantation, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique. Nous avons présenté aussi les algorithmes permettant l'étude de l'effet du champ magnétique externe sur ces grandeurs physiques.

## Chapitre III

### Simulation des propriétés magnétiques des nanostructures sous forme spinelles

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés magnétiques des nano-grains ferromagnétiques de fer cubique simple. Pour valider nos simulations on va généraliser un modèle de simulation sur les nanoparticules de la forme spinelle  $AB_2O_4$  pour savoir leurs comportements magnétiques en comparaison avec les résultats expérimentaux. Nous nous intéressons particulièrement à la magnétite  $Fe_3O_4$ . Les propriétés magnétiques et la structure des nano-grains ne dépendent pas seulement de la composition chimique mais aussi de la taille et de la forme des grains.

#### 1 Nanoparticules magnétiques

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de la planète et certainement l'un des plus importants car il intervient dans plusieurs domaines d'applications dont les plus importantes sont la métallurgie des poudres, les alliages métalliques, les oxydes de Fe qui sont des systèmes pour applications de l'enregistrement magnétique, la magnéto-optique et la catalyse...

La propriété principale du fer métallique est le ferromagnétisme et son inconvénient majeur est son oxydation très facile à l'air et la perte de ses propriétés lors de l'oxydation. On distingue plusieurs types d'oxydes de fer, hydroxydes  $FeOOH$ , l'hématite  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , la maghémite  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  et la magnétite  $Fe_3O_4$  qui sera le but de notre travail.

##### 1.1 Effet de la forme

Dans la première partie de notre travail on considère une nanoparticule ayant une structure cubique simple. Des deux formes sont considérées ; sphérique et cubique dans l'étude magnétique. Nous constatons que les particules de taille nanométrique peuvent présenter des arrangements atomiques particuliers. En effet, dans les petites tailles, la structure est régie entre autres par la minimisation de l'énergie de surface. Ainsi, dans un matériau isotrope, une particule parfaitement sphérique sera plus stable qu'une particule allongée ou qu'un fil, car pour un même nombre d'atomes (ou un même volume) la surface la plus faible est obtenue avec une sphère comme montre la *figure 38*.

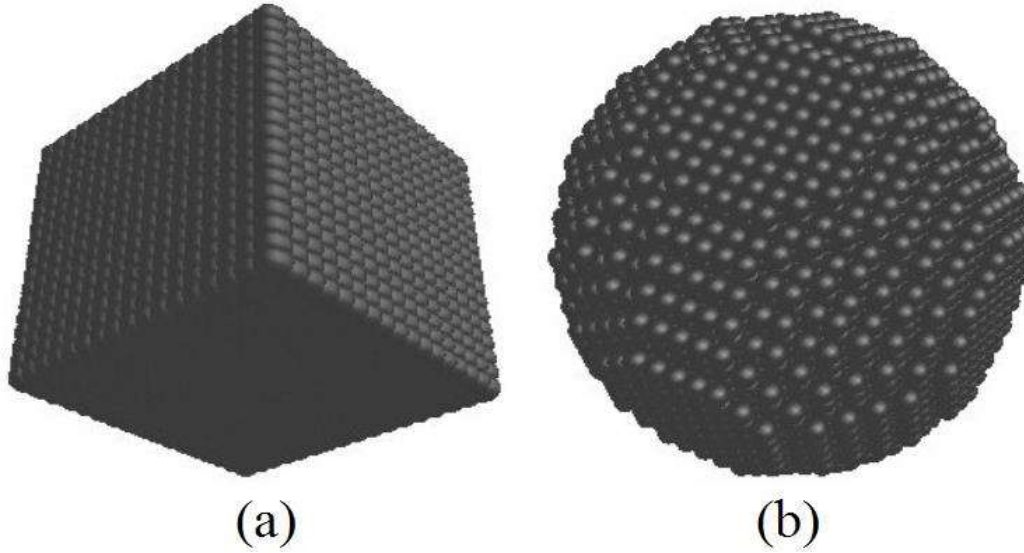


Figure 38 : Représentation graphique des nanoparticules cubique(a) et sphérique(b).

## 1.2 Modèle et simulation numérique

Nous avons adopté un modèle de simulation pour un réseau cubique simple. Chaque site est occupé par un spin d'Heisenberg classique  $\vec{S}_i$  ayant les composantes  $(S_i^X, S_i^Y, S_i^Z)$  sur les trois axes (X, Y, Z).

Dans l'absence du champ magnétique, les interactions inter atomiques sont décrites par l'Hamiltonien suivant :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle}^N J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - D_b \sum_{\langle i \rangle}^N (S_i^X)^2 - D_s \sum_{\langle i \rangle}^N (\vec{n} \cdot \vec{S}_i)^2 \quad (3.61)$$

Avec N est le nombre des sites ferromagnétiques couplés avec une constante de couplage  $J_{ij} > 0$  [117–118], cette constante est limitée par le nombre d'atomes des plus proches voisins et la distance interatomique. L'anisotropie magnétique de volume  $D_b$  est constante dans une direction donnée, dans le cas uni axial, on suppose que cette anisotropie est dirigée parallèlement à une direction donnée.

La constante d'anisotropie de surface effective est positive  $D_s > 0$  le long d'une direction  $\vec{n}$  perpendiculaire à la surface.

Dans cette première partie du travail nous avons pris le coefficient de l'anisotropie de surface  $D_s$  supérieur à celui de volume  $D_b$ .

## 1.3 Variation thermique de l'aimantation

Nous avons fixé la dimension des deux formes de cette nanoparticule étudiée à 1nm et nous avons tracé la courbe de leur aimantation sur la **figure 39**. Cette figure montre bien que la forme géométrique des nanoparticules n'a pas d'effet significatif sur la magnétisation moyenne. Ce



résultat peut être interprété par la forte influence des interactions d'échange dans ces nanoparticules, qui induisent un comportement global des moments magnétiques.

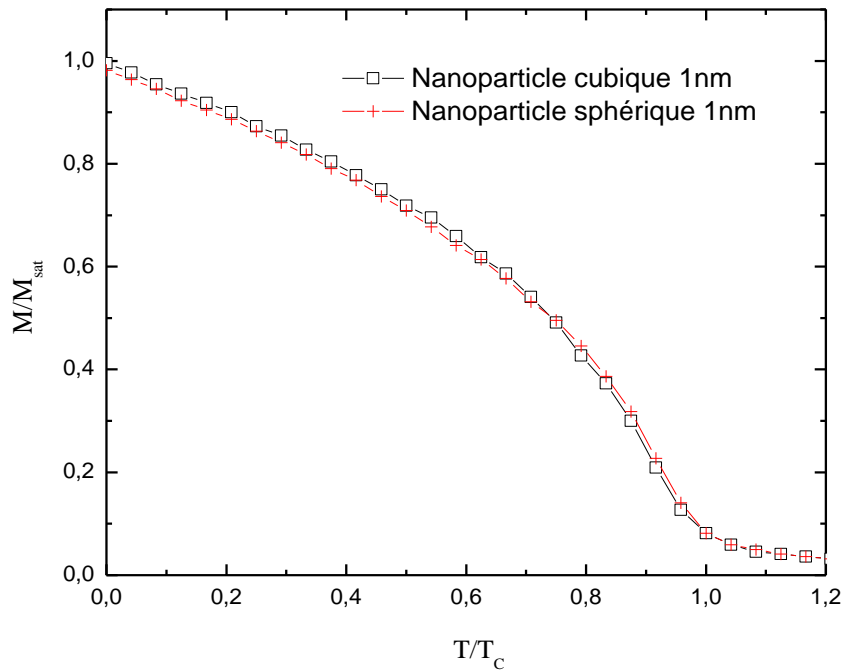


Figure 39: La dépendance de la magnétisation d'une sphère et d'un cube de diamètre 1nm.

Les fluctuations des atomes de surface deviennent très importantes par rapport aux atomes de volume (**Fig. 39**), ce qui réduit l'aimantation de la nanoparticule. La contribution de l'anisotropie de surface sur la valeur moyenne de l'aimantation est négligeable. En fait, à chaque vecteur normal à la surface correspond un autre vecteur dans la direction opposée de l'autre côté de la nanoparticule.

L'énergie d'interaction pour un spin donné est proportionnelle au nombre de proches voisins, les spins qui ont un faible nombre de proches voisins des spins magnétiques, fluctuent plus que les spins qui ont un plus grand nombre (**Fig. 40**).

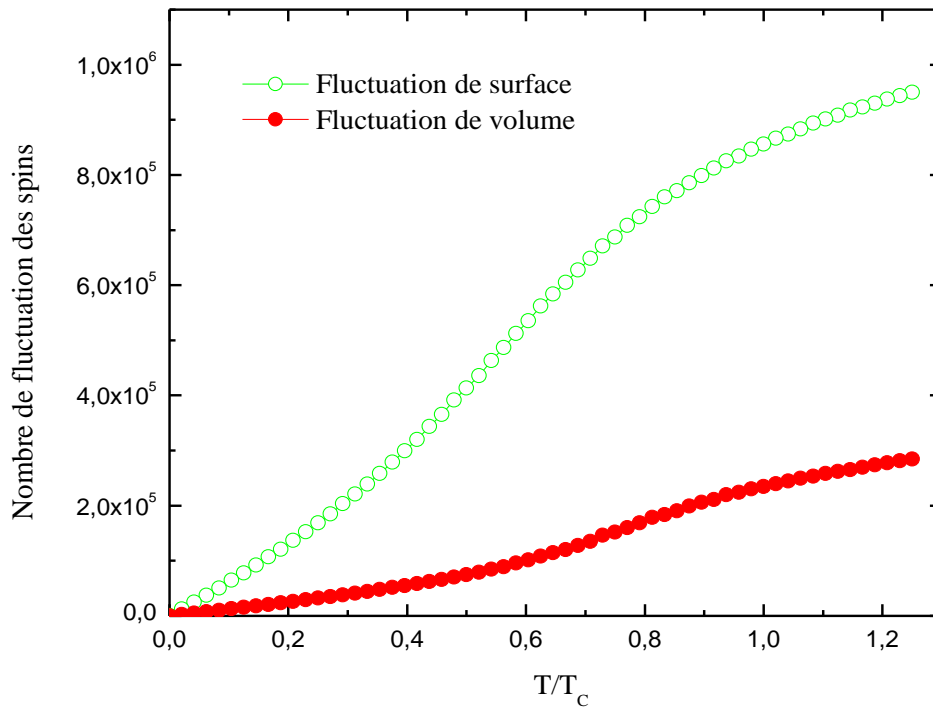


Figure 40: Les fluctuations des spins de surface et de volume pour différentes températures.

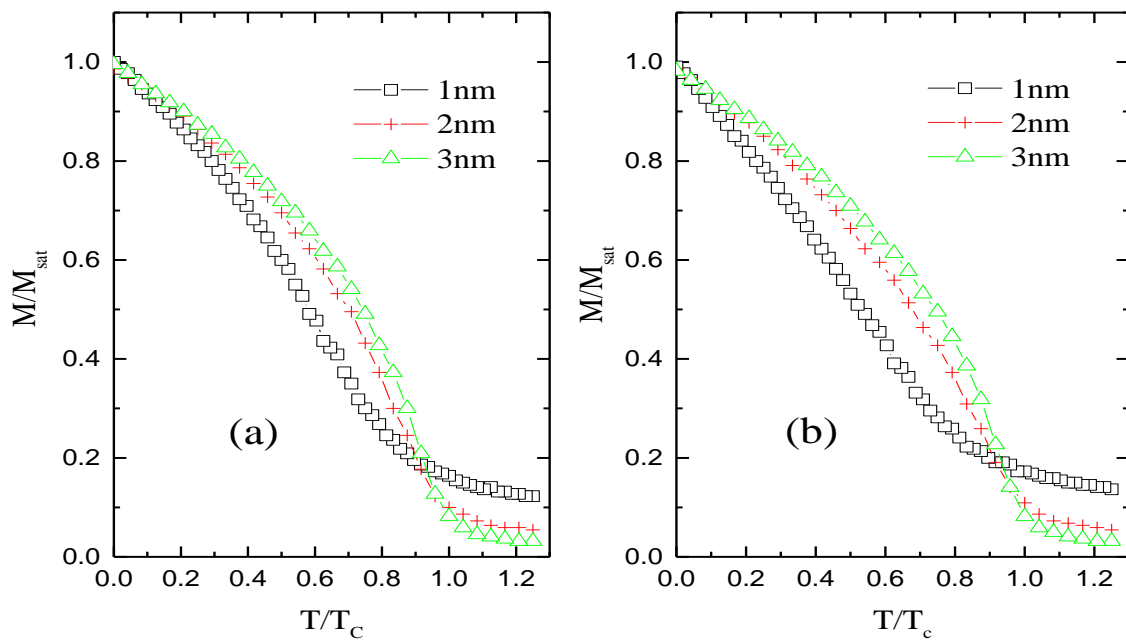


Figure 41: La variation de l'aimantation magnétique des nanoparticules de la forme cubique(a) et sphérique(b).

L'aimantation des nanoparticules varie avec leur taille pour les deux formes géométriques comme le montre la *figure 41*. Comme on peut le voir, dans les deux formes des nanoparticules, l'aimantation augmente à mesure que la taille de la nanoparticule augmente ; ce résultat est en bon accord avec des résultats expérimentaux sur des nanoparticules magnétiques synthétisées par différentes techniques et caractérisées par mesures magnétiques et spectrométrie Mössbauer [119, 120]. Ce phénomène peut être compris par le fait que, lorsque la taille des nanoparticules diminue, le nombre des atomes de surface par rapport aux atomes de volume augmentent : le nombre des sites de surface augmente de 43 % sous forme cubique et 52 % sous forme sphérique lorsque la taille de la nanoparticule varie de 3 à 1 nm.

Cela réduit l'importance des interactions d'échange entre les spins de surface qui deviennent de plus en plus mobiles.

#### **1.4 Variation thermique de la susceptibilité magnétique**

La variation thermique de la susceptibilité magnétique des deux formes choisie cubique et sphérique pour différentes tailles, nous a montré des pics indiquant la température critique  $T_c$ , au niveau de laquelle le système passe d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique.

La *figure 42* montre une différence au niveau des positions des pics pour les deux formes cubique et sphérique. En effet la coordination moyenne des atomes de surface dans la forme sphérique est supérieure à celle de la forme cubique vu que le pourcentage d'atomes de surface, ayant respectivement 6, 5, 3, 2, 1 et 0 atomes magnétiques les plus proches voisins dans la forme sphérique, est de 78.84, 8.61, 6.03, 6.45, 0.59 et 0 % ; d'autre part, sous forme cubique, il est de 69.20, 27.10, 3.55, 0.16, 0 et 0 %.

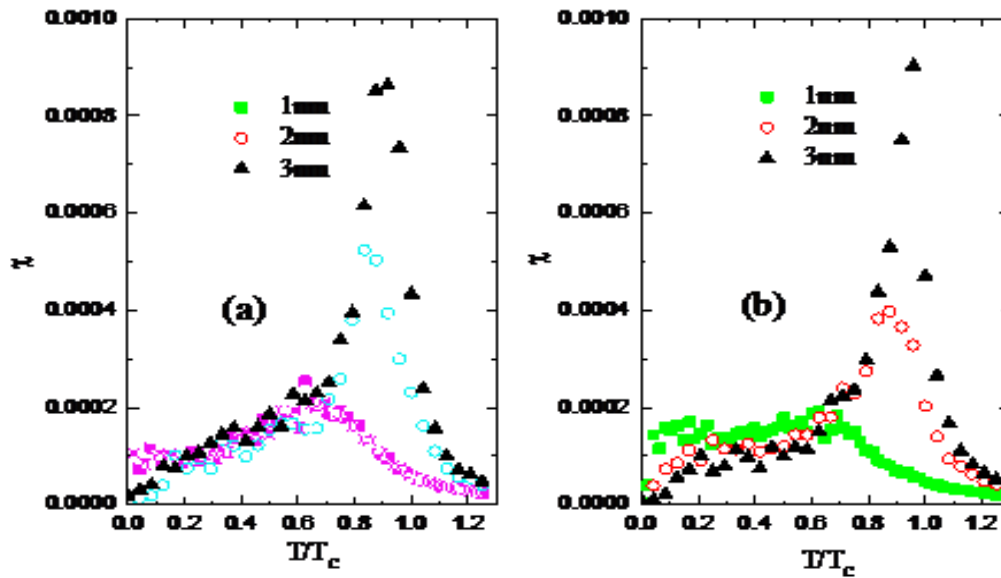


Figure 42: La variation de la susceptibilité magnétique de la forme cubique(a) et sphérique(b).

Ceci nous permet de conclure que la taille des nanoparticules a un effet remarquable sur la température de transition  $T_c$  pour les deux formes de nanoparticules (**Fig. 43**). La valeur de  $T_c$  dans la forme sphérique est légèrement supérieure à celle de la forme cubique.

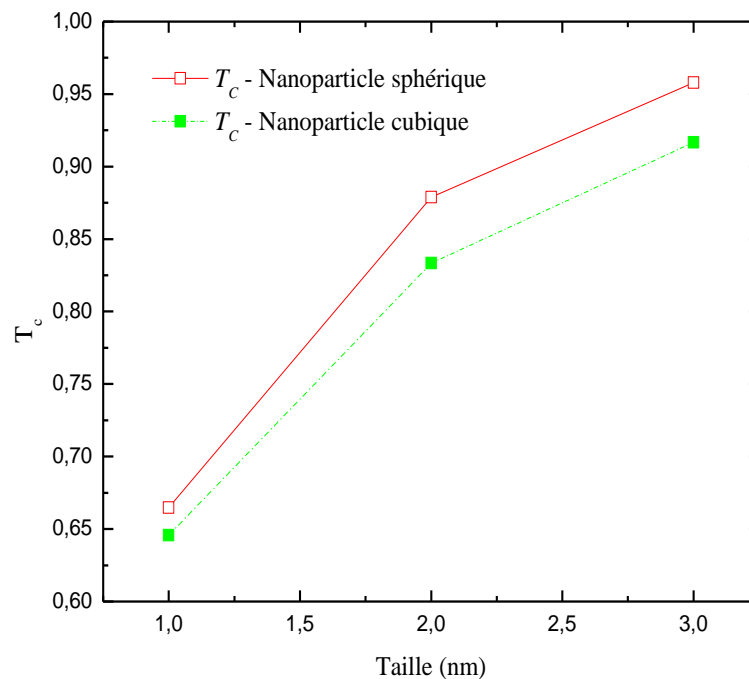


Figure 43: Variation de la température réduite  $T$  des nanoparticules en fonction de la taille pour différentes formes.

Rappelons que l'ordre ferromagnétique de ces systèmes nanométriques disparaît au-dessus d'une température critique  $T_c$ . L'aimantation spontanée de ces nanoparticules disparaît brutalement au-delà de cette température.

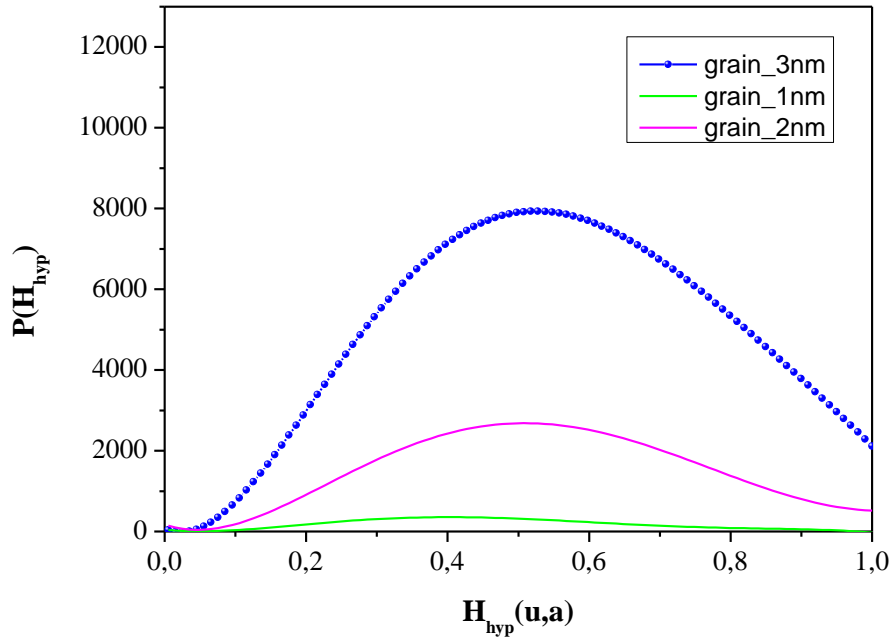


Figure 44 : Calcul de la distribution du champ hyperfin à  $T > T_c$ .

Le calcul de la distribution du champ hyperfin de ces nanoparticules pour une température supérieure à  $T_c$  montre qu'il existe une bosse cela signifie que ces nanoparticules sont dans un état paramagnétique comme le montre clairement la **figure 44**. De même, nous remarquons un impact de la diminution de la taille des grains sur le comportement magnétiques à l'échelle nanométrique. Notons que le champ hyperfin est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon.

### 1.5 Rugosité de surface

Dans cette partie, nous considérons une nanoparticule qui présente une certaine rugosité à la surface. Ceci dans le but de représenter un système proche du cas réel. Pour une raison de simplicité, nous limitons notre étude aux nanoparticules de forme sphériques et cubiques. En fait, nous considérons un système magnétique constitué de nanoparticule ferromagnétique de type  $A_{1-x}L_x$  où  $1-x$  est la concentration de l'espèce magnétique sur les couches présentes sur la surface [121]. L prend en compte la présence des défauts à la surface tels que des lacunes ou des impuretés présentes sur la surface des nanoparticules (**Fig. 45**).

L est un site non magnétique, Par conséquent, la concentration  $x$  du site L correspond à la rugosité de surface.

