

## **Dédicace**

À MES parents, pour les sacrifices qu'ils ont consenti pour moi tout au long de ma vie et de m'avoir encouragé et soutenu tout au long de mon parcours d'études, et de leur grand amour qui me comble. Que Dieu tout puissant de vous protéger et vous prêter tout les deux une bonne santé et longue vie afin que je puisse à mon tour vous combler...

À Mes frères et ma sœur qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire du Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LMCScI), de la Faculté des Sciences de l'université Mohammed V-Rabat sous la direction de Monsieur Abdallah EL KENZ, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat de l'université Mohammed V-Rabat.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Abdallah EL KENZ**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat de l'université Mohammed V-Rabat : qui a dirigé mes travaux de recherche et qui n'hésitait pas à présenter ses conseils et orientations qui témoignent de sa compétence et sa rigueur scientifiques.

Je tiens à exprimer mes remerciements aussi à mon co-directeur de thèse Madame **Halima ZAARI** Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat de l'université Mohammed V-Rabat pour son encadrement, sa présence et sa disponibilité et sa suivie et sa serviabilité et le grand intérêt qu'elle a accordé à mes productions.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Hamid Ez-Zahraouy**, Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que président et rapporteur de cette thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur **Abdelmajid AINANE** Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Meknès de l'université Moulay Ismail d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur de cette thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Monsieur **Abdeljalil RACHADI** Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat de l'université Mohammed V-Rabat pour son aide apporté au cours de ce travail, et ses précieux conseils qui m'ont éclairé la vision, et aussi d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur **Mohammed LOULIDI** Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Abdelilah Benyoussef** Professeur d'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences Rabat de l'université Mohammed V-Rabat. Je le remercie pour ses conseils, ses remarques, sa disponibilité dans le but de

l'amélioration et la valorisation et la qualité du travail, et aussi d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur de cette thèse.

## Résumé

Le présent travail de thèse porte sur l'étude des matériaux multiferroïques en particulier la famille des orthorhombiques  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Y}$ ) par deux approches théoriques différentes qui sont : L'approche des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant le code wien2k, et la simulation Monte Carlo. Nous avons exploité différentes propriétés physiques telles que les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, électriques, et magnéto-caloriques.

Les résultats obtenus ont montré des comportements d'un semi-conducteur et un caractère antiferromagnétique, ils confirment aussi les résultats expérimentaux et théoriques déjà établie pour ces matériaux. Nous avons proposé des modèles physiques afin de mieux comprendre les comportements de ces composés. Les propriétés magnéto-caloriques ont été aussi évaluées numériquement de ces deux systèmes, ils sont en bonne concordance avec les prédictions expérimentales.

**Mots clés :** matériaux multiferroïques, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), wien2k, simulation Monte Carlo, les propriétés magnéto-caloriques.

## **Abstract**

The present thesis consists of the studies of multiferroic materials, the orthorhombic family of  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Y}$ ) by two different theoretical approaches, 1st method using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) using wien2k code and the second one is Monte Carlo simulation. We have investigated different thermodynamic properties such as structural, electronic, magnetic, electrical, and magnetocaloric properties.

The results obtained from the electronic and structural properties show semiconductor behaviors on the one hand, and on the other hand the evaluation of the magnetic properties reveals the existence of the antiferromagnetic character confirming the experimental and theoretical results investigated previously for these materials. We have proposed physical models to better understand the behavior of these compounds. The magnetocaloric properties have also been numerically evaluated of these two systems showing good agreement with the experimental predictions.

**Keywords :** multiferroic materials, density functional theory (DFT), Wien2k, Monte Carlo simulation, magnetocaloric properties.

# Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements .....	ii
Résumé.....	iv
Abstract.....	v
Introduction générale .....	1
Chapitre 1 : Généralité.....	4
I. Matériaux multiferroïques .....	5
1. Ordres ferroïques .....	5
2. Le Magnétisme colinéaire.....	6
3. Le moment magnétique .....	6
4. Les différentes formes de magnétisme .....	7
II. Les Différents interactions magnétiques .....	9
1. Interaction d'échange.....	9
2. Interaction entre ions magnétiques .....	11
2. Magnétisme non colinéaire .....	15
III. Système magnétiques frustrés .....	16
1. Les origines de la frustration.....	17
IV. Ferroélectricité .....	20
1. Les types des matériaux Ferroélectriques .....	20
2. Mécanisme à l'origine de la ferroélectricité Pour les multiferroïques type II.....	21
3. Couplage magnétoélectrique et interaction de Dzyaloskinskii-Moriya inverse.....	21
V. Les matériaux multiferroïques à base de manganèse .....	22
VI. Effet magnétocalorique.....	23
1. Principe de fonctionnement.....	23
2. Approche thermodynamique .....	25
3. L'effet magnétocalorique et la transition magnétique .....	28
4. L'effet magnétocalorique et la production du froid.....	29
VII. Effet Magnétoélectrique .....	31
1. Historique.....	31
2. Principe .....	31
3. Concept dynamique .....	31
4. Coexistence du couplage magnétique et électrique .....	33
VIII. Conclusion .....	34
Chapitre 2 : Méthode de simulation ab initio et Monte Carlo .....	35