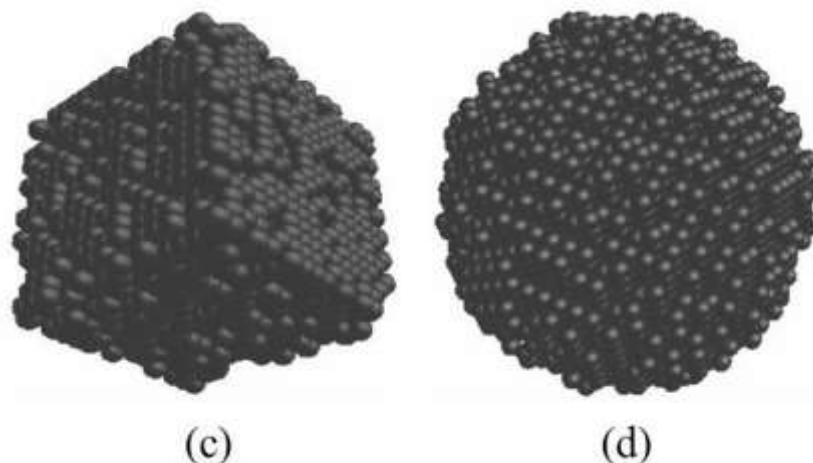


Figure 45: Représentation graphique des nanoparticules cubiques(c) et sphériques(d) avec une surface rugueuse.

Dans notre étude nous considérons une surface imparfaite avec un certain désordre du type  $A_{1-x}L_x$  où  $0 \leq x \leq 0,5$ . L prend en compte la présence de défauts ponctuels répartis aléatoirement sur une monocouche atomique à la surface d'une nanoparticule cubique et sphérique.

Nous examinons l'influence de la rugosité de surface sur l'aimantation de l'échantillon en incorporant des lacunes aléatoirement à la surface des nanoparticules formées par des atomes ferromagnétiques. A une dimension et une forme de nanoparticule fixe, **figure 45** présentes l'effet de la concentration des lacunes  $x$  sur l'évolution thermique de la surface d'aimantation spontanée du champ magnétique pour une nanoparticule cubique et sphérique. Seules les courbes de certaines valeurs de  $x$  sont présentées sur la **figure 46**.

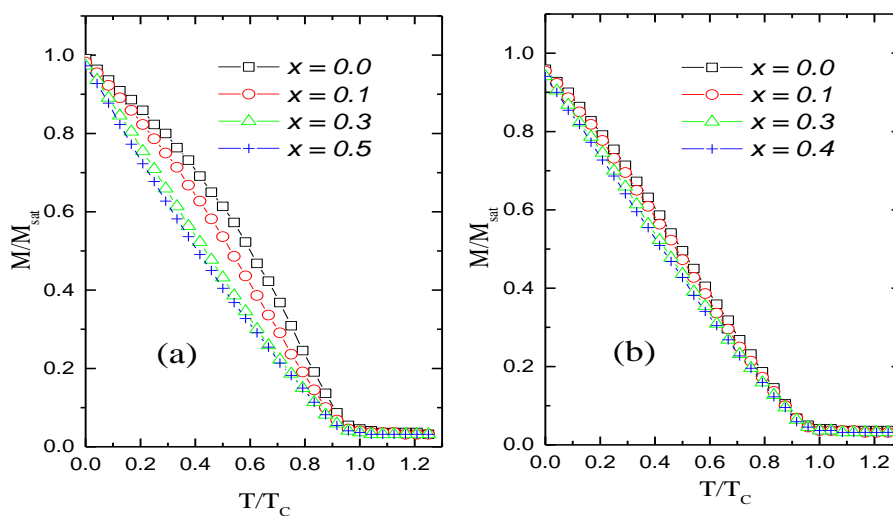


Figure 46: Effet de la concentration  $x$  sur l'aimantation de surface pour des nanoparticules cubiques(a) et sphériques(b) de taille 3nm.

Nous avons observé qu'une augmentation de la rugosité  $x$  entraîne une diminution de l'aimantation de surface dans la phase ferromagnétique. Ce constat est plus clair sous la forme cubique que sous la forme sphérique, car la coordination moyenne des atomes de surface dans la forme sphérique sont supérieurs à ceux de la forme cubique: le pourcentage d'atomes magnétique de surface, respectivement, ayant 6, 5, 3, 2, 1 et 0 atomes plus proches voisins est sous forme sphérique, de 78.84, 8.61, 6.03, 6.45, 0.59 et 0 % . Dans la forme cubique, il est de 69.20, 27.10, 3.55, 0.16, 0 et 0 % pour  $x=0.0, 0.1, 0.3, 0.4$  dans la forme cubique.

Cela est expliqué par le fait que l'énergie d'interaction pour un spin donné est proportionnelle au nombre de plus proches voisins, les spins qui ont un faible nombre de spins magnétiques les plus proches, fluctuent plus que les spins qui ont un plus grand nombre.

La température de transition de la phase paramagnétique à la phase ferromagnétique des nanoparticules magnétiques  $T_c$  se déduit de la variation thermique de la susceptibilité magnétique. Nous calculons la dépendance en température de la susceptibilité magnétique ; les sommets à partir de  $\chi(T)$  indiquent la transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique. La rugosité de la surface des nanoparticules n'a pas d'effet significatif sur la température de Curie  $T_c$  dans les nanoparticules cubiques ou sphériques comme montre la *figure 47*.

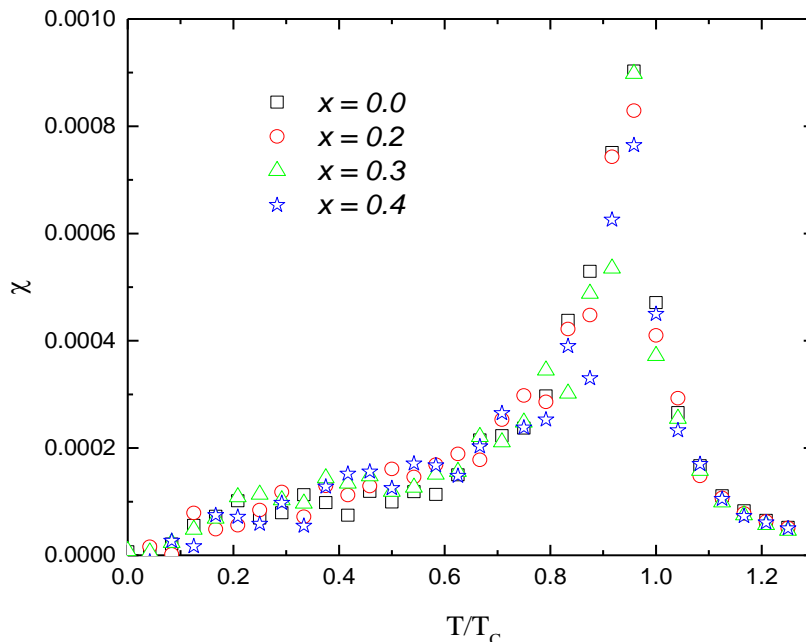


Figure 47: Evolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la rugosité de surface d'une nanoparticule de 3nm.

En plus des effets de confinement, une augmentation du rapport surface-sur-volume est obtenue avec la diminution de la taille. La création d'une surface a un coût énergétique, qui vient perturber la stabilité de la particule. Pour minimiser son énergie la particule peut subir des réorganisations de sa surface comme une relaxation ou bien une reconstruction. La conséquence directe de ces phénomènes est un changement dans les propriétés physiques et chimiques des surfaces par rapport à celles du matériau massif [122].

Ainsi, on s'attend à un changement des propriétés des matériaux quand la surface devient prédominante. La surface peut par exemple avoir un impact direct sur les propriétés vibrationnelles de la particule [123].

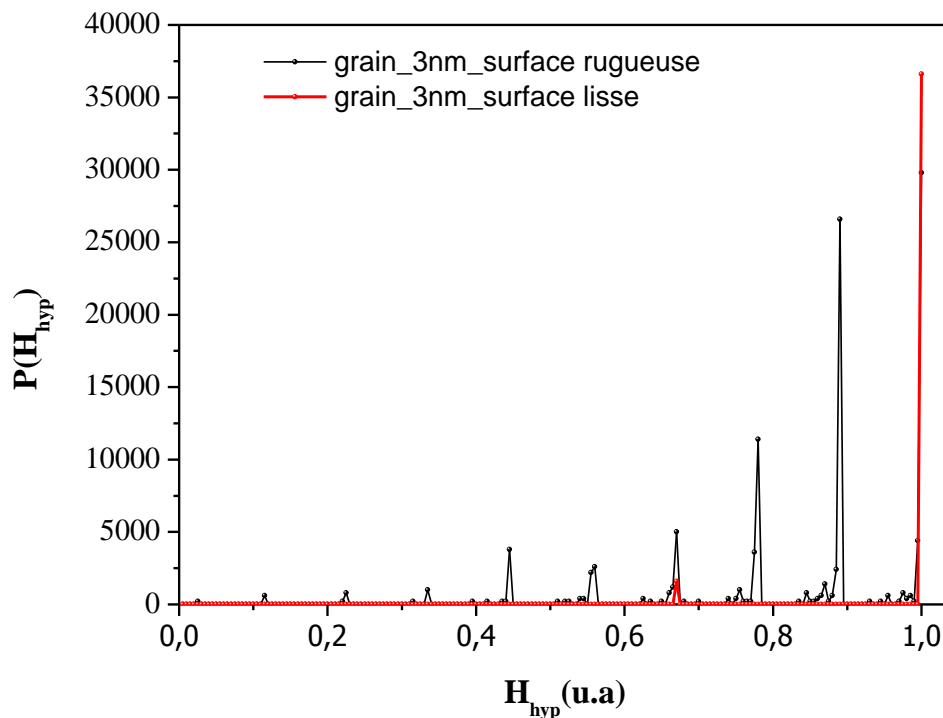


Figure 48: Distribution du champ hyperfin de la surface lisse et rugueuse à 5K.

La **figure 48** montre le calcul de la distribution du champ hyperfin qui est proportionnel à l'aimantation de l'échantillon pour une nanoparticule de 3nm. La surface lisse de la nanoparticule dans son état ferromagnétique a un seul domaine magnétique d'un champ hyperfin moyen de 0,7 (u.a), par contre que la nanoparticule magnétique possédant une surface rugueuse indique plusieurs domaines magnétiques au niveau de la surface pour des températures inférieures à la température de curie  $T_c$ .



## 2 Ferrites spinelles

Les ferrites spinelles sont des oxydes magnétiques très importants de point de vue technologique [124,125], en raison de leurs propriétés magnétiques (forte aimantation et grande température de curie). Parmi les matériaux les plus étudiés, nous trouvons les ferrites spinelles de type  $MnFe_2O_4$ , ils présentent l'avantage d'exister sous forme couche mince, core/coquille et nanoparticules, ce qui leurs confèrent la possibilité d'être utilisés dans divers domaines.

### 2.1 La magnétite ( $Fe_3O_4$ )

Les ferrites spinelles ont des propriétés tout à fait analogues à celles des ferromagnétique ; d'ailleurs l'un d'eux, la magnétite, a été le premier ferromagnétique connu. Les propriétés magnétiques des nanoparticules de la magnétite ont fait l'objet de nombreuses études [126,127]. Ainsi la connaissance de la structure, de la distribution des cations et de l'alignement de spin, est essentielle pour comprendre les propriétés de ces nanoparticules.

#### 2.1.1. Présentation de la structure cristalline $Fe_3O_4$

Les ferrites de structure spinelle forment des cristaux de symétrie cubique similaires à ceux du spinelle minéral naturelle  $MgAl_2O_4$ . Elles se décrivent sous la formule générale  $MFe_2O_4$ , où Fe est un cation de fer trivalent et M correspond à un cation divalent (Co, Zn, Ni, Mn, Mg, Cd, Cu, Fe). Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  sont des ions de plus grande dimension ( $r = 0,14$  nm ou  $1,4$  Å). Ils forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques (T) et octaédriques (O). Ces anions d'oxygènes ne sont pas magnétiques et donc non introduits dans notre structure cristalline dans le but d'étudier que le comportement magnétique de la magnétite qui a une structure spinelle inverse dont les cations de fer  $Fe^{3+}$  se répartissent entre les deux sites octaédriques et tétraédriques à proportions égales, tandis que les cations  $Fe^{2+}$  occupent seulement les sites octaédriques. La phase cristalline associée est la trévorite. Son paramètre de maille varie de  $8,3$  à  $8,7$  Å.

Le facteur le plus important, semble être la taille relative de l'ion par rapport à la taille du site. Les ions divalents sont généralement plus grands que ceux trivalents (parce que la plus grande charge produit une plus grande attraction électrostatique, et ainsi tire les orbites extérieures vers l'intérieur). Le **tableau 7** énumère quelques rayons ioniques. Les sites octaédriques sont également plus grand que les tétraédrique (**Tableau 8**).

Ions	Rayon ionique (Å)
$Mn^{2+}$	0,66
$Fe^{2+}$	0,83
$Fe^{3+}$	0,67
$Co^{2+}$	0,75
$Ni^{2+}$	0,62
$Zn^{2+}$	0,82
$Cd^{2+}$	1,03

Tableau 7: Rayons d'ions métalliques

Par conséquent, il serait raisonnable que les ions trivalents tels que  $Fe^{3+}$  iraient dans les sites tétraédriques et les ions bivalents iraient dans les octaèdres. Deux exceptions se trouvent dans le cas des  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  qui préfèrent les sites tétraédriques [128,129].

Ferrite	Rayon du site tétraédrique (Å)	Rayon du site octaédrique (Å)
$MnFe_2O_4$	0,67	0,2
$ZnFe_2O_4$	0,65	0,70
$Fe_3O_4$	0,55	0,75
$MgFe_2O_4$	0,58	0,78

Tableau 8 : Rayons des sites tétraédriques et octaédriques dans certaines ferrites.

Les atomes de fer de chaque site étaient disposés en ordre antiferromagnétique dans les sites T et dans un ordre ferromagnétique dans les sites O sous la forme  $(Fe^{3+})_T[Fe^{2+}Fe^{3+}]_O O^{2-}_4$  pour une nanoparticule de magnétite. Le paramètre cellulaire unitaire de notre système correspond à la valeur expérimentale du paramètre cellulaire de la ferrite de spinelle ( $a \approx 8,7$  Å) [130] ; il contient 8 cations( $Fe^{3+}$ ) dans les sites T, 16 autres ( $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ ) dispersés de façon aléatoire dans les sites O et 32 anions d'oxygène. À cet égard, il est important de souligner que dans la structure du spinelle, les sites T ont 12 sites plus proches voisins sur les sites O et 4 sites plus proches voisins sur les sites T, alors que les sites O ont 6 sites plus proches voisins de chaque type. La surface est définie comme formée par des ions de fer ayant des nombres de coordination inférieurs à ceux correspondant à des sites dans le volume (voir **Fig. 49**).

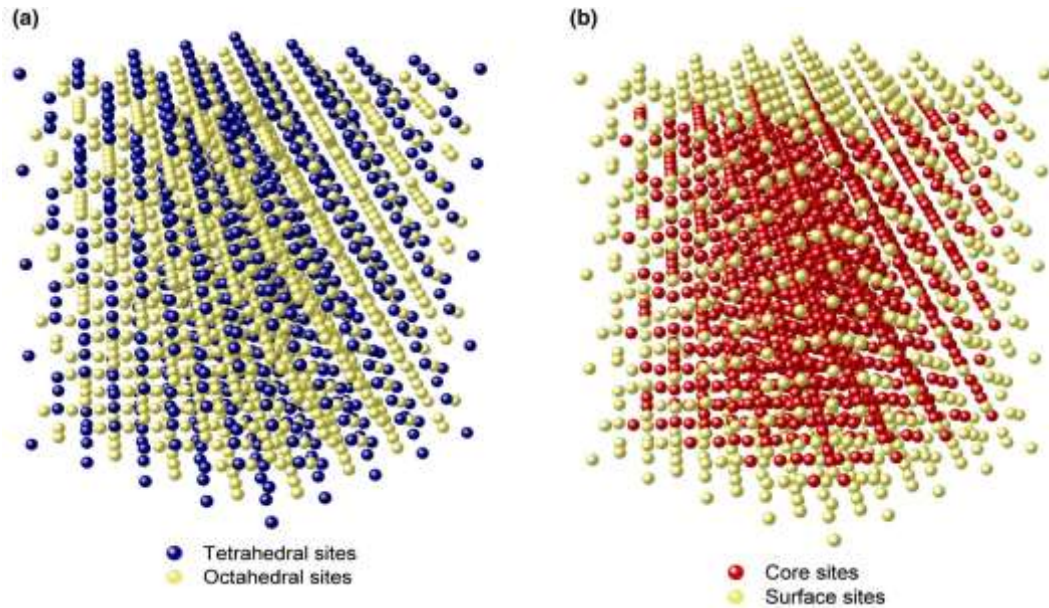


Figure 49 : Représentation schématique de la structure d'un spinelle pour une particule avec  $L = 4 \times 4 \times 4$  mailles ( $\approx 3 \times 3 \times 3$ ) (a). Les atomes à la surface et les atomes internes sont présentés dans la partie (b).

Pour chaque site magnétique de la structure, la distance par rapport à ses proches voisins magnétiques est  $d_{A-A} = 3,63(\text{\AA})$ ,  $d_{A-B} = 3,47(\text{\AA})$ ,  $d_{B-B} = 2,96(\text{\AA})$ . Le nombre total de cellules unitaires dans notre échantillon simulé est  $N = L \times L \times L$ , où  $L$  est la longueur du bord du système.

### 2.1.2. Modèle et simulation

Comme la magnétite adopte une structure spinelle inverse, nous avons construit un système (maille unitaire) de deux sous réseaux tétraédrique (T) et octaédrique (O) rempli par des atomes de Fer, dont les ions  $Fe^{2+}$  sont localisés dans les sites O, et les ions  $Fe^{3+}$  se répartissent en moitié égale entre les sites T et O. Les atomes non magnétiques d'oxygène ne sont pas introduits dans notre configuration dans le but de prendre en considération que les interactions magnétiques entre les ions de Fer. Chaque site dans la configuration est occupé par un spin magnétique  $i$  relié à un moment magnétique  $\mu_i$ , les cations  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  sont caractérisés par des moments de spin  $S=2$  et  $S=5/2$  respectivement. Les spins interagissent via différents couplages ferromagnétiques T-T, O-O, ou de super-échange T-O en considérant toutes les liaisons impliquées dans le système (*Fig. 45*).

Matériau	Magnétite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
	Atome	Fe <sub>O</sub> <sup>3+</sup>	Fe <sub>O</sub> <sup>2+</sup>
spin	5/2 ↓	2 ↓	5/2 ↑
Moment magnétique	5μ <sub>B</sub>	4μ <sub>B</sub>	5μ <sub>B</sub>

Tableau 9: Le type et le moment magnétique associé à chaque ion constituant la magnétite.

Les valeurs numériques des intégrales d'échanges utilisées (**Tableau 6**) ont été obtenues d'une étude du premier principe de l'approximation de la densité local de spin [131].

L'ordre dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est donc de nature ferrimagnétique, comme représenté à la **figure 47**, en ne considérant que les moments de spin des ions fer, on s'attend à un moment à saturation de 4μ<sub>B</sub> par formule unité de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, proche des 4,1μ<sub>B</sub> mesurés expérimentalement pour des échantillons massifs [132]. L'écart provient probablement du moment cinétique orbital des ions, bien qu'une contribution des ions oxygène ait été récemment suggérée [133].

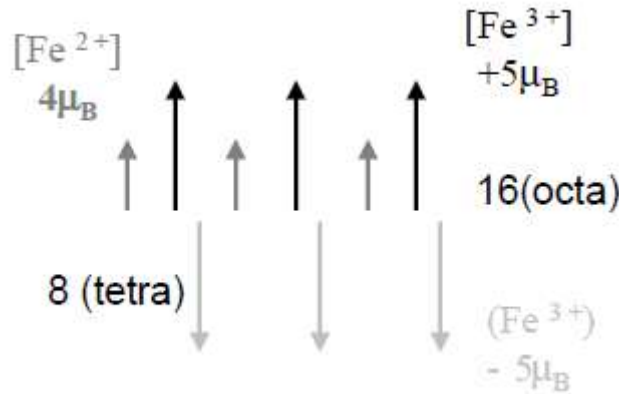


Figure 50: Ordre magnétique dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en supposant que l'on puisse distinguer.

Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle énergétique d'Heisenberg dont l'Hamiltonien est définie comme suit :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - K_v \sum_{\langle i \rangle} (S_{x,i}^2 S_{y,i}^2 + S_{y,i}^2 S_{z,i}^2 + S_{x,i}^2 S_{z,i}^2) - K_s \sum_{\langle k \rangle} (\vec{S}_k \cdot \vec{e}_k)^2 \quad (3.62)$$

L'Hamiltonien se compose de trois sommes. Le premier terme, dans l'équation, recouvre toutes les interactions magnétiques possibles des ions de fer impliqués dans la structure spinelle et la sommation s'effectue sur les voisins magnétiques les plus proches. La constante  $J_{ij}$  désigne l'interaction de super échange entre les plus proches voisins entre des sous réseaux T et O. Dans certaines structures telles que les oxydes et les ferrites spinelles, l'interaction directe devient faible. En effet, les ions magnétiques sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde

3d (métaux de transition) des électrons appartenant aux ions voisins ne se chevauchent pas. Dans ce cas, les mécanismes d'échange ont une voie indirecte via les atomes d'oxygène. C'est le double échange ou plus précisément le super échange.

Le deuxième terme de l'Hamiltonien désigne l'anisotropie magnéto cristalline cubique où  $K_v$  est du premier ordre anisotropie de volume. La troisième somme montre l'anisotropie de surface où le vecteur unitaire  $\vec{e}_K$  est calculé sur chaque  $K^{ième}$  position de spin sur la surface, en tenant compte des positions des sites magnétiques plus proches voisins. Un effet modéré de l'anisotropie est considéré dans nos simulations, car les ferrites de spinelle ont une faible constante d'anisotropie ( $10^4 - 10^5 \text{ J/m}^3$ ) [134] pour l'anisotropie volumique.

Nous utilisons la technique standard de Monte Carlo pour simuler l'Hamiltonien décrit par l'équation (3. 62). Les conditions sont imposées au système de  $N=5419$  atomes des spins  $S_{Fe^{2+}}$  et  $S_{Fe^{3+}}$  (3456 dans les sites octaédriques et 1963 dans les sites tétraédriques) qui correspond à  $L = 6 \times 6 \times 6 (\approx 5nm)$ .

Des configurations sont générées en essayant les deux sous réseaux de manières aléatoire et en flippant les spins. Notre simulation permet de trouver la configuration magnétique d'énergie minimale qui se déroule comme suit : on part d'une température initiale suffisamment élevée, on génère une configuration initiale en attribuant à chaque site  $i$  un spin  $\vec{S}_i$  dont le module est connu mais le sens est aléatoire. Les mouvements des spins sont acceptés ou rejetés suivant les exigences de notre algorithme (Metropolis) et ces étapes sont répétées tant que l'on n'a pas dépassé le nombre maximum d'itérations et qu'on n'a pas atteint la température finale. La température initiale que l'on choisit doit être au moins supérieure de 30% à la température critique du système étudié, ici c'est la température de curie relevée des résultats expérimentaux.

La température finale dépend du choix de la température initiale, du nombre des paliers de la température et de  $\alpha$  le coefficient de modification de température, de telle sorte que la variation de température suive la loi  $T_{i+1} = \alpha T_i$ , mais la température finale doit s'approcher de zéro. En faisant varier le nombre de pas de Monte Carlo (NMCS) d'une simulation à l'autre, on pourra avoir une idée très claire de la dynamique du système. L'interprétation des résultats obtenus doit se faire à une vitesse de balayage des données, cette dernière dépend de NMCS.

Nos données sont générées avec  $ITF = 2 \cdot 10^4$  pas Monte Carlo par spin après avoir écarté les  $IT0 = 10^4$  premières itérations pour la thermalisation du système.

Les paramètres intervenant dans notre simulation figurent dans le **tableau 10** ci-dessous :

Paramètres physiques		Paramètres de simulation			
$J_{T-T}$ (K)	-1,27	N spins	5419	$T_i(K)$	1100
$J_{O-O}$ (K)	7,3	ITO	$10^4$	$T_f(K)$	0
$J_{T-O}$ (K)	-33,9	ITF	$2 \cdot 10^4$	$\Delta T(K)$	2

Tableau 10: Les paramètres physiques et de simulations utilisés pour l'étude de la magnétite.

### 2.1.3. Variation thermique de l'aimantation

Les quantités thermodynamiques intéressantes sont l'aimantation par atome et la susceptibilité magnétique. Plusieurs expériences virtuelles sont répétées à partir de différents états initiaux en utilisant différentes séquences de nombres aléatoires et un pas de température de  $\Delta T = 2K$  sur la plage de température choisie. Des conditions aux limites libres ont été mises en œuvre et des simulations sont effectuées sur une gamme de tailles d'échantillons différentes.

La structure magnétique d'équilibre ( $T=0K$ ) pour une nanoparticule de 5nm ( $L=6$ ) se comportait comme prévu : Les moments magnétiques des sites tétraédriques T et octaédriques O sont tous alignés antiparallèlement et les moments des sites octaédriques sont parallèles. Comme montre la *figure 51* l'aimantation totale est presque égale à la différence entre les contributions d'aimantation partielle des sous-réseaux T et O, en accord avec un couplage antiferromagnétique entre les deux sous-réseaux.

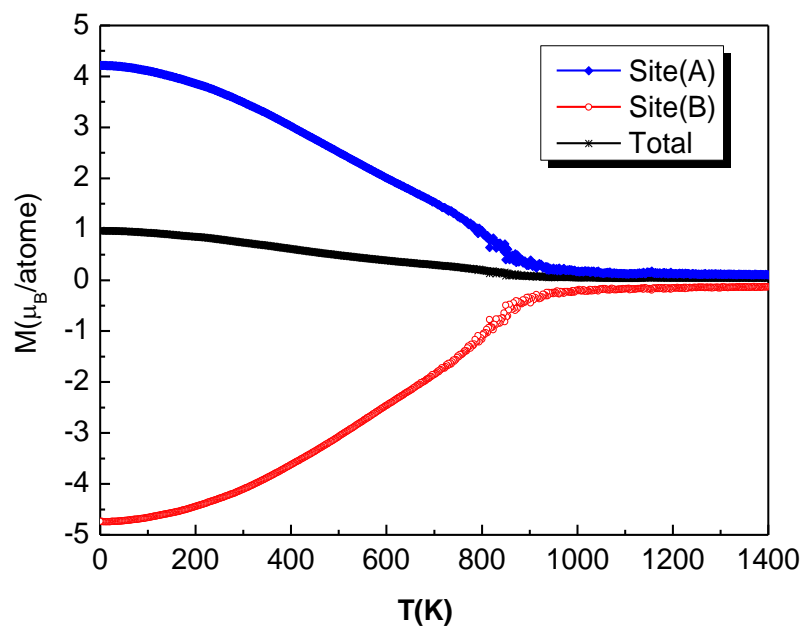


Figure 51 : Variation de l'aimantation totale de chaque site T et O pour une nanoparticule de  $Fe_3O_4$ .

La valeur de l'aimantation totale à  $T = 0K$  est légèrement inférieure à celui prévu pour un ordre ferrimagnétique parfait égal à  $1,33 \mu_B$  par site mais indique que l'ordre ferrimagnétique dans la nanoparticule n'est pas parfaite en raison de l'effet la surface.

Dans le but de bien illustré l'effet de la taille de ces nanoparticules sur l'aimantation magnétique, un profil (*Fig. 52*) de la variation de l'aimantation totale pour différentes tailles montre que l'aimantation diminue fortement lorsque la taille diminue.

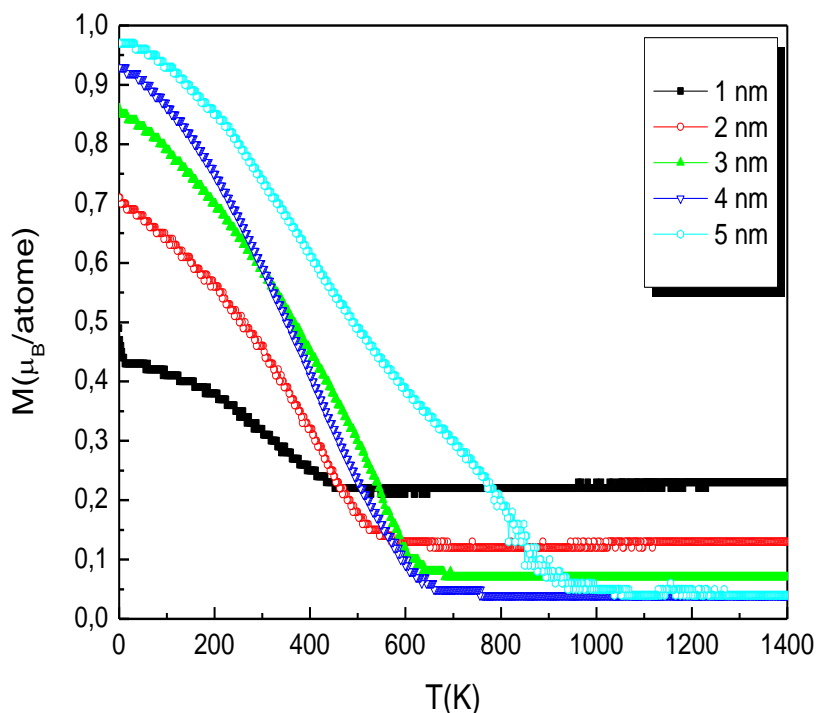


Figure 52 : Dépendance thermique de la magnétisation totale pour différentes tailles.

Ce phénomène est expliqué par le fait que, lorsque la taille de la nanoparticule diminue, le taux des atomes de surface par rapport aux atomes du volume augmente. En effet le nombre de sites en surface augmente d'environ 30% à 90% lorsque la taille de la nanoparticule varie de  $L = 6$  (5 nm) à  $L = 1$  (0,87 nm). Cela réduit l'importance des interactions d'échange entre les spins à la surface qui deviennent de plus en plus mobiles. Par conséquent, les fluctuations des spins de surface sont très importantes par rapport à la rotation des spins en volume ce qui réduit l'aimantation de ces nanoparticules de la magnétite.

#### 2.1.4. La variation de la susceptibilité magnétique

La susceptibilité est la dérivée seconde de l'énergie libre qui diverge à une température de transition pour laquelle le système passe de l'état ferrimagnétique à un état paramagnétique.

La **figure 53** exploité pour l'étude par simulation de la susceptibilité magnétique de la nano ferrite spinelle de  $Fe_3O_4$  de 5 nm ( $L=6$ ) révèle un pic autour de 845K à partir de laquelle l'ordre magnétique sera perdu et notre matériau devient paramagnétique. Cette valeur de  $T_c$  déduite par simulation est inférieure à celle volumique (Bulk) trouvé expérimentalement (860K) [135]. Cette réduction est attribuée au faible nombre de coordination magnétique et, par conséquent, à la densité plus faible des liaisons magnétiques dans la nanoparticule par rapport à celles que l'on trouve dans des conditions de masse. Ce fait est dû à la rupture de la symétrie à la surface et à une augmentation du nombre de liaisons d'échange rompues.

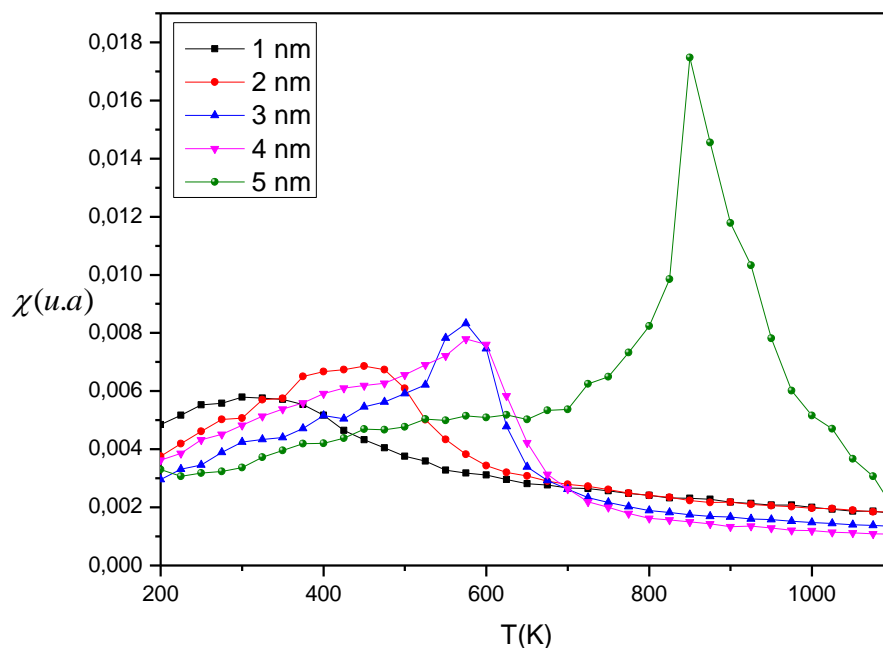


Figure 53: La variation thermique de la susceptibilité en fonction de la taille.

Il est évident sur cette courbe (**Fig. 54**) l'effet remarquable de la taille sur la susceptibilité magnétique montrant un changement de comportement magnétique, du fait que la diminution de la taille mène à un déplacement de la température de Curie  $T_c$  vers des valeurs plus petites.

Le changement brusque de  $T_c$  en fonction de  $L$  est tout à fait cohérent avec le changement de la distribution des ions de Fe entre la surface et le volume. Le rapport important entre les spins de surface et de volume (pour  $L = 4$  (51%) et  $L = 5$  (41%)) empêche la prévalence du cœur. Ce rapport devient d'environ 30% pour  $L = 6$  (5nm), le système à tendance à adopter partiellement un comportement de volume.



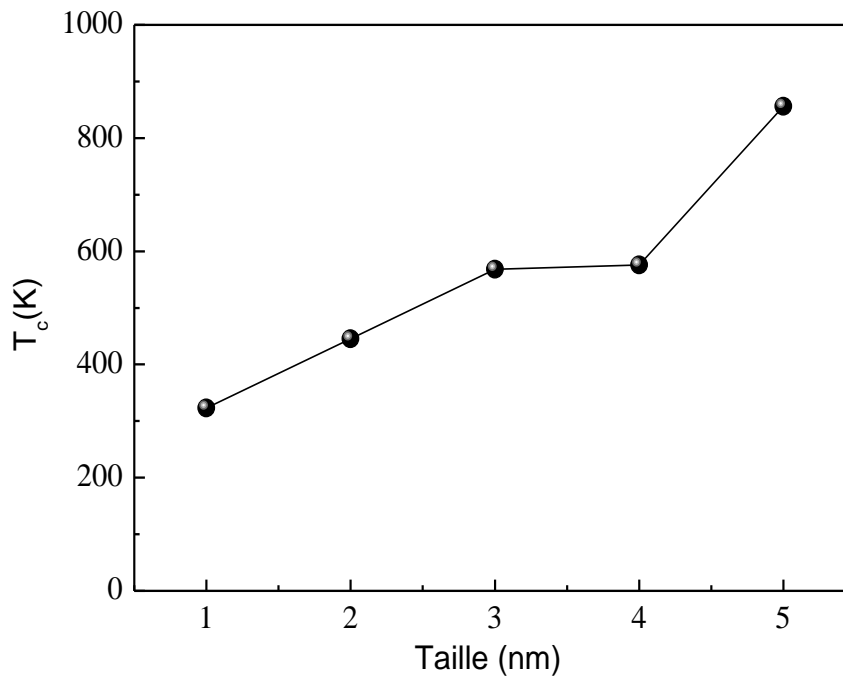


Figure 54 : Evolution de  $T_c$  par rapport aux tailles.

## 2.2 Effet de la surface sur le comportement magnétique

Comme les informations et les résultats expérimentaux, seuls, sont insuffisants pour expliquer l'effet de la surface sur le comportement magnétique des nanoparticules, nous avons eu recours aux simulations numériques. L'importance de la simulation des propriétés des nanoparticules est de modéliser une structure avec une surface réelle (surface rugueuse) ou parfaite (surface lisse) ce qui est expérimentalement inaccessible. Par conséquent, les propriétés magnétiques de la surface sont étudiées en fonction des paramètres ajustés plutôt que des paramètres réels.

La technique que nous avons adopté nous a permis de fournir des résultats qui décrivent le comportement qualitatif du système étudié avec l'utilisation de ces paramètres et permet de prédire les effets de certains phénomènes tels que la stabilité du magnétisme ou les transitions de phase.

### 2.2.1. Variation thermique de l'aimantation

La magnétisation totale comprend les contributions des sites volumiques et des sites de surface. Bien que les spins au niveau du volume s'ordonnent à partir de la température  $T_c$ , les spins surfaciques peuvent rester désordonnés jusqu'à des températures beaucoup plus basses.

La *figure 55* montre l'évolution de la magnétisation totale et de surface en fonction de la température sans introduire le paramètre de l'anisotropie dans notre système vu que l'impact de l'anisotropie pour un rapport  $K_s/K_v$  inférieur à 1600 est négligeable [136]. On observe une réduction significative de la magnétisation à la surface de la nanoparticule de  $Fe_3O_4$  par rapport à la magnétisation totale. La diminution est de l'ordre de 75 % de la valeur maximale de l'aimantation totale. Cette dégradation de l'ordre magnétique à la surface est attribuée au fait que les sites magnétiques appartenant à la surface ont un faible nombre de spins plus proches voisins ; les voisins manquants entraînent une diminution des liaisons se couplant à la surface et des états frustrés qui affectent les atomes internes, ce qui est plus évident pour les petites nanoparticules.

On peut attribuer donc la frustration à la petite taille de la nanoparticule qui fait intervenir les effets de surface.

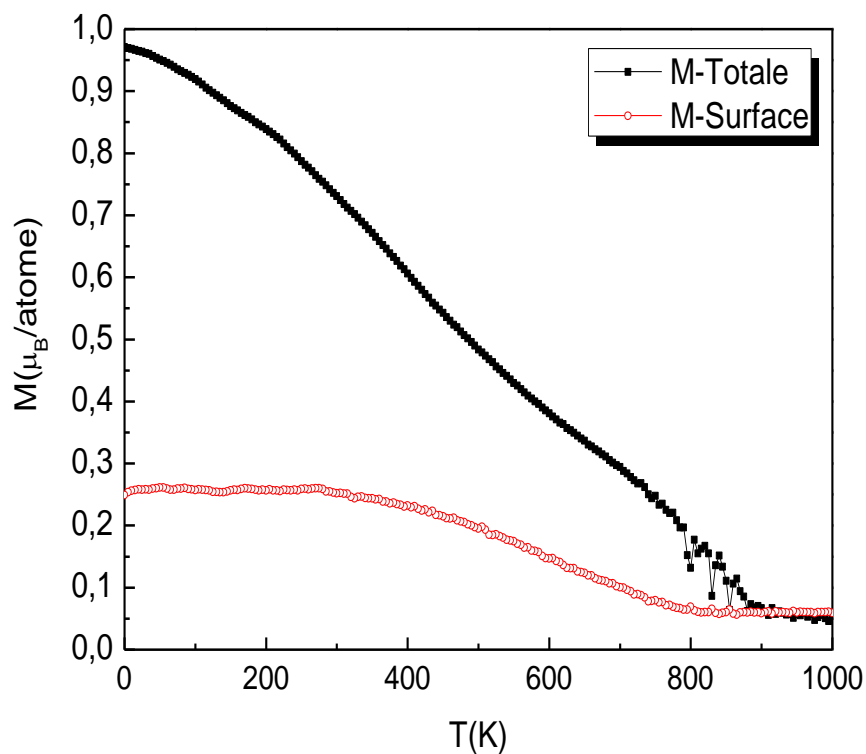


Figure 55: Comparaison entre la magnétisation totale et celle de la surface.

### 2.2.2. Variation thermique de la susceptibilité magnétique

Nous avons effectué une étude par simulation de la susceptibilité magnétique de la surface pour bien comprendre son effet sur le comportement magnétique de la magnétite. La *figure 56* montre clairement la dépendance de la susceptibilité en fonction de la température à une taille

nanométrique de 5 nm ( $L=6$ ) pour toute la particule et sa surface. Cette dernière est calculée à partir des fluctuations de spins ayant une coordination magnétique inférieure au nombre de coordination dans les conditions de masse, ce sont les spins appartenant à la surface.

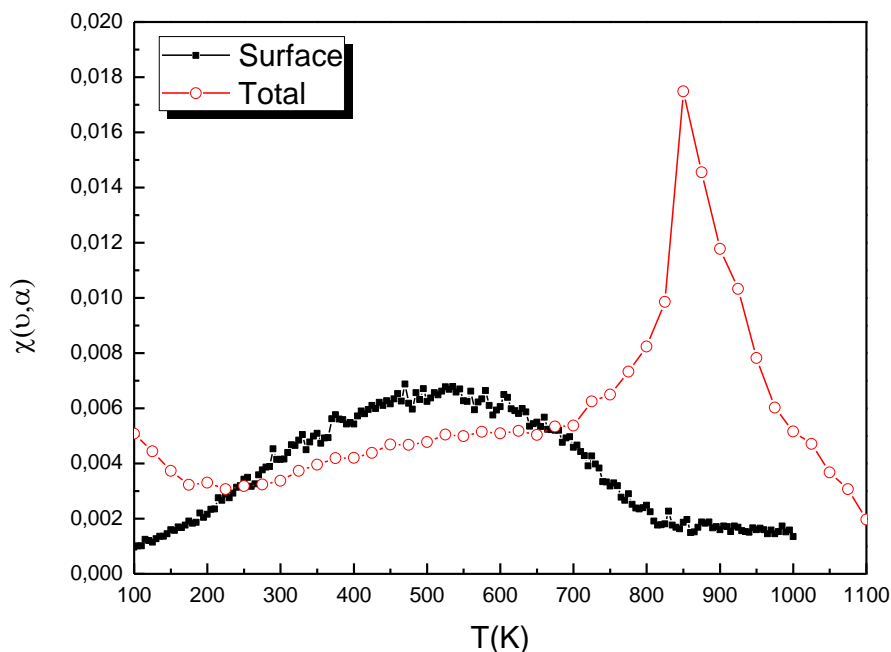


Figure 56 : Contribution de la surface à l'aimantation totale pour  $L=6$ .

La température critique en dessous de laquelle les spins de la surface montrent qu'un certain ordre magnétique est établi à une température critique d'environ 530K inférieure à celle de la nanoparticule entière. Ce qui explique la démagnétisation rapide du système au-delà de la température de curie  $T_c$ . Cet obstacle peut être surmonté expérimentalement en recouvrant les nanoparticules magnétiques avec des polymères ou des acides organiques, ce qui permet de déduire le magnétisme de surface [137].

### 2.2.3. Effet de la rugosité de surface

Les nanoparticules préparées par différentes méthodes de synthèse ont une morphologie qui n'est pas parfaite. Différentes anomalies apparaissent au niveau des particules, ce qui modifie les positions des atomes en créant un désordre à la surface, en particulier. Cela éloigne le système d'une stœchiométrie parfaite.