I.	Approche ab initio.....	36
1.	Introduction.....	36
2.	Equation de Schrödinger.....	36
3.	L'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).....	37
4.	L'approximation de Hartree (Approximation des électrons libres).....	37
5.	L'approximation de Hartree-Fock.....	38
II.	La théorie de la fonctionnelle densité : DFT.....	39
1.	Principe La théorie de la fonctionnelle densité.....	39
2.	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964-1965).....	39
3.	Les équations de Kohn et Sham.....	40
4.	Résolution des équations de Kohn-Sham.....	42
5.	La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	43
6.	La méthode FP-LAPW.....	45
7.	La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes).....	46
III.	Méthode Monte Carlo.....	47
1.	Introduction.....	47
1.	Principe.....	48
2.	Concepts de la simulation Monte Carlo.....	48
4.	Algorithme de Metropolis pour un modèle d'Ising.....	51
5.	Implémentation.....	52
6.	Conclusion.....	53
	Chapitre 3 : Généralités sur les composés $TbMnO_3$ et $YMnO_3$ .....	55
I.	Introduction.....	56
II.	Présentation du composé $TbMnO_3$ et état d'art.....	56
1.	Structure.....	56
2.	Propriétés Magnétiques.....	57
3.	Ferroélectricité impropre et couplage magnéto-électrique.....	59
4.	Propriétés magnétocaloriques.....	60
III.	Présentation du composé $YMnO_3$ et état d'art.....	61
1.	Structure.....	61
1.	Propriétés magnétiques.....	62
4.	Propriétés Ferroélectriques.....	63
7.	Propriétés Magnétocaloriques.....	64
	Conclusion.....	65
	Chapitre 4 : Étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de $TbMnO_3$ et $YMnO_3$ .....	66
I.	Introduction.....	67

II.	Etude de composé TbMnO <sub>3</sub> .....	67
1.	Structure cristalline du TbMnO <sub>3</sub> .....	67
2.	Propriétés électroniques de TbMnO <sub>3</sub> .....	68
3.	Densité d'états électronique .....	70
4.	Propriétés magnétiques du TbMnO <sub>3</sub> .....	72
5.	Le modèle d'Ising pour TbMnO <sub>3</sub> .....	73
6.	Simulation Monte Carlo pour TbMnO <sub>3</sub> .....	76
7.	Propriétés Magnétocaloriques pour TbMnO <sub>3</sub> .....	79
8.	Conclusion .....	82
III.	Étude du composé YMnO <sub>3</sub> .....	83
1.	Structure cristalline du YMnO <sub>3</sub> .....	83
2.	Densité d'états du YMnO <sub>3</sub> .....	84
3.	Propriétés électriques .....	86
4.	Propriétés magnétiques du YMnO <sub>3</sub> .....	87
5.	Simulation Monte Carlo.....	89
6.	Propriétés Magnétocaloriques pour YMnO <sub>3</sub> .....	92
7.	Conclusion .....	94
	Conclusion générale.....	95
	Références .....	97

# Introduction générale

Aujourd'hui, un grand nombre de recherche se dirige vers la minimisation de la taille des systèmes technologiques qui pourrait profiter des matériaux multiferroïques dans la réalisation des systèmes miniaturisés de haute performance. Au lieu d'utiliser deux matériaux, l'un ferroélectrique et l'autre ferromagnétique il serait possible d'utiliser un seul système multifonctionnel.