Ces effets de surface résultent de la rupture de symétrie de la structure cristalline à la surface de la particule, ou en raison de divers facteurs influençant l'élaboration, par exemple, l'oxydation, la présence des agents de surface, les contraintes de surface ou même l'existence

de différentes structures chimiques et physiques internes qui constituent les nanoparticules. Il existe plusieurs façons de mettre en œuvre cette anomalie dans le modèle. La façon la plus simple de simuler le désordre atomique dans les sous réseaux octaédriques et tétraédriques par rapport à la stœchiométrie idéale consiste à éliminer de façon aléatoire les ions magnétiques de la structure. En conséquence, des sites vacants sont introduits à la surface de la nanoparticule. Pour montrer ce genre de désordre, nous avons étudié un cas plus réaliste de nanoparticules de magnétite avec un certain nombre d'impuretés disposées de manière aléatoire à la surface.

Nous examinons l'effet de cette rugosité de la surface sur l'aimantation des nanoparticules de 5 nm (**Fig. 57**) en incorporant des sites vides de façon aléatoire à la surface des nanoparticules formées par des ions cationique ayant moins de liaisons que ceux du volume.

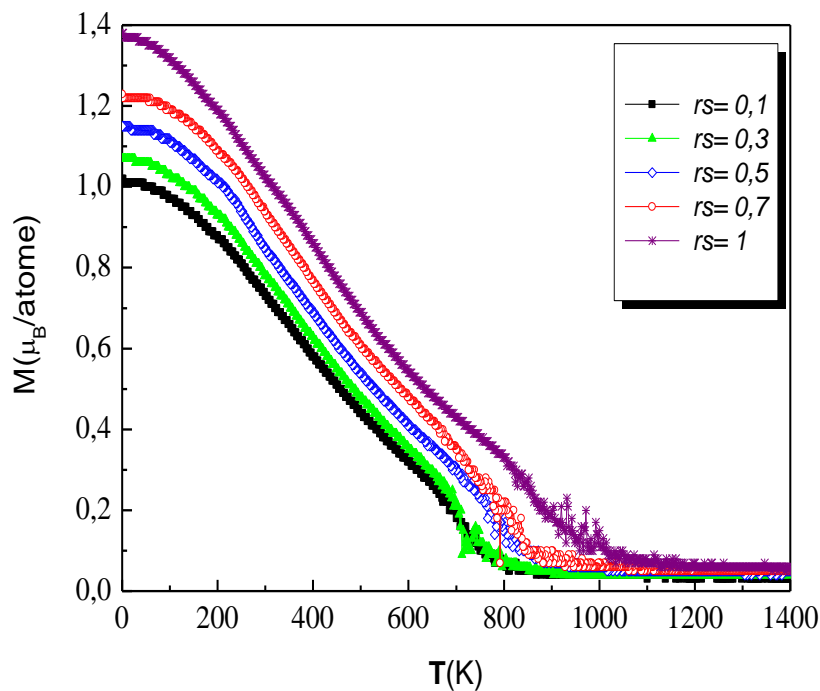


Figure 57: Variation thermique de l'aimantation pour différents pourcentage des sites vacants de la surface.

Nous indiquerons par  $r_s$  la concentration des sites vides de la surface dans la moitié des cellules primitives externes situées à la surface de la particule  $Fe_3O_4$ .

Les effets de la concentration des défauts  $r_s$  sur l'évolution thermique de l'aimantation spontanée et de la saturation magnétique des nanoparticules de ferrite spinelle dans Les nanoparticules de 5 nm sont représentés sur la **figure 54**. Nous avons observé que l'augmentation des densités de sites vacants  $r_s$  entraîne une augmentation relative dans

l'aimantation totale qui peut atteindre 36,8% à basse température par rapport au cas de la surface parfaite. Ceci peut être expliqué par la coupure des liaisons antiferromagnétiques entre les sites O et T. Ainsi, les atomes de fer situés dans les sites interstitiels de la surface ressentent une super force d'échange totale, qui est inférieure à celle ressentie par les atomes de fer situés en volume. Cela explique pourquoi, dans cet échantillon, l'ordre ferromagnétique est induit à la surface, notamment par les sites O, qui sont deux fois plus abondante et donc non compensée par les spins sur les sites T.

## 2.3 Maghémite

La famille des oxydes de fer est, on vient de le voir, riche de plusieurs composés. La maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est la seconde forme cristalline de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  présente dans la nature. Elle est étroitement apparentée au  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puisqu'elle cristallise, uniquement sous forme de polycristal, dans le même réseau spinelle inverse et peut être considérée comme une forme non stœchiométrique de la magnétite, notée  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{5/3}^{3+} \square_{1/3}]_4\text{O}_4$ , dans laquelle un atome de fer sur neuf a été remplacé par une lacune.  $\square$  Désigne un site vacant.

La maghémite a une grande importance technologique puisque l'enregistrement magnétique fait souvent appel à des cristallites de  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### 2.3.1. Procédure de simulation

Le paramètre de maille de la maghémite est très voisin de celui de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0,834 nm contre 0,8394), ce qui rend les deux phases pratiquement impossible à distinguer à l'aide des seules caractérisations structurales. La maghémite est isolante (bande interdite de 2,5 eV) et ferrimagnétique [138]. La magnétite pure et la maghémite pure peuvent être considérées en tant que points terminaux de la phase de solution solide  $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$  avec  $\delta$  allant de 0 à 1/3. En passant de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (pour  $\delta = 0$ ) vers  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (pour  $\delta = 1/3$ ), les ions de  $\text{Fe}^{2+}$  localisé sur les sites octaédriques sont remplacés par les  $\text{Fe}^{3+}$  et les sites vacants (Vac) par la formule  $(\text{Fe}^{3+})_T[\text{Fe}_{1-3\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+2\delta}^{3+}\text{Vac}_\delta]_O$  [139].

Par conséquent, dans nos simulations, les sites vacants sont introduits dans la structure en attribuant à chacun des sites vacants une valeur de spin nulle.

Dans notre modèle de simulation, nous avons utilisé les paramètres d'interactions d'échange, qui correspondent à la magnétite tel que  $J_{T-T} = -1,27K$ ,  $J_{O-O} = 7,3K$  et  $J_{T-O} = -33,9K$  [140].

Dans les composés avec l'intermédiaire  $\delta$  (cas  $0 < \delta < 1/3$ ), les couplages d'échange sont pris approximativement comme une combinaison linéaire entre la maghémite et les constantes de la

magnétite. Cette dernière hypothèse nécessite une mise au point. En effet, un taux des sites vacants croissant entraînera une modification de l'intensité de l'interaction T-O en raison du changement de la concentration des  $Fe^{3+}$  entre les sites T et O, réduisant ainsi l'interaction d'échange T-O. Cela pourrait être attribué à la diminution de la distance entre les moments des sites T et O.

La méthode de Monte Carlo appliquée à l'Hamiltonien classique d'Heisenberg avec les valeurs des constantes de couplage trouvées dans la littérature pour la magnétite et la maghémite nous a amené à trouver des bonnes valeurs des températures de transition.

Aussi, nous avons normalisé nos constantes de couplage pour la maghémite ( $\delta = 1/3$ ) et pour le composé intermédiaire ( $\delta = 1/6$ ) en utilisant la loi de VEGARD pour obtenir des températures de transition plus proche de la valeur expérimentale.

Pour  $\delta = 1/3$  ;  $J_{AA} = -21$  ,  $J_{BB} = -8.6$  ,  $J_{AB} = -28.1$

Pour  $\delta = 1/6$  ;  $J_{AA} = -11.33$  ,  $J_{BB} = -0.809$  ,  $J_{AB} = -30.94$  . Les unités sont en K.

### 2.3.2. Evolution de l'aimantation de la magnétite et la maghémite

Nous avons calculé par simulation numérique la variation de l'aimantation thermique en fonction de la composition de la concentration des vacants dans les sites octaédriques afin de déterminer l'effet du changement de la structure sur les propriétés magnétiques de la nanoparticule.

Notre étude de simulation prouve que l'aimantation thermique de la nanoparticule de 5 nm ( $L=6$ ) est diminuée à basse température lorsque nous passons d'une structure de magnétite à une structure de maghémite (**Fig. 58**). La tendance de ces résultats est conforme aux magnétisations de saturation trouvées expérimentalement pour la magnétite et la maghémite [141, 142] ou à l'extension de l'orbite 3d de Fer.

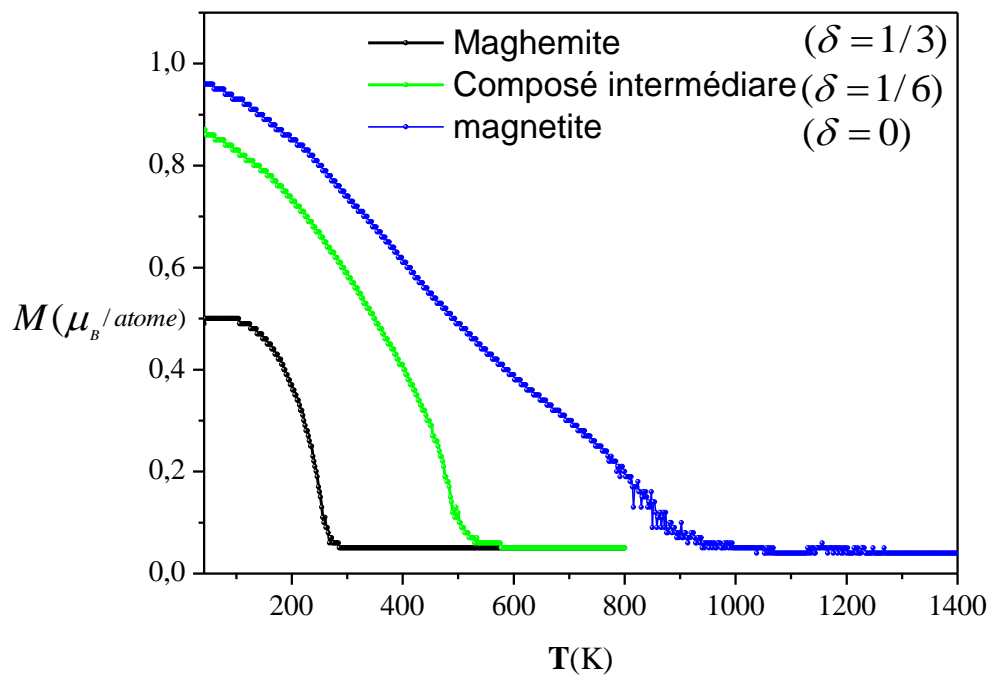


Figure 58 : Magnétisation thermique de la magnétite, la maghémite et le cas intermédiaire pour une nanostructure de spinelle.

Il y a une concurrence entre les interactions antiferromagnétiques T-O et O-O, l'une tendant à imposer un ordre ferromagnétique entre les moments des sites O, l'autre tendant à imposer un ordre antiferromagnétique aux sites O. L'inclusion des lacunes dans le système, dans des sites octaédriques, a pour conséquence de déstabiliser l'ordre ferrimagnétique entre les moments des sites O et des sites T en affaiblissant l'interaction d'échange entre les deux sites. Dans le cas du maghémite, l'ordre des spins n'est donc pas complètement détruit, mais plutôt modifié et l'aimantation totale est fortement réduite à 37,76% de la valeur théorique de l'aimantation du maghémite volumique ( $1,25 \mu_B$  par site).

Il convient également de noter que l'insertion de ces sites vacants, même en petites quantités, entraînent une moindre coordination d'atomes de l'échantillon. Par exemple, dans le cas de  $L = 6$  (5nm), le calcul des densités de liaison montre que pour  $\delta = 0$  (magnétite), les sites magnétiques avec moins de coordination représentent 29,34% du spin totales, situées essentiellement à la surface.

Pour  $\delta = 1/6$  (un site vacant par cellule), cette quantité devient 64,38% et pour  $\delta = 1/3$  (maghémite) tous les sites ont au moins une liaison brisée.

### 2.3.3. Evolution de la susceptibilité magnétique de la magnétite et la maghémite

On représente ci-dessous dans la *figure 59* la variation de la susceptibilité magnétique des trois systèmes nanométriques des ferrites spinelles de 5nm ( $L=6$ ) en fonction de la température. Nos calculs sont faites pour des anisotropies faibles et avec les mêmes paramètres de simulations.

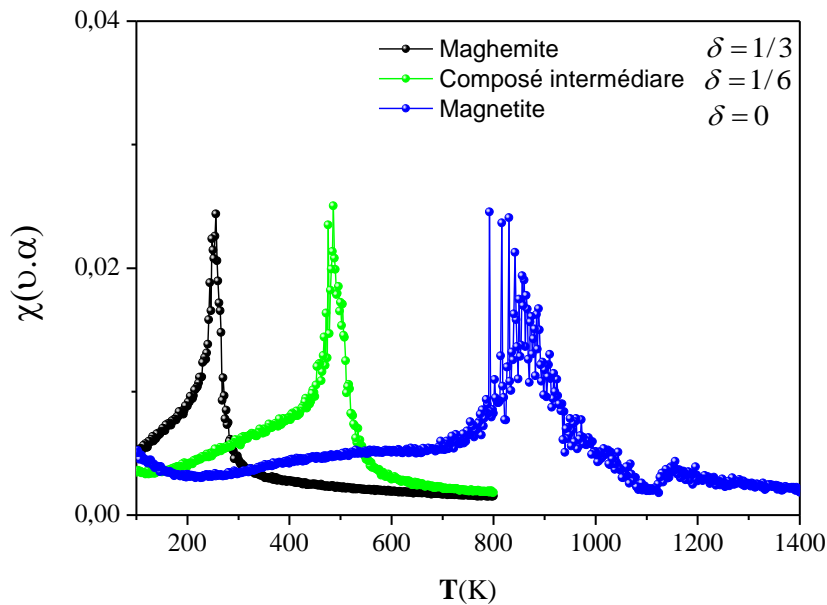


Figure 59: Evolution thermique de la susceptibilité magnétique des nano ferrites de magnétite, cas intermédiaire et maghémite.

Selon des études antérieures rapportées dans la littérature, il est difficile de distinguer la magnétite de la maghémite en raison de leurs propriétés structurales et magnétiques similaires. La principale différence entre la maghémite et la magnétite est leur stabilité chimique [143]. On voit bien que l'ordre antiferromagnétique est établi dans les trois nano structures de magnétite, cas intermédiaire et maghémite et que la transition de phase est obtenue à des températures de l'ordre de 845K, 485K et 255K respectivement.

Une forte diminution de la température de Curie est observée en passant d'une structure magnétique de magnétite à une autre de maghémite. Cela donne une idée sur le comportement magnétique des deux systèmes en montrant la structure lacunaire de la maghémite.



## **Conclusion**

Nous avons étudié dans ce chapitre la dépendance des propriétés magnétiques de la morphologie de la surface et la concentration des lacunes dans la nanoparticule de ferrite spinelle en utilisant des simulations Monte Carlo. Nos simulations confirment que la morphologie de la surface modifie ses propriétés magnétiques et par conséquent les propriétés magnétiques de la nanoparticule. En particulier, l'existence des défauts lacunaires au sein de la nanoparticule fait apparaître différents comportements magnétiques. Numériquement, nous avons besoin de trouver les bonnes valeurs des paramètres qui entrent en jeu afin de trouver la configuration la plus stable.

Nos simulations avec la méthode Monte Carlo sur les nanoparticules magnétiques des ferrites spinelles confirment que la forme des nanoparticules n'a pas d'effet remarquable sur la variation thermique de l'aimantation, mais d'autre part, la taille et la rugosité de surface ont une influence considérable sur les propriétés magnétiques. Cette variation corrélée est attendue de manière significative en fonction du nombre des plus proches voisins des atomes magnétiques.

## Chapitre IV

### Simulation des cycles d'hystérésis

Les propriétés hystérétiques des nanoparticules magnétiques sont très sensibles aux variations de la température, la taille, la composition et l'environnement chimique de l'atome montrant de ce fait une grande variété de phénomènes qui entrent en jeu. Dans ce chapitre nous avons souligné le rôle important des boucles d'hystérésis pour la compréhension du comportement magnétiques des ferrites spinelles spécialement celui de la magnétite et la maghémite, dont les principales caractéristiques sont : le champ coercitif  $H_c$  et l'aimantation de saturation. Ces propriétés interviennent aussi dans l'étude de divers phénomènes physiques tels que l'anisotropie magnétique.

#### 1 Les propriétés hystérétiques de la magnétite

##### 1.1 Concept de la simulation

La méthode Monte Carlo (MC) est un processus stochastique n'ayant pas de temps physique associé à chaque pas Monte Carlo, ainsi la dynamique obtenue dépend de l'algorithme utilisé pour simuler les cycles d'hystérésis.

La simulation MC qu'on a adopté est basée sur un modèle d'Heisenberg tridimensionnel impliquant les interactions d'échanges des premiers proches voisins et une anisotropie magnétique uni axiale. L'algorithme que nous avons mis en œuvre est l'algorithme de cône.

Cet algorithme ressemble à celui classique, à l'exception de la manière de choisir une nouvelle configuration parmi celle d'origine. Le nouvel état doit être choisi dans un cône autour de la direction de rotation initiale. Le temps associé à un pas Monte Carlo est alors liée à un temps réel et est proportionnelle à  $R^2$ , où R est le rayon du cône réduit. Ce rayon de cône devrait être convenablement choisi afin de respecter la validité des approximations effectuées pour établir la relation entre le temps réel et  $R^2$ .

Afin d'améliorer l'efficacité de nos simulations, nous allons utiliser un algorithme qui consiste à proposer des essais de nouvelles configurations dans un cône de faible angle autour de la direction initiale du spin, ce qui permet d'obtenir des variations d'énergie plus faibles et donc d'accepter plus souvent les transitions proposées. Comme le schématise *la figure 60*, le choix d'un nouvel état  $\vec{S}_i'$  pour le moment  $\vec{S}_i$  ne se fait pas avec une liberté totale sur la nouvelle

orientation, mais en limitant l'excursion du nouvel état à un cône de rayon  $R_{cône}$  autour de l'état précédent.

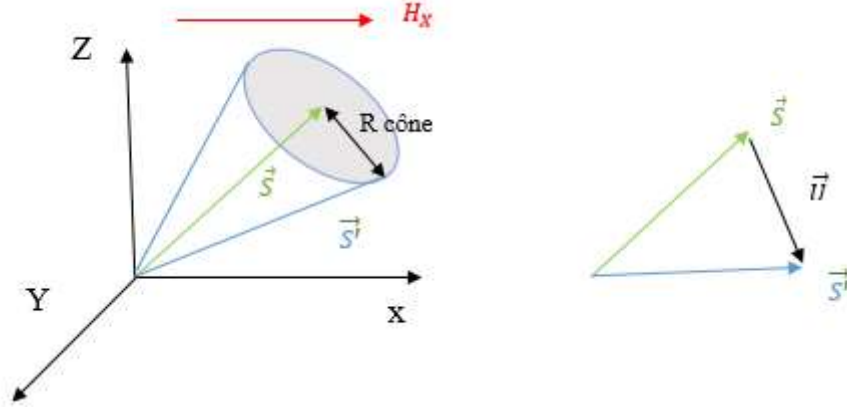


Figure 60: Représentation du principe de l'algorithme du cône.

En réalité, plusieurs possibilités s'offrent à nous pour implémenter cet algorithme. Ces possibilités se différencient par le choix du nouvel état dans le cône entourant l'état initial. Nous avons choisi le nouvel état en ajoutant un vecteur aléatoire de norme  $R_{cône}$  à la direction initiale du spin, puis nous allons normaliser le vecteur résultant afin de conserver le même moment magnétique [144].

$$\vec{S}' = \vec{S} + \vec{U} \text{ après normalisation : } \vec{S}' = \frac{\vec{S}}{|\vec{S} + \vec{U}|}$$

## 1.2 Le modèle énergétique de la simulation

La mise en œuvre du modèle de simulation est basée sur l'Hamiltonien d'Heisenberg classique en trois dimensions le long des directions x, y et z, respectivement :

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K_v \sum_i (S_{x,i}^2 S_{y,i}^2 + S_{y,i}^2 S_{z,i}^2 + S_{x,i}^2 S_{z,i}^2) - K_s \sum_K (\vec{S}_K \cdot \vec{e}_k)^2 \quad (4.63)$$

$$- g\mu_B \vec{H} \sum_i \vec{S}_i$$

La première somme implique toutes les interactions magnétiques possibles d'ions de fer décrit ci-dessus et passe sur les plus proches voisins magnétiques.

A cet égard, on a souligné que trois numéros de coordination nominaux différents sous les conditions du volume sont trouvées pour ce système ;  $Z_{AA} = 4$ ,  $Z_{BB} = Z_{BA} = 6$ , et  $Z_{AB} = 12$ . La valeur  $Z_{AB}$  indique qu'un  $Fe_A^{3+}$  ion appartenant au noyau a 12 ions de fer appartenant aux sites O. Ces chiffres s'appliquent au noyau, tandis que la surface est définie comme formée par

ces ions de fer ayant un nombre de coordination plus petits. Le deuxième terme concerne le volume uniaxial d'anisotropie magnetocristalline avec  $K_V$  est la constante d'anisotropie effective du premier ordre [145].

Le troisième terme représente l'anisotropie de surface où l'unité unitaire est le vecteur  $\vec{e}_k$  calculé sur chaque  $k^{\text{ème}}$  position  $\vec{P}_k$ , en tenant compte des positions proches voisines magnétiques  $\vec{P}_j$  sur lesquelles ces vecteurs ont été calculés correspondent exclusivement aux sites des cations de Fer en surface [146].

$$\vec{e}_k = \frac{\sum_j (\vec{P}_k - \vec{P}_j)}{|\sum_j (P_k - P_j)|} \quad (4.64)$$

Le dernier terme dans l'équation donne l'interaction des spins avec un uniforme champ magnétique externe. Pour le présent travail, les interactions dipolaires internes ne sont pas pris en compte car les interactions dipolaires internes d'un système isolé sont négligeables [147].