Depuis les années 2000 la recherche de ces types des matériaux n'a pas cessée. Ces matériaux multiferroïques sont des matériaux promoteurs pour des applications basées sur la possibilité de contrôler l'état magnétique d'un système par un champ électrique, ces composés sont des excellents candidats pour des futurs mémoires de stockage de l'information, l'avantage exceptionnel de ce type de mémoire est le contrôle des données stocké magnétiquement grâce à un champ électrique. L'efficacité de ce contrôle électrique dépend fortement du degré du couplage entre le magnétisme et la ferroélectricité, qui est à son tour énormément lié aux mécanismes qui engendrent la propriété du multiferroïque, ce qui apparaît intéressant à comprendre l'origine de ce couplage et les mécanismes mis en jeu derrière expérimentalement et théoriquement.

Dans ce travail nous focalisons essentiellement sur les matériaux de type pérovskite  $\text{RMnO}_3$  avec ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Y}$ ) qui adoptent des structures orthorhombiques, ces composés présentent des comportements semi-conducteurs d'une part, d'autre part des transitions magnétiques complexes à basses températures. Pour le Manganite de Terbium,  $\text{TbMnO}_3$  les ions de manganèse transitent d'une phase paramagnétique à une structure magnétique sinusoïdale incommensurable à 42 K, puis vers une structure non colinéaire à 27 K qui résulte l'apparition d'une polarisation électrique  $P$  le long de l'axe  $c$ . Finalement à 7 K il s'ajoute l'ordonnement magnétique des atomes de terre rare de Tb. L'existence de deux atomes magnétiques qui sont de fortes interactions magnétiques rend la description magnétique de ce matériau plus difficile et compliqué. De la même manière pour le Manganite de Yttrium,  $\text{YMnO}_3$ , les atomes de manganèse passant d'une structure sinusoïdale qui est incommensurable à 42K puis une structure plus complexe à 30 K, cette dernière provoque l'apparition d'une polarisation électrique dans le plan  $(\mathbf{ab})$ , le fait que  $\text{YMnO}_3$  contient de Yttrium qui présente un caractère

non magnétique facilite la description des interactions magnétiques contrairement au  $\text{TbMnO}_3$ .

Dans les deux matériaux l'ordre de cette polarisation ferroélectrique est inférieur à  $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Cependant, l'origine du caractère ferroélectrique dans  $\text{RMnO}_3$  n'est pas encore comprise. Elle est attribuée dans plupart des travaux scientifiques au mécanisme microscopique de l'effet inverse de Dzylonshinskii-Morya (DM). Ces matériaux en plus de leurs comportements magnétoélectriques possèdent des propriétés magnétocaloriques remarquables à basse température, une variation de l'entropie magnétique :

$\Delta S = -18.0 \text{ J/Kg.K}$  autour de la température de transition de Tb (7 K) pour le composé  $\text{TbMnO}_3$ . Néanmoins pour  $\text{YMnO}_3$  cet effet est observé autour de la température de transition du Mn (42 K). La diversité des propriétés de ces matériaux les rende des matériaux attractifs pour les recherches scientifiques.

La bonne compréhension du mécanisme des interactions magnétiques entre R-Mn et Mn-Mn

Pour les deux composés, aussi bien comment on peut évaluer les propriétés magnétocaloriques et magnétoélectriques, seront les objectifs de cette thèse. Notre étude sera basé sur les méthodes quantiques : ab initio et monte Carlo pour évaluer les propriétés magnétiques en fonction de la température, et examiner les différentes transitions magnétiques.

En se basant sur ces deux approches théoriques nous allons traiter plusieurs questions à savoir :

- Les interactions magnétiques entre un atome de transition et un atome de terre rares sont mal décrites théoriquement, en particulier l'orientation des spins sont colinéaires ou non ?
- L'interaction spin orbite peut assurer la forte interaction ?
- Quel model peut illustrer les phénomènes existants dans ces types de matériaux ?

La DFT peut répondre à ces questions, les détails de cette théorie sont donnés dans le chapitre 2, les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 4 pour les deux matériaux.

Nous avons appliqué les différentes approximations pour décrire les types d'interactions magnétiques, aussi bien pour le couplage spin orbite et la correction GGA+U.

En résumé cette thèse comprend 4 chapitres :

- Chapitre 1 traite les différents aspects physiques du magnétisme et du multiferroïcité.
- Chapitre 2, nous détaillons plus la théorie de la fonctionnelle densité et la simulation numérique Monte Carlo.
- Chapitre 3 : on va traiter le choix des matériaux  $TbMnO_3$  et  $YMnO_3$ , les différents résultats expérimentaux faite sur ces deux composés.
- Le chapitre 4 : sera dédiée aux différents résultats trouvés par la DFT, les modèles physiques employés pour décrire les différentes interactions magnétiques : Modèle d'Ising et d'Heisenberg puis à la simulation Monte Carlo, une discussion et une comparaison de ces résultats avec les travaux expérimentaux.
- Et finalement une conclusion générale et perspective sera présentée pour clôturer ce travail.