### 1.3 Identification des paramètres caractéristiques du cycle d'hystérésis

Les conditions algorithmiques influencent fortement les caractéristiques de la boucle hystérétique [144, 145]. En plus nous avons distingué des effets dus aux paramètres physiques intrinsèques du matériau magnétique, et également ceux affecté par des conditions de simulation. Simuler une boucle d'hystérésis par monte Carlo à une température donnée consiste à dépenser un grand nombre de pas MC (NMCS).

La température  $T$  et la constante de couplage d'échange  $J_{ij}$  sont exprimées en Kelvin ( $K$ ) par magnéton de Bohr, le champ  $H_{ext}$  est en Tesla avec la constante  $g \cdot \mu_B / K_B = 0,67$ , les moments magnétiques sont en  $\mu_B$  et les constantes d'anisotropie  $K_V$  et  $K_S$  sont en  $K/\text{atome}$ .

Notre processus numérique part d'une configuration de spin aléatoire à température élevée  $T_i$  (supérieure à  $T_c$ ). La température du système est lentement refroidie en respectant la loi  $T_N = \alpha \cdot N \cdot T_i$  où  $\alpha$  est le coefficient d'abaissement et  $N$  le nombre d'étapes de température. La température initiale est  $T_i / T_c = 2,14$  avec  $\alpha = 0,97$  et  $N = 380$  pour atteindre une température finale autour de  $T_f$ . Nous utilisons 8000 pas pour chaque étape de température en plus d'une thermalisation d'environ 4000 pas MC et appliquer un petit champ magnétique externe le long de la direction de l'anisotropie pour s'assurer que les paramètres de simulation utilisés convergent vers le niveau d'énergie atteignable le plus bas.

La configuration de spin résultante est ensuite utilisée comme entrée pour le calcul de la boucle d'hystérésis. Le champ externe sera balayé dans la direction d'anisotropie choisie ( $Z$ ) et à une température  $T$  fixé de l'état d'équilibre calculé auparavant. La boucle d'hystérésis sera

enregistrée à une vitesse d'analyse de champ fixe et moyennée sur 20 cycles. La valeur de champ coercitif  $H_c = \frac{H_c^+ + H_c^-}{2}$  sont les points correspondant à l'intersection de la boucle d'hystérésis avec l'axe du champ.

### 1.3.1. Choix du rayon du cône

Cet algorithme du cône génère une dynamique de rotation des spins. Il est important de noter que  $R_{\text{cône}}$  est normalisé par rapport au module d'aimantation et est sans dimension. La valeur de  $R_{\text{cône}}$  a une forte influence sur la dynamique générée, comme il a été précédemment démontré dans le travail de Nowak et al. [148].

$R_{\text{cône}}$  est lié à un angle maximum  $\theta_{\text{max}}$  qui limite le cône et doit être choisi prudemment afin d'assurer un bon échantillonnage de l'espace des phases. Par conséquent, La valeur optimale de  $R_{\text{cône}}$  doit conduire à une valeur de  $\theta_{\text{max}}$  aux alentours de  $20^\circ$ , donnant  $R_{\text{cône}}$  proche de 0,4.

### 1.3.2. Etude de l'impact de la vitesse de balayage

Il est établi que les caractéristiques des cycles d'hystérésis de systèmes fortement couplés dépendent de la fréquence à laquelle s'effectue la mesure de ces cycles [149]. Une étude de la variation de l'aimantation de saturation en fonction de la vitesse de balayage, a été effectuée en changeant le nombre de pas de Monte Carlo NMCS, comme le rapporte la *figure 61*.

Nous remarquons que le nombre de pas Monte Carlo (qui représente le temps d'une mesure) influence faiblement la valeur de l'aimantation de saturation. Cette variation ne dépasse pas 10% quand le nombre de pas MC passe de 4000 à 20000.

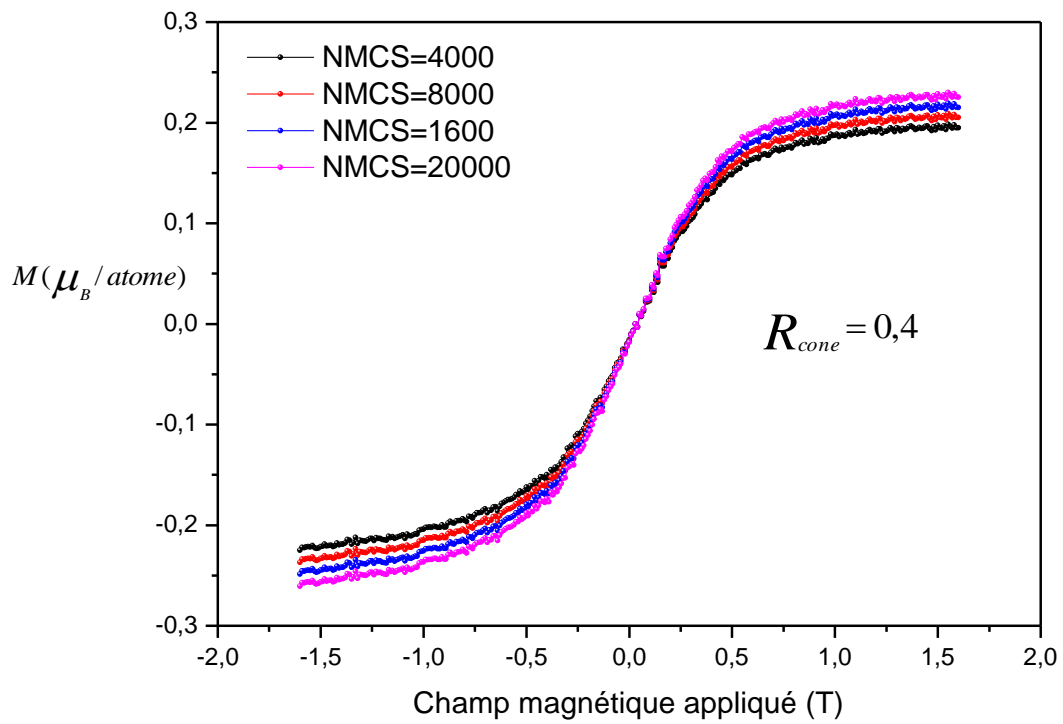


Figure 61 : Variation de l'aimantation de saturation en fonction du nombre de pas de Monte Carlo pour  $N_{cellule} = 6 \times 6 \times 6$  à  $T=5K$ .

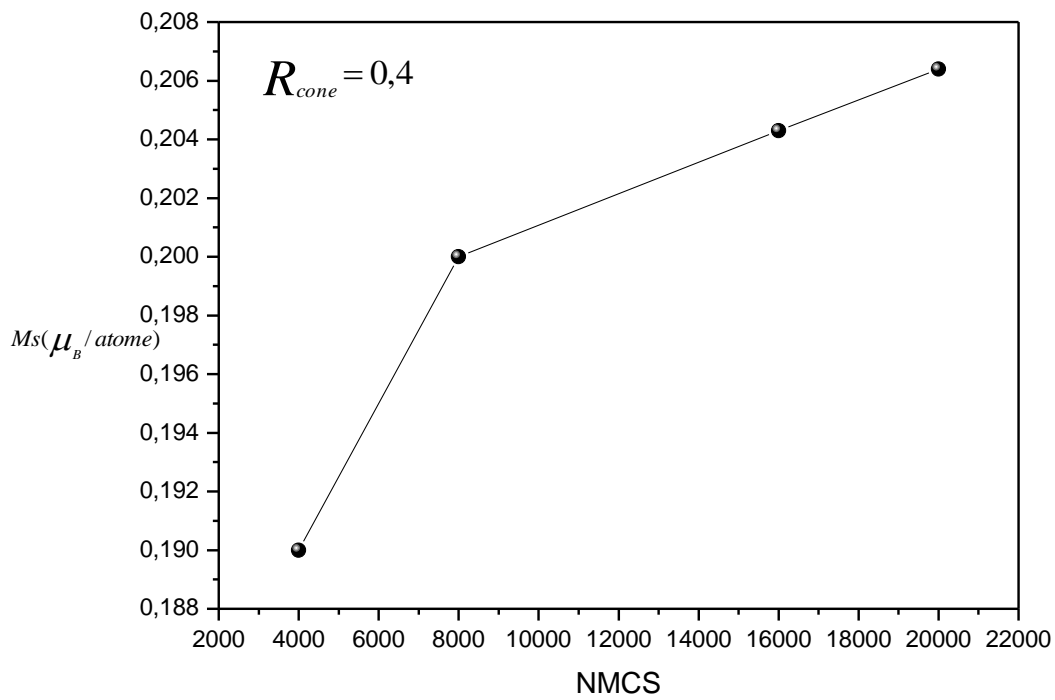


Figure 62 : L'évolution de l'aimantation de saturation en fonction nombre de pas MC.

Ces résultats sont obtenus en utilisant l'algorithme du cône pour une valeur de  $R_{\text{cône}}$  égale à 0,4 et une constante d'anisotropie négligeable.

En réalité, chaque algorithme engendre une dynamique qui lui est propre, et induit une valeur du champ coercitif  $H_c$  qui varie d'un algorithme à l'autre.

D'après le modèle de Stoner-Wohlfarth, il est établi que le champ coercitif pour un système sans anisotropie doit être nul. Pour atteindre cette valeur théorique, c'est-à-dire annuler la contribution intrinsèque de l'algorithme, on est obligé d'aller très loin en NMCS, au-delà de 8000 NMCS. L'utilisation d'un nombre assez faible de NMCS conduit à une surestimation des valeurs du champ coercitif  $H_c$ .

Notre but principal est de comprendre l'impact de la dynamique de simulation sur l'estimation du champ coercitif et sur l'aimantation de saturation afin de pouvoir simuler correctement des cycles d'hystérésis des systèmes avec une structure magnétique spinelle. Il convient de noter que l'augmentation du nombre de pas Monte Carlo engendre une grande fluctuation de spin ce qui impose un alignement parallèle des spins et par la suite la faible augmentation de l'aimantation de saturation. En moyenne et pour accélérer notre calcul nous avons estimé dans la suite du travail un nombre de pas Monte Carlo de 8000, ce qui revient à faire tourner un spin 8000 fois. Ceci est couteux en temps de calcul. Nous donnons un exemple, pour réaliser un cycle avec une cellule de  $3 \times 3 \times 3$  mailles le temps de calcul est estimé à 72 heures.

Paramètres physiques		Paramètres de simulation					
$J_{T-T}$ (K)	-1,27	N spins	5419	$R_{\text{cône}}$	0,4	$H_{\min}$ (T)	-2
$J_{O-O}$ (K)	7,3	ITO	$4 \times 10^3$	$\theta_{\max}$	20°	$H_{\max}$ (T)	2
$J_{T-O}$ (K)	-33,9	ITF	$8 \times 10^3$	T(K)	(5, 300)	$\Delta H$ (T)	0.01

Tableau 11: Les paramètres physiques et de simulations utilisés pour le calcul d'un cycle d'hystérésis.

#### 1.4 Effet de la taille

Diminuer la taille d'un matériau magnétique crée de nouveaux effets qui influencent ses propriétés structurale et magnétique. Nous allons mentionner dans la suite quelques conséquences de la réduction de la taille sur l'évolution des cycles d'hystérésis.

Le cycle d'hystérésis pour différentes tailles dans la *figure 64* reflète un comportement magnétique doux, avec un faible champ coercitif  $H_c \approx 23$  Oe pour certaines tailles de 1nm et

2nm. Le champ coercitif d'une nanoparticule de 5nm s'annule, du fait que l'anisotropie est faible pour des tailles réelles de la magnétite [150, 151].

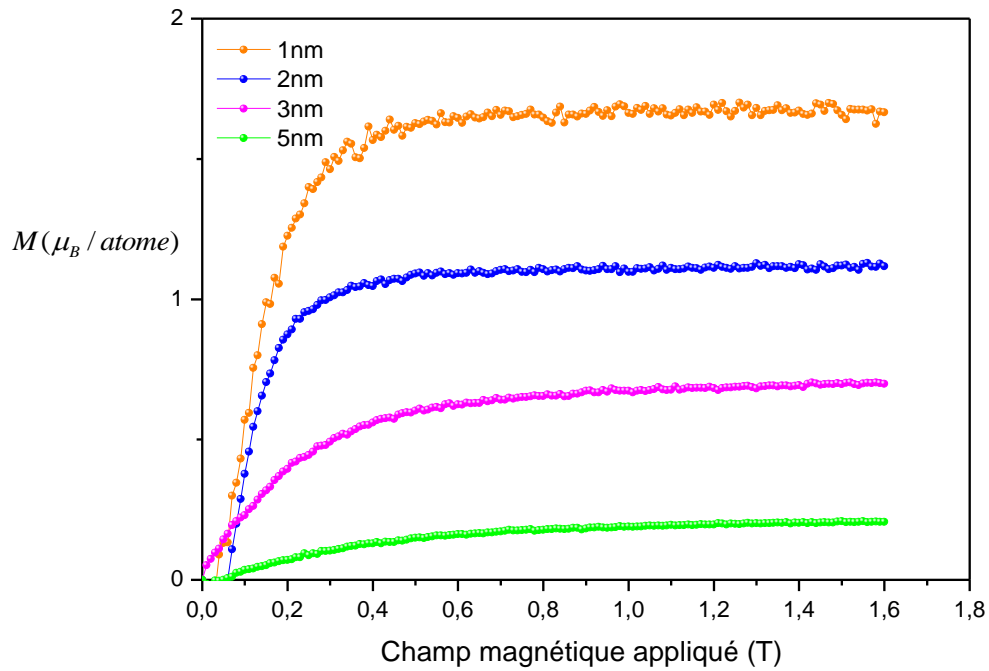


Figure 63: La variation de  $M$  pour différentes tailles en fonction de champs magnétiques à  $T=5K$ .

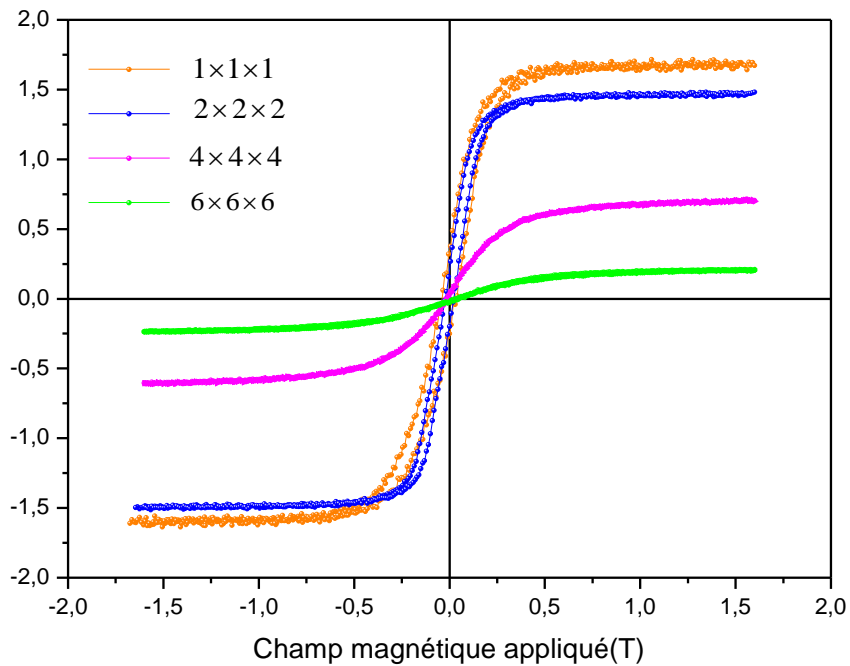


Figure 64 : L'évolution des cycles d'hystérésis pour différentes tailles à  $T=5K$ .



Notre simulation des mesures magnétiques sont fait à basse température de 5K, il faut noter qu'un saut de l'aimantation de saturation des plus petites tailles (de 1nm à 4nm) au plus grandes (5nm à 6nm) est probablement attribué au taux élevé des atomes de surface dans les petites tailles, une fraction d'atomes importante se localise dans la surface avec une réduction de la symétrie cristalline due au grand nombre incomplète des coordinations [152]. La validation de notre modèle de simulation s'est connue d'après une monotonie de l'aimantation suivant le champ magnétique figurant clairement dans la *figure 63*.

On remarque que : quand la taille augmente, l'aimantation de saturation des nanoparticules diminue. Elle passe de  $0,25 \mu_B$  pour une taille de 5nm ( $6 \times 6 \times 6$  cellules) à environ  $1,75 \mu_B$  pour une taille de ( $1 \times 1 \times 1$  cellules). Ceci s'explique par le fait qu'en diminuant la taille, les atomes localisés à la surface avec moins de liaisons deviennent prépondérant par rapport aux atomes du volume. Or les atomes au niveau de la surface sont plus dynamiques et s'alignent facilement sous l'effet d'un champ magnétique externe.

### 1.5 Effet de la surface

Dans le cas des nanoparticules, deux comportements différents sont à noter, celui engendré par les atomes du cœur et l'autre qui est dû aux atomes de surface. En fait, la réduction de la taille des nanoparticules entraîne une augmentation du ratio surface/volume. Les spins du cœur (volume) présentent un comportement similaire à celui présent dans le matériau massif. Les spins de surface présentent une frustration importante et un désordre magnétique plus important. Il y a une déviation de la direction de l'aimantation de ces atomes par rapport à ceux présents dans le cœur de la nanoparticule. La présence d'une couche de spins non alignés à la surface est connue sous le nom de « canting du spin ». Ces deux comportements entrent en compétition et permettent de déterminer l'état magnétique fondamental de la nanoparticule.

Notre étude de simulation se base dans un premier temps sur des nanoparticules de surface parfaites. La *figure 65* montre clairement l'effet de la surface sur l'évolution des cycles d'hystérésis pour une nanoparticule de 5nm c'est à dire un rapport surface/volume d'environ 0,4 dont le nombre d'atomes de surface est 1590 et le nombre d'atomes du cœur est 3829.

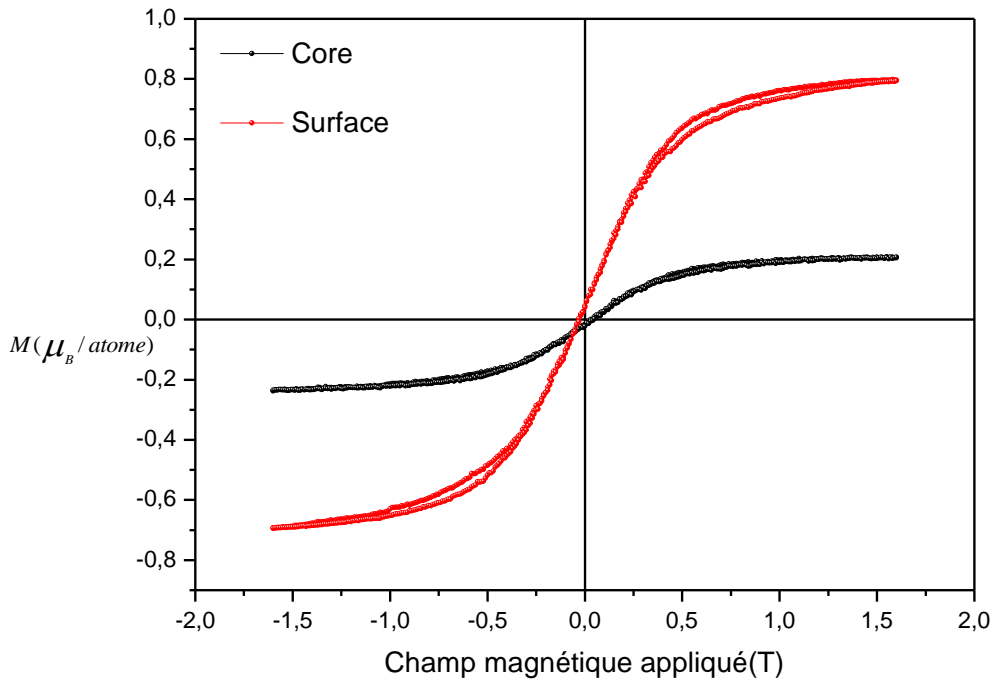


Figure 65: Cycle d'hystérésis du cœur et de surface de la nanoparticule à  $T=5K$ .

Pour un rapport d'anisotropie  $K_s/K_v$  négligeable et à basse température de  $5K$ , les deux constituants de surface et de volume d'une nanoparticule de  $5nm$  ne possèdent pas un champ coercitif, cependant les atomes de surface ont un moment de saturation moyen de  $0,8 \mu_B$  par atome et ceux de volume possèdent un moment d'environ  $0,2 \mu_B$  à la saturation. Notons que la saturation complète n'est pas atteinte du fait de la compétition entre les atomes de surface et de ceux du volume, et aussi du fait de couplage antiferromagnétique entre les spins dans les sites tétraédriques et octaédriques. Les moments magnétiques des deux types d'atomes suivent le champ magnétique de  $0$  à  $H_{max}$  figurant dans la figure 66 ci-dessous.

En conséquence les spins de surface s'alignent progressivement avec ceux du volume et l'angle entre l'aimantation de surface et celle due aux atomes du cœur passe en moyenne de  $90^\circ$  à  $0^\circ$  (**Fig. 67**).