# **Chapitre 1 : Généralité**

# I. Matériaux multiferroïques

## 1. Ordres ferroïques

Les matériaux multiferroïques désignent une famille des matériaux qui ont au moins deux ordres ferroïques au sein d'une seule et même phase. Ces ordres ferroïques sont les suivants : ferromagnétisme, ferroélectricité et ferroélasticité, le préfixe Ferro fait historiquement référence au fer qui possède une aimantation spontanée  $M$  qui peut être contrôlée (peut aussi être renversée) par l'application d'un champ magnétique de la même manière pour la polarisation électrique  $P$  d'un matériau ferroélectrique qui peut être contrôlée par un champ électrique, ainsi de même que la déformation  $e_{ij}$  d'un matériau ferroélastique peut être contrôlée par l'application d'une contrainte mécanique [1]. Les classes des multiferroïques ont été élargies aux matériaux présentant des propriétés antihéroïques telles que : antiferromagnétisme, anti ferroélectricité.

Ces ordres peuvent être couplés entre eux, comme il est représenté dans la Figure 1.1 : un exemple de couplage magnétoélectrique, un champ électrique peut être utilisé pour induire une aimantation magnétique et inversement, un champ magnétique peut induire une polarisation électrique [2]. Un couplage piézoélectrique, couplage entre les ordres ferroélectriques et Ferro élastiques est aussi possible, l'application d'une contrainte peut être alors contrôlée par la polarisation électrique d'un matériau et vice versa. Le couplage magnétostrictif, quant à lui c'est une déformation qui peut générer une aimantation magnétique le contraire est aussi possible.

Etant donné que les composés objet d'étude de cette thèse sont des composés qui présentent des couplages entre les ordres magnétiques et électriques, on va établir les différents aspects des mécanismes magnétiques et électriques.

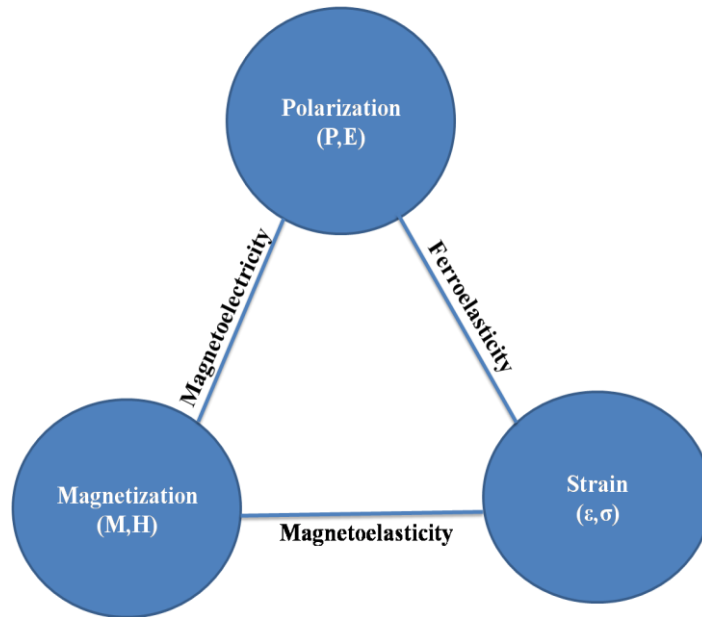


Figure1.1 : Les ordres ferroïques et couplages multiferroïques

## 2. Le Magnétisme colinéaire

L'apparition de l'ordre magnétique est basée principalement sur la présence des moments magnétiques ainsi leurs interactions, à température ambiante l'ordre magnétique provient des matériaux essentiellement constitués des éléments de la couche f et d partiellement remplie. Les éléments de la couche f incluent les terres rares (Tb, Gd, Dy...) et les actinides (Ac, Th, Pa) par contre pour les éléments de la couche d comprennent des métaux de transition (Mn, Fe, Co). Pour cela, dans cette partie, nous allons aborder quelques notions de magnétisme et quelques définitions sur les différents types d'interactions magnétiques.

## 3. Le moment magnétique

Le moment magnétique résulte de la combinaison de deux contributions la première provient de l'état quantique du spin et la deuxième du dipôle magnétique décrit dans la physique classique. Chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital  $L$  et le moment cinétique de spin  $S$  auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques. Théoriquement le moment magnétique d'un atome se calcul par la relation :

$$\mu_{\text{atome}} = g_J \times \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (1.1)$$

Où  $g_J$  est le facteur de Landé,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $J$  présente le moment total.

#### **4. Les différentes formes de magnétisme**

Les matériaux solides en général se divisent en deux grandes classes du point de vue magnétique :

-Les matériaux magnétiques non ordonnés : correspond au magnétisme non coopératif une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques.

-Les matériaux magnétiques ordonnés : correspondent au magnétisme coopératif. Il existe trois principaux cas d'arrangement des moments magnétiques : ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

- **Diamagnétisme**

Dans un matériau soumis à un champ magnétique extérieur, tous les moments magnétiques s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique ce qui crée une très faible aimantation dans une direction qui s'oppose à celle du champ appliqué. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît.

- **Paramagnétisme**

Les matériaux paramagnétiques adoptent un comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens du champ et disparaît dans le cas inverse.

- **Ferromagnétisme**

Dans les substances ferromagnétiques les moments magnétiques sont alignés parallèlement dans le réseau cristallin. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie (Figure 1.2). Un matériau ferromagnétique possède une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur.

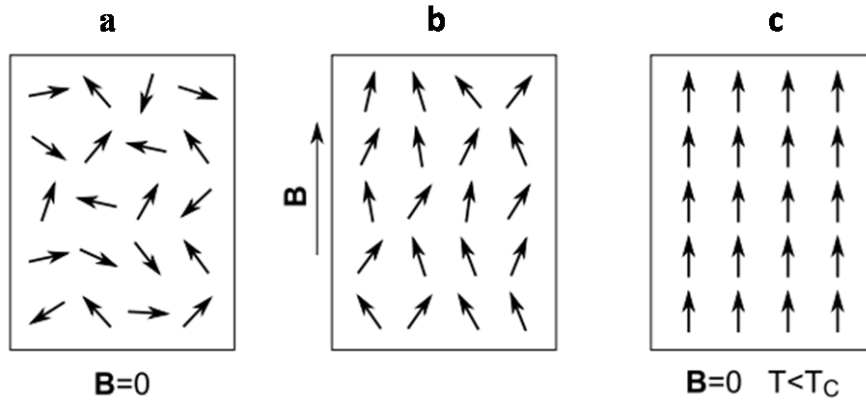


Figure 1.2 : Les différents ordres magnétiques présents dans un milieu : (a) un milieu paramagnétique en champ nul, où les moments magnétiques sont complètement désordonnés résultant à une aimantation macroscopique nulle. (b) application d'un champ magnétique, les spins s'orientent suivant la direction du champ induisant une aimantation [3] dans le milieu. (c) Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, même en champ nul s'orientent parallèlement les uns aux autres lorsque la température inférieure à la température  $T_c$ .

- **Antiferromagnétisme**

Les substances antiferromagnétiques sont caractérisées par un alignement antiparallèle des moments magnétiques dans deux sous-réseaux cristallins, dont les aimantations se compensent. La température d'ordre en dessous duquel l'ordre magnétique s'établit s'appelle température de Néel, au-dessus de cette température elle apparaît la phase désordonnée appelée phase paramagnétique.

Il existe plusieurs types d'ordre antiferromagnétique parmi lesquelles on peut citer : le ferromagnétisme du type A correspond à un couplage ferromagnétique dans le plan et un couplage antiferromagnétique entre plan par contre l'antiferromagnétisme du type C correspond à un couplage antiferromagnétique dans le plan.

Le type G qui correspond à un couplage antiferromagnétique dans le plan et entre plan, les autres types d'ordre antiferromagnétique (type E, D, F) correspondent à des mélanges des ordres précédents du type A, C, G. Selon la référence [4] il existe six types d'ordre antiferromagnétiques (voir la Figure 1.3).