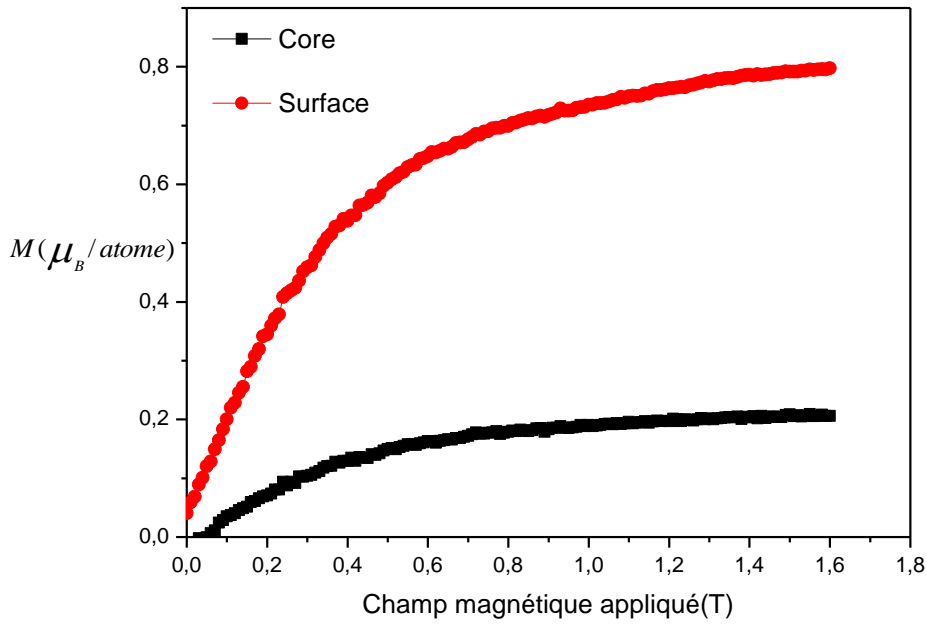


Figure 66: la variation de  $M$  de 0 à  $H_{\max}$  pour la surface et le cœur de la nanoparticule à  $T=5K$ .

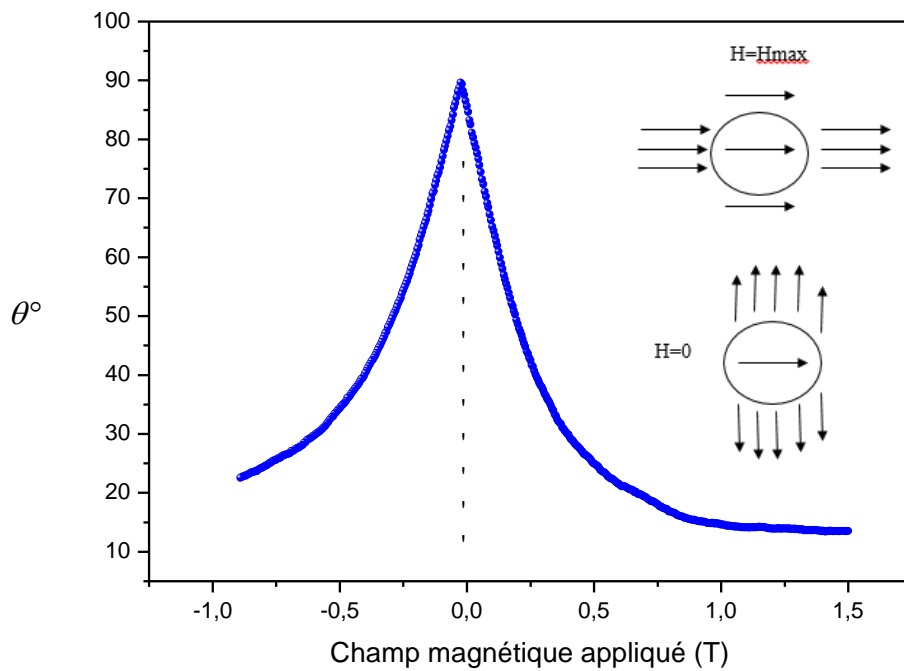


Figure 67: L'angle entre la magnétisation totale et celle de surface de la nanoparticule à  $T=5K$ .

## 1.6 Effet de la température

Les cycles d'hystérésis de la **figure 68** sont obtenus pour deux valeurs de températures à une faible constante d'anisotropie.

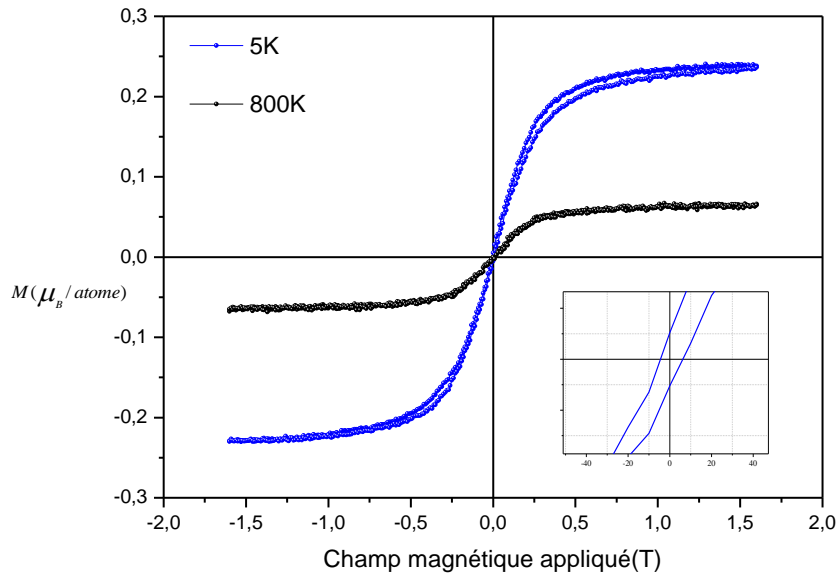


Figure 68: Cycles d'hystérésis pour différentes températures.

En augmentant la température, les cycles d'hystérésis deviennent de moins en moins rétrécis en largeur (diminution de  $H_c$ ) et en hauteur (diminution de  $M_s$ ). Ceci est une conséquence de l'agitation thermique des spins qui augmente avec la température.

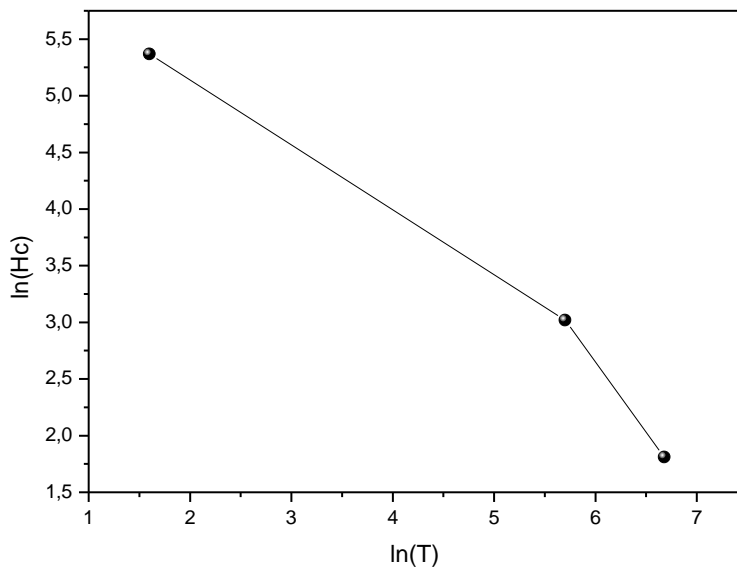


Figure 69 : Relation entre le champ coercitif et la température.

La **figure 69** représente la variation du logarithme du champ coercitif  $H_c$  en fonction du logarithme de la température. Un comportement en loi de puissance relie le champ coercitif mesuré à la température nous a permis d'obtenir une droite de pente négative.  $H_c$  diminue en

augmentant la température comme prévu. Avec l'algorithme du cône utilisé, et malgré les valeurs irréalistes des champs, on réussit à reproduire un comportement physique cohérent du champ en fonction de la température [153] :

D'un point de vue théorique, la probabilité de la présence du système dans un état métastable à l'instant  $t$  est  $P(t) = e^{-t/\tau}$  où  $\tau$  suit la loi d'Arrhénius [154, 155]  $\tau = \tau_0 e^{E/K_B T}$ . Dans ce cas, le champ coercitif  $H_c$  prend l'expression suivante :

$$H_c = H_K \left( 1 - \sqrt{\frac{K_B T}{KV}} \ln \left[ \frac{\tau_0 H_K K_B T}{2KV \left( 1 - \frac{H_c}{H_K} \right) V_b} \right] \right) \quad (4.65)$$

Avec  $H_K$  est le champ d'anisotropie et  $V_b$  la vitesse de balayage [13, 14]. La relation reliant  $H_c$  et la température n'est pas aussi simple qu'une loi de puissance.

### 1.7 Effet de l'anisotropie magnétique

Nous avons pu établir une méthodologie pour simuler des cycles d'hystérésis qui conserve une relation linéaire entre le champ coercitif et la constante d'anisotropie effective. En prenant soin de choix de l'algorithme et des conditions de simulation, pour notre système on devrait être capable de prédire la variation du champ coercitif. Pour remonter le problème de mesure de  $H_c$  par Monte Carlo, l'idéal est de trouver une méthode à partir de laquelle on peut mesurer directement l'anisotropie effective à partir du champ de retournement.

Pour cela, nous menons une approche qui permet l'évaluation de la valeur de cette anisotropie effective en appliquant, tout simplement, un champ magnétique externe parallèlement et perpendiculairement à l'axe de facile aimantation respectivement. En faisant une intégration numérique de la zone entre les courbes  $M(H)$  le long de ces 2 directions, on peut déduire la valeur de la constante d'anisotropie effective. Pour assurer une haute précision sur la valeur obtenue, le nombre de pas de Monte Carlo doit être suffisamment large. Il est à noter que les valeurs mesurées de  $K$  ne sont pas fortement dépendantes de la valeur du rayon du cône utilisé.

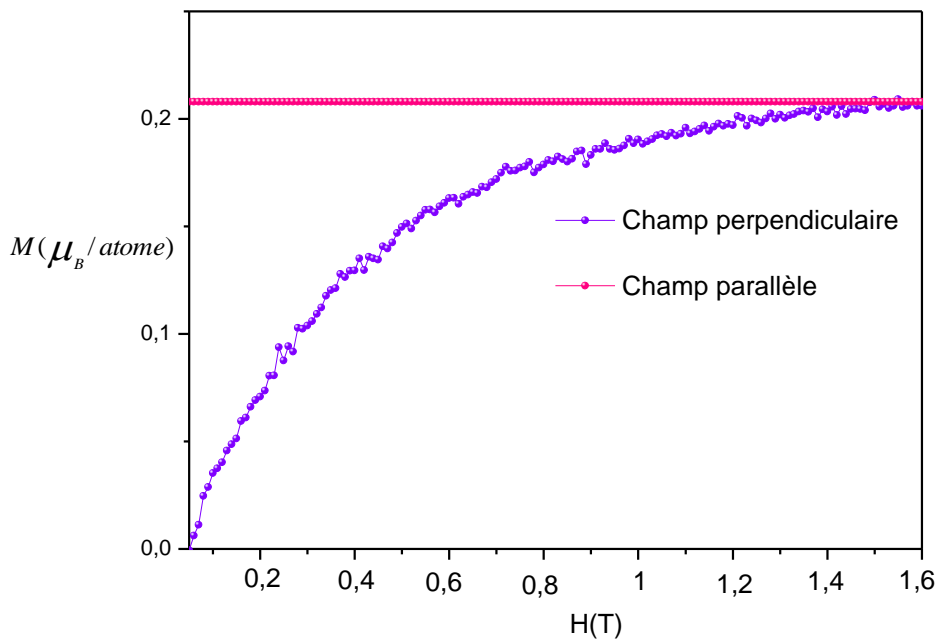


Figure 70 : L'estimation de la constante d'anisotropie.

À titre d'illustration, nous représentons sur la **figure 70**, les courbes  $M(H)$  obtenues à  $T=5K$  pour 8000 NMCS, en utilisant l'algorithme du cône.

En estimant la valeur de la constante d'anisotropie dans la **figure 70** avec cette méthode, on trouve une valeur égale à  $1300 K/\text{atome}$ .

Notons que cette méthode donne une meilleure convergence des valeurs prédites de l'anisotropie à condition que l'on connaisse les directions de facile et de difficile aimantation et que les états successifs du système soient des états d'équilibre.

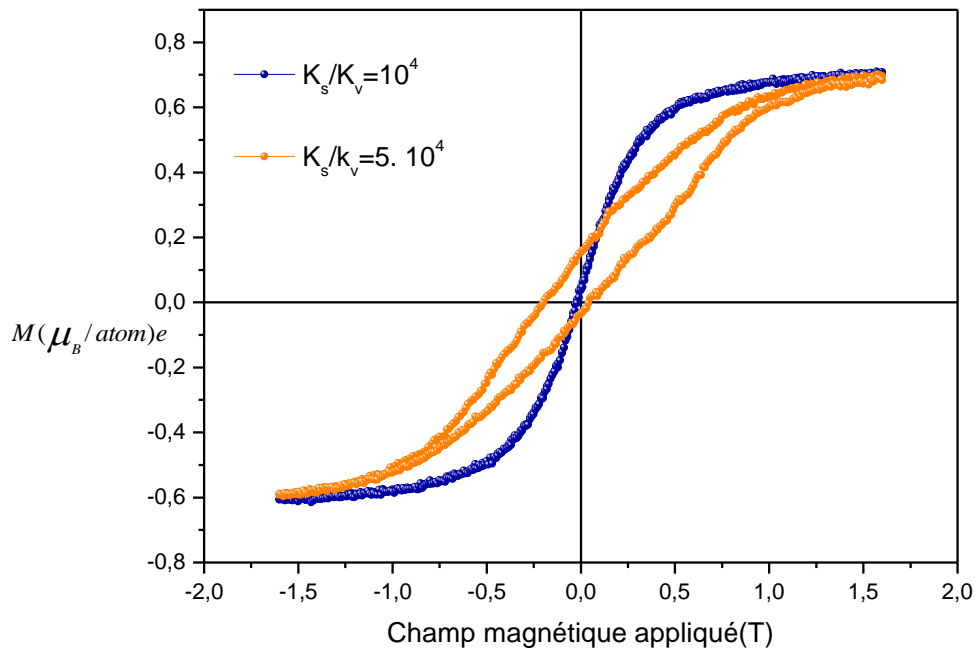


Figure 71: Cycles d'hystérésis pour quelques valeurs de  $K_s/K_v$  à  $T=5K$ .

À titre d'illustration, nous représentons dans la **figure 71**, la courbe  $M(H)$  obtenue à  $T=5K$ , pour 8000 NMCS pour quelques valeurs  $K_s/K_v$ . Comprendre l'impact de l'anisotropie de surface sur la boucle d'hystérésis peut permettre de prédire la variation du champ coercitif lorsque le rapport  $K_s/K_v$  est modifié. Au-dessus d'une valeur critique de l'anisotropie de surface  $10^4$  et dans les mêmes conditions de notre simulation numérique, nous observons une différence remarquable entre les deux propriétés hystérétiques de  $10^4$  à  $5.10^4$  où la forme de la boucle passe de presque fermée à une forme allongée, le comportement magnétique dur devient beaucoup plus évident dans ce cas.

Des boucles d'hystérésis similaires pour les nanoparticules ferromagnétiques ont été rapportées par des mesures expérimentales [158] et des résultats de simulation [159, 160] où les formes allongées sont attribuées à l'apparition d'une phase désordonnée de spin de surface. À cet égard, il a été avancé que le champ nécessaire pour forcer les transitions sur les moments de surface peut être très grand dans les nanoparticules de ferrite, où les champs magnétiques d'échange peuvent être aussi grands que  $5T$  [161, 162]. L'alignement antiparallèle entre les spins de différents sous-réseaux est conservé pour les deux cas d'anisotropie de surface.

Nos résultats montrent que les champs coercitifs deviennent plus importants pour les nanoparticules de magnétite à des valeurs de  $|K_s/K_v| > 10000$ . En dessous de cette valeur, les nanoparticules présentent des champs coercitifs inférieurs à ceux de la magnétite volumique.

De plus, le champ coercitive augmente avec l'augmentation de  $|K_s/K_v|$ . Un tel comportement est attribué à un processus des spins de surface, qui devient plus prononcé à mesure que la magnitude de l'anisotropie de surface augmente.

Ainsi, à mesure que le taux des atomes de surface augmente, le champ requis pour favoriser les transitions entre les états métastables est plus grand.

En revanche, la rémanence diminue en raison de la tendance des moments magnétiques de surface à être orientés radialement ;  $K_s$  positifs ou tangentiellement négatifs.

### 1.8 Effet de la rugosité de surface

Les propriétés et la structure des nano grains ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains. Ils dépendent également du traitement [163, 164], qui conduit à l'introduction d'une très forte densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins par déformations, et l'effet de surface confère au matériau un caractère bi phasique. Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface.

La frustration dans un système magnétique est l'origine des comportements tout à fait originaux [165, 166]. Nous nous concentrerons exclusivement dans notre étude de simulation sur la frustration due à l'état désordonné de la surface de notre système. Nous allons introduire des sites lacunaires répartis aléatoirement au niveau de la surface ; le taux d'occupation des sites vacants est représenté dans notre modèle de simulation par  $r_s$ .

$r_s$  désigne le rapport du nombre de sites vacants au niveau de la surface au nombre totale des sites de la surface qui représente la rugosité de la surface.

L'absence d'ions de fer dans les emplacements octaédriques O ou tétraédriques T au niveau de la surface reflétait la présence de frustration dans les interactions magnétiques. Des considérations ont conduit cette fois à un nouveau type d'agencement magnétique observé dans la structure qui redonne un intérêt renouvelé au comportement magnétique présentant cette nouvelle structure.

Pour différentes concentrations de sites vacants allant de 25% à 75%, le système de spinelle de nano ferrite suit le champ magnétique appliqué le long du même axe de facile aimantation à mesure que le nombre d'impuretés augmente de 317 à 954 dans une nanoparticule de 5nm de côté ( $6 \times 6 \times 6$  mailles primitives).



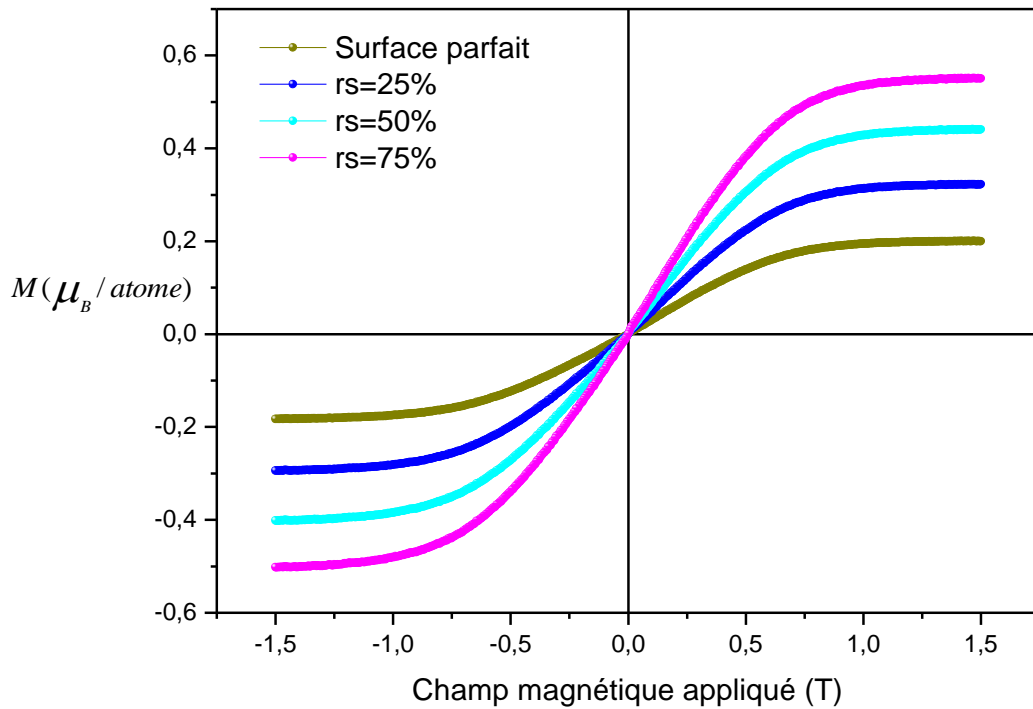


Figure 72 : Cycles d'hystérésis par une nanoparticule présentant une rugosité surfacique.

Dans la **figure 72** nous avons observé qu'une augmentation des densités des sites vacants  $r_s$  au niveau de la surface conduit à une augmentation relative consistante de l'aimantation de saturation qui peut atteindre 30% à 50% à basse température par rapport au cas de surface parfait. En fait, le principal effet est de rompre les fortes corrélations ferrimagnétiques entre les sites tétraédriques et octaédriques. Ainsi, les atomes de fer situés dans les sites interstitiels avec moins de liaisons en surface ressentent une force d'échange totale, nettement inférieure à celle ressentie par les atomes de fer localisés en volume [167].

Ceci explique pourquoi dans cet échantillon l'ordre ferromagnétique est induit en surface, notamment à travers les sites O, qui sont deux fois plus abondants et donc non compensés par des spins sur les sites T. D'autre part, la présence d'interactions concurrentes peut conduire à une frustration magnétique à la surface due à une faible coordination. Cela se reflète dans les courbes de magnétisation à départ lent avec un désordre croissant illustré dans la **figure 73**.

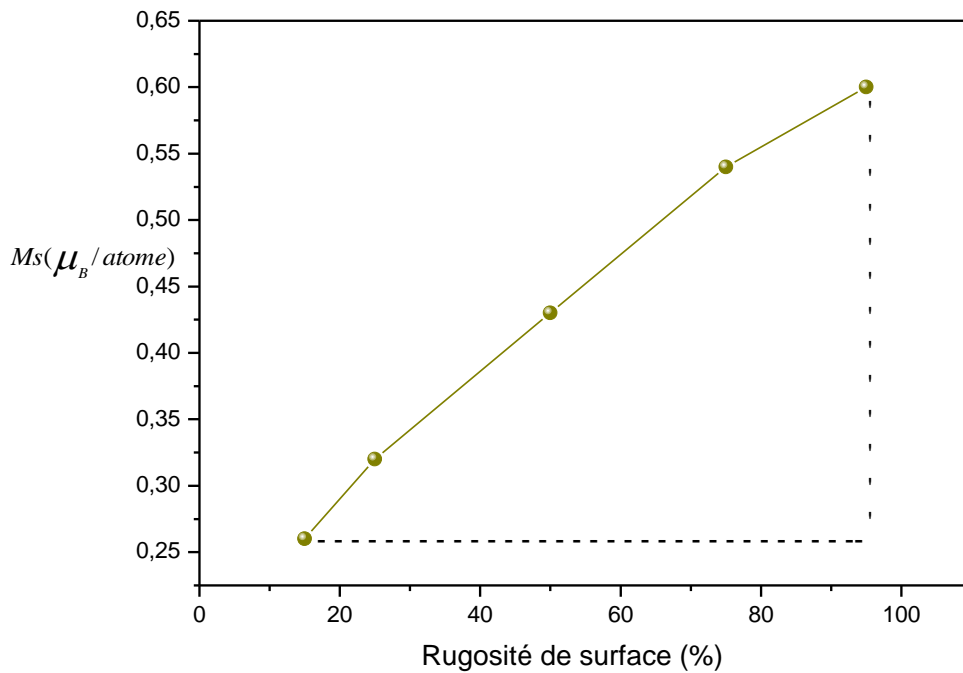


Figure 73 : L'aimantation de saturation en fonction de  $r_s$ .

Le désordre de surface conduit donc à une modification des propriétés hystérétiques différente de celle attendue en cas d'aimantation à saturation dans le matériau solide.

L'augmentation relative de  $M_s$  est expliquée par l'existence d'un «canting» des moments atomiques, c'est-à-dire un désalignement parfaitement non colinéaire des spins qui conduit à une diminution de leur contribution magnétique à l'aimantation à saturation pour une anisotropie négligeable.

## 2 Les propriétés hystérétiques de la maghémite

La magnétite  $Fe_3O_4$  présente une déformation de symétrie cubique pour une température inférieure à 120K [168, 169], mais sa nature est associée à un phénomène complexe. A l'exception de la maghémite et de la magnétite, toutes ces déformations peuvent s'expliquer par l'effet Jahn-Teller [170, 171]. Pour les ions de métaux de transition  $d^4$  et  $d^9$ , la distorsion de l'octaèdre régulier peut produire une stabilisation d'énergie supplémentaire.

Les systèmes à structure spinelle se révèlent plus intéressants car ils offrent la possibilité de présenter une grande variété de désordre magnétique et de frustration dans le système [172-177]. L'ensemble des différentes propriétés présentées par les spinelles résulte de l'effet des

interactions de coulomb, des effets de frustration magnétique et de l'interaction du réseau électronique.

Le composé de maghémite inorganique  $\delta - Fe_2O_3$ , qui a une structure spinelle lacunaire, provoque une frustration magnétique du moment qu'une fraction des sites cationiques octaédriques sont vacants selon la formule  $(Fe^{3+})_T[Fe_{1-3\delta}^{2+}Fe_{1+2\delta}^{3+}Vac_\delta]_O$  avec un paramètre de maille  $a=8,34\text{\AA}$  [178].

Dans notre modèle de simulation nous prenons en compte les valeurs des interactions  $J_{T-T}$ ,  $J_{T-O}$  et  $J_{O-O}$  correspondant au maghémite qui sont  $J_{T-T} = -21K$ ,  $J_{O-O} = 8,6K$  et  $J_{T-O} = -28,1K$  [179, 180].

La connaissance de la distribution des cations dans les sites octaédriques, et du couplage magnétique est essentielle pour comprendre les propriétés hystérétiques de la maghémite ( $\delta = 1/3$ ).

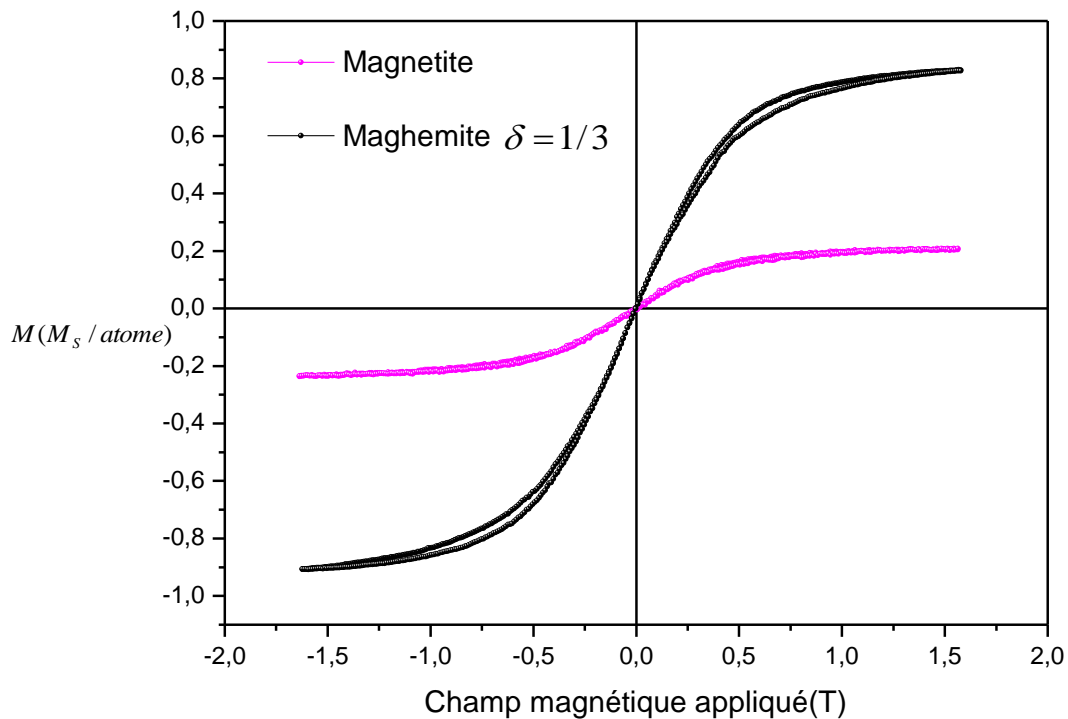


Figure 74 : Cycles d'hystérésis de la magnétite et la maghémite pour une nanoparticule de  $(6 \times 6 \times 6$  mailles) à  $T=5K$ .

Nous présentons dans la **figure 74** la courbe  $M(H)$  d'une nanoparticule de 5 nm à  $T=5K$  de la maghémite ( $\delta = 1/3$ ). Les systèmes de magnétite et de maghémite présentent un comportement magnétique différent avec une légère différence dans leurs paramètres magnétiques à basse température, en raison de leurs compositions chimiques, de la taille des

cristallites, de la forme des nanoparticules, du traitement thermique et de la méthode de synthèse. L'aimantation à saturation augmente de 30% entre la magnétite et la maghémite à cause du changement de structure, l'aimantation de saturation de maghémite est trois fois plus grande que celle de magnétite. L'existence des sites vacants dans les positions T et O signifient moins d'interactions magnétiques et donc des spins plus mobiles qui s'alignent facilement avec le champ magnétique externe.

Il faut également noter que l'introduction de ces sites vacants, même en petites quantités, conduit à une moindre coordination des atomes du système, c'est par l'existence d'un «canting» dans la maghemite des moments atomiques, c'est-à-dire un défaut de l'alignement parfaitement colinéaire des spins qui accélère la diminution de leur contribution magnétique à l'aimantation en absence d'un champ magnétique  $H$ .

Notre calcul des densités de liaison montre que pour la magnétite ( $\delta = 0$ ), les sites magnétiques avec moins de coordination représentent 30% du total des spins, situés essentiellement à la surface mais pour la maghémite ( $\delta = 1/3$ ) tous les sites ont une liaison au moins rompue.

Donc les spins présentent moins d'interactions entre leurs voisins et s'alignent plus facilement avec un champ magnétique externe.

De plus, le champ coercitif  $H_c$  est proche de zéro à basse température, reflétant ainsi le caractère superparamagnétique des nanoparticules de magnétite et de maghémite. Un tel comportement est en bon accord avec les résultats d'Upadhyay et al. [181] qui prédisent le comportement superparamagnétique des nanoparticules inférieures à une taille critique de 14 nm. On note également que la boucle d'hystérésis mesurée à 5K pour une anisotropie de surface négligée montre un comportement ferrimagnétique à la fois pour le nano système de magnétite et de maghémite.

Par ailleurs, de nombreuses études expérimentales [182-184] révèlent que les particules de maghémite auraient une anisotropie plus élevée que la magnétite.

Les spins de la maghémite sont disposés le long de l'axe de facile aimantation dû à un état ferromagnétique faible observé clairement dans notre premier travail lorsque nous simulons l'aimantation en fonction de la température entre les deux cas de nano spinelle.

## Conclusion

Nous avons pu établir dans ce chapitre une méthodologie pour simuler des cycles d'hystérésis par la méthode Monte Carlo tout en ayant une relation linéaire entre le champ coercitif et la constante d'anisotropie et l'effet de surface pour des conditions non biaisées (algorithmes libre ou du cône).

La présente étude ouvre ainsi de nouvelles opportunités pour modéliser le mécanisme d'hystérésis quasi-statique en nano-architectures (nanoparticules cœur/coquille, nanoparticules creuses, multicouches) par la validation de l'approche numérique démontrée ici. Elle pourrait également s'appliquer à des systèmes contribuant directement ou indirectement à l'anisotropie effective (anisotropies de volume et de surface ...), ainsi qu'à des systèmes où le couplage d'échange induit une anisotropie supplémentaire.

Les boucles d'hystérésis ont révélé un comportement magnétiquement doux, attribué à un phénomène d'épinglage des spins de surface. Cette étude était réalisée en fonction de divers paramètres dont nous citons la variation de taille, le changement de structure et la température de mesure différente de chaque échantillon.

Le regard critique vis-à-vis de nos premiers résultats de simulation nous a conduits à revoir ainsi tous les aspects méthodologiques nécessaires pour distinguer les effets liés à des phénomènes physiques de ceux liés à des approximations numériques.

## Conclusion générale et perspective

L'objectif de ce travail visait l'étude au moyen de simulation numérique des propriétés magnétiques des nanoparticules de ferrites spinelles. Nous avons mis en œuvre une simulation numérique par la méthode Monte Carlo (MC) pour remplir l'objectif de notre étude. Normalement, comme les résultats expérimentaux réalisés au sein de notre laboratoire l'ont montré, la compétition ayant lieu entre la taille des nano ferrites et la réponse collective se reflète directement sur les propriétés magnétiques et hystériques (champ coercitif, décalage, forme, ...). Pour cela, notre premier objectif fut de trouver les conditions optimales pour simuler le comportement thermique de l'aimantation des nanoparticules et les cycles d'hystérésis d'une façon correcte et physique par la méthode MC.

Vu la complexité des structures spinelles, l'étude était validée sur des structures ferromagnétiques à base de fer plus simples qui nous ont permis de maîtriser l'impact des paramètres de simulation sur leur comportement magnétique et sur les cycles d'hystérésis. Nos simulations confirment que la morphologie de la surface modifie ses propriétés magnétiques et par conséquent les propriétés magnétiques de la nanoparticule. En particulier, l'existence des défauts lacunaires au sein de la nanoparticule fait apparaître différents comportements magnétiques. Numériquement, nous avons besoin de trouver les bonnes valeurs des paramètres qui entrent en jeu afin de trouver la configuration la plus stable.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié une structure implémentée dans l'Hamiltonien ayant la configuration spinelle pour les trois types (directe, inverse et mixte) à savoir la répartition des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. En considérant la deuxième approche, la magnétite  $Fe_3O_4$  est l'un des systèmes de ferrite que nous avons adopté pour valider notre programme de simulation. Ce système nanométrique de ferrite est beaucoup plus riche que ceux étudiés précédemment, car sa structure est plus réaliste et la compétition entre les interactions d'échanges forts et faibles entre les atomes de surface et de volume intervenaient au sein d'une même nanoparticule de  $Fe_3O_4$  en comparant leurs propriétés magnétiques avec d'autres phases lacunaires de la maghémite  $\delta - Fe_2O_3$ . Notre méthodologie est capable d'estimer la valeur de la température de Curie pour chaque contribution intrinsèque du magnétite et du maghémite et d'un composé intermédiaire.

Nous avons complété cette étude par la modélisation des cycles d'hystérésis des nanostructures à base d'oxyde de fer. En effet, l'approche se basant sur l'algorithme du cône permettant de calculer les cycles ce qui va nous permettre également d'extraire la valeur du champ coercitif

$H_c$  et l'aimantation de saturation  $M_s$  en fonction de la taille, de la forme et la rugosité de surface. Le regard critique vis-à-vis de nos premiers résultats de simulation nous a conduit à revoir ainsi tous les aspects méthodologiques nécessaires pour distinguer les effets liés à des phénomènes physiques de ceux liés à des approximations numériques. L'ensemble de cette réflexion a fait l'objectif de notre projet de thèse et de l'optimisation de l'approche méthodologique en comparaison avec les résultats trouvés expérimentalement.

Il est important de souligner que nous sommes conscients que les modèles utilisés ne prennent pas en compte la complexité du système réel des ferrites spinelles (effets de surface, l'inhomogénéité chimique, effet de l'interface...). Des travaux numériques sont encore en cours. Nous comptons à étudier le cas d'une assemblée de nanoparticules de type core@shell, creuses et des nanoparticules inhomogènes (cœurs de rayon différents et coquilles de géométrie et d'épaisseurs différentes). Nous allons nous intéresser aussi à l'étude des effets de surface sur les propriétés magnétiques de ces nanoparticules core@shell, qui seront parmi les perspectives de ce travail. Une autre piste sera de comparer les résultats obtenus par la méthode MC avec ceux obtenus selon une approche micromagnétique (milieux continus).

## Références

- [1]: Gaudisson, T., Ourry, L., Hammoud, H., Nowak, S., Menguy, N., Yaacoub, N., Grenèche, J. M., Mammeri, F. & Ammar, S., Exchange-biased oxide-based core-shell nanoparticles produced by seed-mediated growth in polyol. *J. Nanopart Res* 16, 2359 (2014).
- [2]: Doriguetto, A. C., Fernandes, N.G., Persiano, A. I. C., Nunes Filho, E., Grenèche, J. M. & Fabris, J. D., Characterization of a natural magnetite. *Phys Chem Miner.* 30, 249–255 (2003).
- [3]: Ourry, L., Mammeri, F., Toulemon, D., Gaudisson, T., Delamar, M. & Ammar, S., Tandem polyol process and ATRP to design new processable hybrid exchange-biased  $\text{CoFe}_3\text{xO}_4\text{@CoO@PMMA}$  nanoparticles. *RSC Adv.* 6, 49973–49979 (2016).
- [4]: Du Trémolet de la Lacheisserie, E. *Magnétisme I-Fondements* (2000).
- [5]: Jackson, M., Moskowitz, B. & Bowles, J. Interpretation of low temperature data: The magnetite Verwey transition (Part A). *IRM Q.* 20, 1–11 (2011).
- [6]: Néel, L. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism. *Ann. Phys* 3, 137–198 (1948).
- [7]: Torrie, B. H. Spin waves in magnetite at a temperature below the electronic ordering transition. *Solid State Commun.* 715–717 (1967).
- [8]: Kim, S. J., Lee, S. W., Yan, A. S. & Kim, C. S. Mössbauer studies of superexchange interactions and atomic migration in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *J. Magn. Magn. Mater.* 215–216, 210–212 (2000).
- [9]: Coey, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge, 2010).
- [10]: Kanamori, J. Theory of the Magnetic Properties of Ferrous and Cobaltous Oxides, II. *Prog. Theor. Phys.* 17, 197–222 (1957).
- [11]: W. Nolting et A. Ramakanth, *Quantum Theory of Magnetism*, Springer, (2009).
- [12]: J. Crangle, *Solid-State Magnetism*, Springer, (2012).
- [13]: M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer, (2008).
- [14]: D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, New Jersey, (1995).
- [15]: V. Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, (1965).
- [16]: W. Greiner, *Quantum Mechanics, an Introduction*, Springer, Berlin, (1994).
- [17]: H. Gotoh, Y. Takeda, H. Asano, J. Zhong, A. Rajanikanth et K. Hono, *Appl. Phys. Express* 2 (2009).
- [18]: E. C. Stoner, *Proc. R. Soc. Lond. A* 165-372 (1938).
- [19]: J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, (2010).
- [20]: R. Thompson, *Environmental magnetism*, Springer, (2012).
- [21]: D. D. Stancil, Springer, (1993).



- [22]: K. H. J. Buschow et F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003).
- [23]: K. E. Geckeler et H. Nishide, *Advanced nanomaterials*, John Wiley and Sons, (2009).
- [24]: D. Gubbins et E. H. Bervera, *Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism*, Springer, (2007).
- [25]: C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, (2005).
- [26]: J. Bigot, W. Hubner, T. Rasing et R. Chantrell, *Ultrafast Magnetism I*, Springer, (2015).
- [27]: A. Goldman, *Modern ferrite technology*, Springer, (2006).
- [28]: H.E. Landsberg, *Advances in geophysics*, Academic Press, (1965).
- [29]: L. Néel, *Ann. Phys.* 3-137 (1948).
- [30]: J. Strecka, *Physica A* 360-379 (2006).
- [31]: B. Giovannini, *Cours de physique du solide avancée III & IV Propriétés électroniques des métaux*, (2002).
- [32]: L. Kouwenhoven et L. Glazman, *Revival of the Kondo effect*, *Physics world*, (2001).
- [33]: A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, (1997).
- [34]: W. Brown, "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle", *Physical Review*, vol. 130, no. 5, pp. 1677–1686, Jun. (1963).
- [35]: L. Neel, "Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins", *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, vol. 228, no. 8, p. 664, (1949).
- [36]: E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I fondements*, éditeur, presses universitaires de Grenoble, ISBN : 2-7061-0831-2 (1999).
- [37]: L. Ajourdi, *Thèse, Université Paris Sud et la faculté des sciences Tunis* (2011).
- [38]: Jianhua Gao, Yitao Cui, Zheng Yang, *Materials science and Engineering B*, Volume 110, issue 2, 111 (2004).
- [39]: L. Néel, *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*, *Journal de Physique et Le Radium* 15 225–239 (1954).
- [40]: I. E.Kuzmann, A. Nath, V. Chechersky, S. Li, Y. Wei, X. Chen, J. Li, Z. Homonnay, M. Gal, V. K. Garg, Z. Klencsar and A. Vertes, *Hyperfine interactions*, 139/140, 631-639(2002).
- [41]: F. Charreteur, F. Jaouen, S. Ruggeri and J.P. Dodelet, *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 2925-2938.
- [42]: Fleet, M.E.: The structure of magnetite: symmetry of cubic spinels. *J. Solid State Chem.* 62, 75–82 (1986).
- [43]: Upadhyay, S., Parekh, K., Pandey, B.: Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 678, 478–485 (2016).

- [44]: K. Shirane. *Journal of Applied Physics* 35-954 (1964).
- [45]: L.G. Antoshina, A.N. Goryaga, A.I. Kokorev, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 516–519 (2003).
- [46]: M.A. Almessiere, Y. Slimani, S. Guner, M. Nawaz, A. Baykal, F. Alkhamis, A. Sadaqat, I. Ercan, Effect of Nb substitution on magneto-optical properties of  $\text{Co}_0.5\text{Mn}_0.5\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *J. Mol. Struct.*, 269–279 (2019).
- [47]: Can, M.M., Coskun, M., Firat, T.: A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma - \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and hematite ( $\alpha - \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) using ferromagnetic resonance. *J. Alloys Compd.* 542, 241–247 (2012).
- [48]: V. A. M. Brabers, progress in spinel ferrite research, Vol 8, Coll. Handbook of Magnetic.
- [49] : K. H. J. Buschow et F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [50]: V. Grolier, Thèse, Université Paris Sud (1994).
- [51]: Ö. Helgason, J. M. Grenèche, F.J. Berry, S.Morup and F. Mosselmans, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 10785(2001).
- [52]: E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, J. L. Dormann and J. M. Grenèche, *Hyper. Inter.* 112, 97 (1997).
- [53]: R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 359 (1999).
- [54]: Wong B. Y., Willard M., Laughlin D. E., *J. Magn. Magn. Mater.* 169-178 (1997).
- [55]: Du Trémolet de la Lacheisserie, E. *Magnétisme I-Fondements* (2000).
- [56]: Lakshmanan, M. The fascinating world of the Landau–Lifshitz–Gilbert equation: an overview. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 369, 1280–1300 (2011).
- [57]: C. Stefanita, *Magnetism Basics and Applications*, Springer, (2012).
- [58]: Stoner, E. C. & Wohlfarth, E. P. A Mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 240, 599–642 (1948).
- [59]: Tannous, C. & Gieraltowski, J. The Stoner-Wohlfarth model of *Eur. J. Phys.* 29,475-487 (2006).
- [60]: C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, éditeur, dunod, Paris, (1958).
- [61]: Du Trémolet de la Lacheisserie, E. *Magnétisme I-Fondements* (2000).
- [62]: Goodenough, J. B., Wold, A., Arnott, R. J. & Menyuk, N. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing  $\text{Mn}^{3+}$ . *Phys. Rev.* 124, 373–384 (1961).
- [63]: Lakshmanan, M. The fascinating world of the Landau–Lifshitz–Gilbert equation: an overview. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 369, 1280–1300 (2011).
- [64]: Gilbert, T. L. Classics in magnetics a phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Trans. Magn.* 40, 3443–3449 (2004).

- [65]: M. Ounacer, A. Essoumhi, M. Sajieddine, A. Razouk, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel, M. Sahlaoui, Structural and Magnetic Studies of Annealed Iron Oxide Nanoparticles, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2020).
- [66]: B. Rabil · A. Essoumhi, M. Sajieddine, J. M. Greneche, E. K. Hlil, A. Razouk1, M. A. Valente, Structural, magnetic and magnetocaloric study of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel, *Applied Physics A* 126:174 (2020).
- [67]: Can, M.M, Coskun M., Firat T, A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) using ferromagnetic resonance. *J. Alloys Compd.* 542, 241–247 (2012).
- [68]: Sun, Y., Ma, M., Zhang, Y., Gu, N.: Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 245, 15–19 (2004).
- [69]: Gilbert, T. L. Classics in magnetics a phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Trans. Magn.* 40, 3443–3449 (2004).
- [70]: Upadhyay, S., Parekh, K., Pandey, B.: Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 678, 478–485 (2016).
- [71]: Aslibeiki, B., Ehsani, M.H., Nasirzadeh, F., Mohammadi, M.A.: The effect of interparticle interactions on spin glass and hyperthermia properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Mater. Res. Express.* 4, 075051 (2017).
- [72]: J.M. Daniels, A. Rosencwaig, Mössbauer study of the Ni–Zn ferrite system. *Rev. Can. Phys.* 48(4), 381–396 (1970).
- [73]: H. Yang, X.C. Zhang, C.H. Huang, W.G. Yang, G.Z. Qiu, Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallites by mechanochemical reaction. *J. Phys. Chem. Solids* 65, 1329–1332 (2004).
- [74]: J.H. Liu, L. Wang, F.S. Li, Magnetic properties and Mössbauer studies of nanosized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. *J. Mater. Sci.* 40, 2573–2575 (2005).
- [75]: I.S. Lyubutin, C.R. Lin, S.S. Starchikov, A.O. Baskakov, N.E. Gervits, K.O. Funtov, Y.T. Tseng, W.J. Lee, K.Y. Shih, J.S. Lee, Structural, magnetic, and electronic properties of mixed spinel NiFe<sub>2-x</sub>CrxO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by chemical combustion. *Inorg. Chem.* 56, 12469–12475 (2017).
- [76]: MdS Hossain, S.M. Hoque, S.I. Liba, S. Choudhury, Effect of synthesis methods and a comparative study of structural and magnetic properties of zinc ferrite. *AIP Adv.* 7, 105321 (2017).
- [77]: M.K. Anupama, N. Srinatha, S. Matteppanavar, B. Angadi, B. Sahoo, B. Rudraswamy, Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. *Ceram. Int.* 44, 4946–4954 (2018).
- [78]: J. Curiale, M. Granada, H.E. Troiani, R.D. Sanchez, A.G. Leyva, P. Levy, K. Samwer, Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 95, 043106 (2009).
- [79]: J. Chappert, R.B. Frankel, Mössbauer study of ferromagnetic ordering in nickel ferrite and chromium-substituted nickel ferrite. *Phys. Rev. Lett.* 19, 570–572 (1967).

- [80]: T.M. Clark, B.J. Evans, Enhanced magnetization and cation distributions in nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a conversion electron Mossbauer spectroscopic investigation. *IEEE Trans. Mag.* 33, 3745 (1997).
- [81]: A.E. Berkowitz, R.H. Kodama, S.A. Makhlol, F.T. Parker, F.E. Spada, E.J. McNif Jr., S. Foner, Anomalous properties of magnetic nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 196–197, 591–594 (1999).
- [82]: J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin, A. Kostikas, Size-dependent magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fine particles synthesized by coprecipitation. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 54, 9288–9296 (1996).
- [83]: Brissonneau, P. Les domaines magnétiques. *Rev.Phys.Appl.* 9, 783–792. *Alloys. Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 240, 599–642 (1948).
- [84]: Thomas Villemin, Modélisation et intégration temporelle d'un problème thermique couplé par la méthode de Monte Carlo, hal-03245815 (2021).
- [85]: Geyer, C. J. Practical markov chain Monte Carlo. *Statistical science*, 473 (1992).
- [86]: Hukushima, K., Nemoto, K. Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(6), 1604 (1996).
- [87]: Green, P. J. Reversible jump Markov chain Monte Carlo computation and Bayesian model determination. *Biometrika*, 82(4)-711 (1995).
- [88]: Larget, B., Simon, D. L. Markov chain Monte Carlo algorithms for the Bayesian analysis of phylogenetic trees. *Molecular biology and evolution*, 16(6) 750 (1999).
- [89]: Glauber, R. J. Time-dependent statistics of the Ising model. *Journal of mathematical physics*, 4(2) 294, (1963).
- [90]: Lee, T. D., Yang, C. N. Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model. *Physical Review*, 87(3), 410 (1952).
- [91]: Kobe, S. Ernst Ising physicist and teacher. *Journal of statistical physics*, 88(3)-991 (1997).
- [92]: Pfeuty, P. The one-dimensional Ising model with a transverse field. *Annals of Physics*, 57(1)-79 (1970).
- [93]: Wolff, U. Comparison between cluster Monte Carlo algorithms in the Ising model. *Phys. Lett. B* 228, 379–382 (1989).
- [94]: Peczak, P., Ferrenberg, A. M. & Landau, D. P. High-accuracy Monte Carlo study of the three-dimensional classical Heisenberg ferromagnet. *Phys. Rev. B* 43, 6087–6093 (1991).
- [95]: Diaconis, P., Saloff-Coste, L. What do we know about the Metropolis algorithm, In *Proceedings of the twenty-seventh annual ACM symposium on Theory of computing*. ACM. 112 (1995).
- [96]: Amar, J. G., Sullivan, F. E., Mountain, R. D. Monte Carlo study of growth in the twodimensional spin-exchange kinetic Ising model. *Physical Review B*, 37(1)-196 (1988).
- [97]: W. Heisenberg « Zur theorie des ferromagnetismus », *Z. Physik* 49, p. 619. 3, 31(1928).

- [98]: Graham Kendall. Artificial Intelligence Methods. CS - Nottingham University.
- [99]: Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D. & Vecchi, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science* 220, 671–680 (1983).
- [100]: Ledue, D., Berche, P. E. & Patte, R. Magnetisation switching in a ferromagnetic Heisenberg nanoparticle with uniaxial anisotropy: a Monte Carlo investigation. *Physica B: Condensed Matter* 348, 410–419 (2004).
- [101]: Chubykalo, O., Nowak, U., Smirnov-Rueda, R., Wongsam, M. A., Chantrell, R. W. & Gonzalez J. M. Monte Carlo technique with a quantified time step: Application to the motion of magnetic moments. *Phys. Rev. B* 67, (2003).
- [102]: Cheng, X. Z., Jalil, M. B. A. & Lee, H. K. Time-quantified Monte Carlo algorithm for interacting spin array micromagnetic dynamics. *Phys. Rev. B* 73, (2006).
- [103]: Cheng, X. Z., Jalil, M. B. A., Lee, H. K. & Okabe, Y. Mapping the Monte Carlo scheme to langevin dynamics: A fokker-planck approach. *Phys. Rev. Lett.* 96, 1–4 (2006).
- [104]: Melenev, P. V., Raikher, Y. L., Rusakov, V. V. & Perzynski, R. Time quantification for Monte Carlo modeling of superparamagnetic relaxation. *Phys. Rev. B* 86, 1–8 (2012).
- [105]: Du, H. F. & Du, A. The hysteresis curves of nanoparticles obtained by Monte Carlo method based on the Stoner-Wohlfarth model. *J. Appl. Phys.* 99, 104306 (2006).
- [106]: Binder, K. & Heermann, D. W. Monte Carlo simulation in statistical physics. (Springer, 1978).
- [107]: Kachkachi, H. & Garanin, D. A. Magnetic free energy at elevated temperatures and hysteresis of magnetic particles. *Physica A* 291, 485–500 (2001).
- [108]: Dimian, M. & Kachkachi, H. Effect of surface anisotropy on the hysteretic properties of a magnetic particle. *J. Appl. Phys.* 91, 7625 (2002).
- [109]: Berger, L., Labaye, Y., Tamine, M. & Coey, J. M. D. Ferromagnetic nanoparticles with strong surface anisotropy: Spin structures and magnetization processes. *Phys. Rev. B* 77, 104431 (2008).
- [110]: Otero, J., Porto, M., Rivas, J. & Bunde, A. Monte Carlo simulation of hysteresis loops of single-domain particles with cubic anisotropy and their temperature dependence. *J. Magn. Mater.* 203, 268–270 (1999).
- [111]: Ito, N. & Kohring, G. Cluster vs single-spin algorithms--Which are more efficient? *Int. J. Mod. Phys. C* 5, 1–14 (1994).
- [112]: Swendsen, R. H. & Wang, J. S. Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations. *Phys. Rev. Lett.* 58, 86–88 (1987).
- [113]: Donya Ramimoghadam, Samira Bagheri, Sharifah Bee Abd Hamid, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 368, 207–229 (2014).
- [114]: R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59, 6321 (1999).
- [115]: B. H. Torrie. *Solid State Commun.* 5, 715(1957).

- [116]: Abdelati RAZOUK, Thèse : étude par simulation Monte Carlo des propriétés magnétiques des multicouches à base d'éléments de transition et de terres rares, Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal, USMS, (2010).
- [117]: Heisenberg, W. : Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. F. Phys.* 49, 619 (1928)
- [118]: Ledue D., Berche P.E., Patte R., *Physica B* 348, 410 (2004).
- [119]: Pianciola B.N., Lima E., Troiani H.E., Nagamine L.C.C.M., Cohen R., Zysler R.D. *J. Magn. Magn. Mater.* 377, 44 (2015).
- [120]: Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S., GonzalezCarreno T., Serna, C.J. *J. Phys. D Appl. Phys.* 36, R182 (2003).
- [121]: A. Razouk, M. Sahlaoui, S. Eddahri, E. Agouriane, M. Sajieddine. Monte Carlo Investigation of Magnetization in Small Ferromagnetic Heisenberg Nanoparticles. *J Supercond Nov Magn*, (2016).
- [122]: D. Şopu, J. Kotakoski et K. Albe, *Phys. Rev. B*, 83, 245416 (2011).
- [123]: S. Stankov, Y. Z. Yue, M. Miglierini, B. Sepiol, I. Sergueev, A. I. Chumakov, L. Hu, P. Svec et R. Rüffer, *Phys. Rev. Lett*, 100, 235503 (2008).
- [124]: K. Shirane. *Journal of Applied Physics* 35-954 (1964).
- [125]: L.G. Antoshina, A.N. Goryaga, A.I. Kokorev, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 516–519 (2003).
- [126]: R. W. Siegel, *Mater. Soc. Bull.* XV 10, 60 (1990).
- [127]: X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys. Rev. B*, 35 9085 (1987).
- [128]: R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*. Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico (1993).
- [129]: T. Tsushima, T. Teranishi, and K. Ohta, *Handbook on magnetic substances* edited by S. Chikazumi et al, Asakura Publishing Tokyo (1975).
- [130]: J. Kong, J.R. Liu, F.L. Wang, L.Q. Luan, M. Itoh, K. Machida, *Appl. Phys. A* 105, 351 (2011).
- [131]: M. Uhl, B. Siberchicot, *J. Phys. Condens. Matter* 7, 4227 (1995).
- [132]: L. Néel, *Ann. Phys. (Paris)* 12 (3) 137 (1948).
- [133]: D. J. Huang, C. F. Chang, H.T. Jeng, G. Y. GAO, H.J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 93 077204 (2004)
- [134]: G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales, *J. Appl. Phys.* 94, 3520 (2003).
- [135]: J. Salafranca, J. Gazquez, N. Pérez, A. Labarta, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, X. Batlle, M. Varela, *Nano Lett.* 12, 2499 (2012).
- [136]: J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo, J. Mejía-López, *J. Appl. Phys.* 103, 113906 (2008).
- [137]: J. Salafranca, J. Gazquez, N. Pérez, A. Labarta, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, X. Batlle, M. Varela, *Nano Lett.* 12, 2499 (2012).

- [138]: C. R. A. Catlow and B. E. F. Fender, *J. Phys C: Solid State Phys.* 8 3267(1975).
- [139]: J.R. Harrison, A. Purnis, *Am. Miner.* 81, 375 (1996).
- [140]: R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59, 6321 (1999).
- [141]: J. Fock, L.K. Bogart, D. González-Alonso, J.I. Espeso, M.F.Hansen, M. Varón, C. Frandsen, Q.A. Pankhurst, *J. Phys. D Appl. Phys.* 50, 265005 (2017).
- [142]: M. Herlitschke, S. Disch, I. Sergueev, K. Schlage, E. Wetterskog, L. Bergström, R.P. Hermann, *J. Phys. Conf. Ser.* 711, 012002 (2016).
- [143]: Can, M.M., Coskun, M., Firat, T.: A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) using ferromagnetic resonance. *J. Alloys Compd.* 542, 241–247 (2012).
- [144]: Serena, P. A., Garcia, N. & Levanyuk, A. Monte Carlo calculations on the twodimensional anisotropic Heisenberg model. *Phys. Rev. B* 47, 5027–5036 (1993).
- [145]: G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.*
- [146]: R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59, 6321 (1999).
- [147]: H. Kachkachi and M. Dimian, *Phys. Rev. B* 66, 174419 (2002).
- [148]: Nowak, U., Chantrell, R. W. & Kennedy, E. C. Monte Carlo simulation with time step quantification in terms of Langevin Dynamics. *Phys. Rev. Lett* 84, 163 (2000).
- [149]: El-Hilo M., de Witte A. M., O’Grady, K. & Chantrell, R. W. The sweep rate dependence of coercivity in recording media. *J. Magn. Magn. Mater.* 117, 307–310 (1992).
- [150]: G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* (2003).
- [151] : V. Blanco-Gutierrez, J. A. Gallastegui, P. Bonville, M. J. Torralvo-Fernández and R. Saez-Puche. *J.*
- [152]: I. Bashar, I.M. Obaidat, B.A. Albiss, And Y. Haik, Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013).
- [153]: Ledue, D., Berche, P. E. & Patte, R. Monte Carlo study of the thermally activated magnetisation reversal in a single nanoparticle. *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276, 683– 684 (2004).
- [154]: W. Brown, “Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle,” *Physical Review*, vol. 130, no. 5, pp. 1677–1686, Jun. (1963).
- [155]: L. Neel, “Influence des fluctuations thermiques sur l’aimantation de grains ferromagnétiques très fins,” *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’académie des sciences*, vol. 228, no. 8, p. 664, (1949).
- [156]: Suess, D., Breth, L., Lee, J., Fuger, M., Vogler, C., Bruckner, F., Bergmair, B., Huber, T., Fidler, J. & Schrefl, T. Calculation of coercivity of magnetic nanostructures at finite temperatures. *Phys. Rev. B* 84, 1–6 (2011).

- [157]: Chantrell, R. W., Coverdale, G. N. & O'Grady, K. Time dependence and rate dependence of the coercivity of particulate recording media. *J. Phys. D Appl.Phys.* 21, 1469–1471 (1988).
- [158]: B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* 80, 181 (1998).
- [159]: O. Iglesias and A. Labarta, *Physica B* 343, 286 (2004).
- [160]: O. Iglesias and A. Labarta, *J. Magn. Magn. Mater.* 290–291, 738 (2005).
- [161]: D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, and A. E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* 145, 343 (1995).
- [162]: R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., and S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* 77, 394 (1996).
- [163]: E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.*, 75 3874 (1995).
- [164]: H. J. Flecht, *Nanostructured. Materials*, 6, 33 (1995).
- [165]: Papri Dasguptaa, Yatramohan Jana, Debjani Ghosh, *Solid State Commun.* 139 424–429 (2006).
- [166]: A. Yaouanca, P. Dalmas de Reotiera, P. Bonvilleb, J.A. Hodges, P.C.M. Gubbens, C.T.
- [167]: S.eddahri and all, *Applied Physics A*, 125:694 (2019).
- [168]: Sun-Sik Shin, Dong-Won Kim, & Yang-Kook Sun, *Bull. Korean Chem. Soc.* vol. 23, No. 5 (2002).
- [169]: S.Klemme & J.C.V.Miltzburg, *Phys. Cem Minerals.* 29, 663-667 (2002).
- [170]: V. N. Antonov, V. P. Antropov & B. N. Harmon, *American Phys Society.* 0163-1829 (1999).
- [171]: A. S. Wills, N. P.Raju, C.Morin & J. E.Greedan, *Chem. Mater.* 11, 1963-1941 (1999).
- [172] : J. K. Srivastava et al. *Phys. Lett. A* 121, 322 (1987).
- [173]: P. Barahonaa & O. Penaa, *Physica B* 384, 74–77(2006).
- [174]: G.M. Kalvius, O. Hartmann, D.R. Noakes, F.E. Wagner, R. Wappling, U. Zimmermann, Ch. Baines, A. Krimmel, V. Tsurkan & A. Loidl, *Physica B* 592–593–(2006).
- [175]: V. Eyert, K.H. Hock, S. Horn, A. Loid & P. S. Riseborough, *Euro. Phys. Lett.*46 762-767 (1999).
- [176]: A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D.V. Sheptyakov & P. Fischer, *Physica B* 350 e297–e299 (2004).
- [177]: H. Bakrima, K. Bouslykhane, M. Hamedoun, A. Hourmatallah & N. Benzakour, *J. M.M. M.* 327–334 (2005).
- [178]: D. J. Dunlop & O. Ozdemir, *Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers*, vol. 3. (1997).



- [179]: G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* 94, 3520 (2003).
- [180]: R. H. Kodama and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* 59, 6321 (1999).
- [181]: Upadhyay S., Parekh K., Pandey B., Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 678, 478–485 (2016).
- [182]: Jacob J., AbdulKhadar M., VSM and Mössbauer study of nanostructured hematite. *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 614–621 (2010).
- [183]: Ericsson, T., Krishnamurthy, A., Srivastava, B.K.:Morin-transition in Ti-substituted hematite: a Mössbauer study. *J. Phys. Scripta.* 33, 88–90 (1986).
- [184]: Özdemir Ö. Dunlop and D.J., Morin transition in hematite: size dependence and thermal hysteresis. *Geochem Geophys Geosyst.* 9, 1–12 (2000).
-

## Résumé

Dans notre projet de thèse, nous nous intéressons essentiellement à la simulation des propriétés magnétiques des nanoparticules. Notre étude est basée sur un modèle énergétique qui tient compte des interactions d'échange et d'anisotropie magnétique. La technique de simulation utilisée repose sur la méthode Monte Carlo basée sur le modèle de spins classique d'Heisenberg. Nous étudions l'influence de la géométrie, la taille des grains nanométriques, la rugosité de surface et les impuretés sur la température de curie, l'aimantation, la susceptibilité et sur les cycles d'hystérésis de ces nano systèmes. Par ailleurs, nous discutons l'effet des interactions de couplage d'échange et nous déterminons ces grandeurs thermodynamiques, dans un premier temps pour un nano système de structure cubique simple à base du Fer ayant une géométrie cubique ou sphérique. Les résultats montrent que Les nanoparticules ont des propriétés physiques prometteuses dans la nanotechnologie par rapport aux matériaux massifs ce qui nous a amené par la suite à focaliser notre recherche scientifique sur une catégorie très intéressante dans le domaine des nanomatériaux qui sont les ferrites spinelles et étudier leurs propriétés magnétiques en fonction de la distribution des cations trivalents dans les sites tétraédriques et octaédriques dans les trois structures directe, inverse et mixte. Après la validation de notre modèle de simulation sur ces ferrites spinelles telle que la magnétite ; les propriétés magnétiques des nanoparticules sont traitées en fonction de leurs tailles, leurs constantes de couplages magnétiques et leur anisotropie de volume et de surface. Nous remarquons de différents changements dans leur comportement magnétique. La surface rugueuse de la magnétite fait partie aussi de notre étude, en effet l'existence des sites lacunaire dans la surface entraîne une perturbation des propriétés magnétiques locales à cause des effets de surface où les atomes présentent une faible coordination et les interactions antiferromagnétiques sont absentes pour certains sites. La présence de l'effet de surface dans notre système de spinelle est mise en évidence aussi par la simulation des cycles d'hystérésis qui apportera des éclairages substantiels sur la compréhension des propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique des nanoparticules.

---

**Mots-clefs :** Simulation Monte Carlo, Modèle d'Heisenberg, Nanoparticules Magnétiques, Ferrites Spinelles, Cycles d'Hystérésis.

## Abstract

This thesis project is basically interested in the simulation of the magnetic properties of nanoparticles; that is to say, it puts a focus on an energy model that takes into account the exchange of interactions and magnetic anisotropy. The simulation technique used is established on the Monte Carlo method based on the classical Heisenberg spin model.

Firstly, it sheds light on the influence of the geometry, the size of the nanometric grains, the surface roughness and the impurities on the Curie temperature, the magnetization, the susceptibility and on the hysteresis loops of these magnetic nano systems. In addition, it discusses the effect of exchange coupling interactions and determines these thermodynamic quantities, initially for a nano system of simple cubic structure established on Iron having a cubic or spherical geometry.

The results demonstrate that nanoparticles have promising physical properties in nanotechnology compared to bulk materials, which subsequently led to centralize the scientific research on a very interesting category in the field of nanomaterials, which are spinel ferrites and to study their magnetic properties as a function of the distribution of trivalent cations in tetrahedral and octahedral sites in the three forward, reverse and mixed structures.

After the validation of the simulation model on these spinel ferrites such as magnetite; the magnetic properties of nanoparticles are treated according to their sizes, their magnetic coupling constants and their volume and surface anisotropy. There has been noticed few different changes in their magnetic behavior.

The roughness surface of magnetite is also part of the study, indeed the existence of lacunar sites in the surface leads to a disturbance of the local magnetic properties because of the surface effects, where the atoms present a weak coordination and the antiferromagnetic interactions are absent for some sites.

The presence of the surface influence in our spinel system is also highlighted by the numerical simulation of hysteresis loops which will bring substantial insights into the understanding of the magnetic properties at the nanometric scale of magnetic nanoparticles.

.....  
**Keywords:** Monte Carlo Simulation, Heisenberg Model, Magnetic Nanoparticles, Spinel Ferrites, Hysteresis loops.