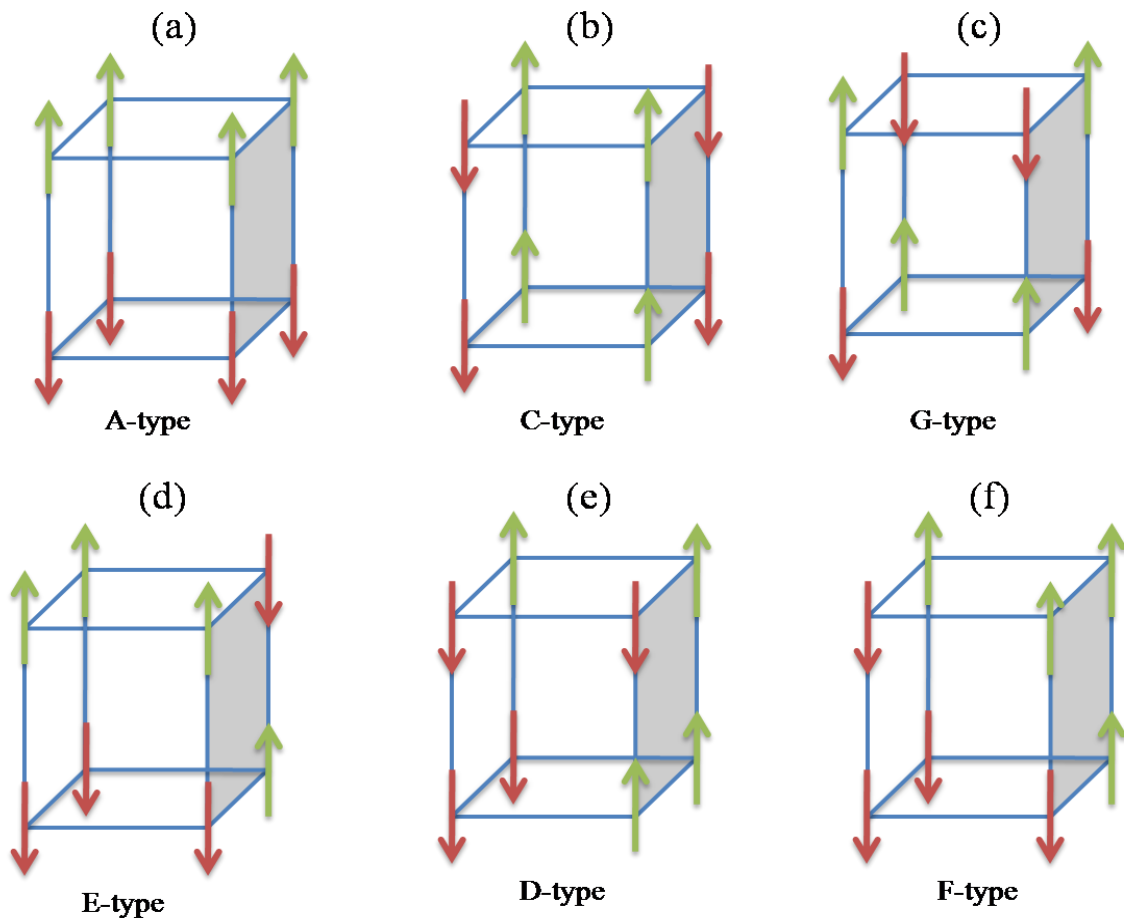


Figure 1.3 : les six types d'ordre antiferromagnétique existent dans les pérovskites

- **Ferrimagnétisme**

Les matériaux ferrimagnétiques sont des composés possédant un arrangement antiparallèle des moments magnétiques des deux sous-réseaux qui ne se compensent pas exactement, on parle aussi d'une température d'ordre en dessous de laquelle apparaît un ordre magnétique température de Néel.

## II. Les Différents interactions magnétiques

### 1. Interaction d'échange

Pour modéliser les différentes interactions d'échange entre les atomes magnétiques, on a besoin d'établir un modèle physique qui nous permet d'extraire des résultats physiques importants. Dans cette partie nous allons discuter les principaux modèles physiques à savoir :

- **Modèle d'Ising**

Le modèle d'Ising, (au nom du physicien Ernst Ising) est un modèle mathématique qui permet de caractériser l'interaction d'échange entre les atomes magnétiques. Considérons un réseau constitué de N atomes magnétiques, on associe pour chaque atome un moment magnétique. Tous les moments magnétiques sont orientés suivant le même axe spatial (ici l'axe z) et ne peuvent prendre que deux directions « up » et « down ».

L'Hamiltonien de ce modèle s'écrit :

$$H_{\text{ising}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J S_i^z S_j^z - h \sum_i S_i^z \quad (1.2)$$

Où  $\langle i,j \rangle$  désigne une somme sur les sites qui sont les plus proches voisins,  $S_i^z$  représente le spin au site i suivant l'axe z et J est l'interaction d'échange, h est le champ magnétique. Les signes (-) dans l'équation sont classiques. Ils dictent simplement le choix du signe pour le paramètre d'interaction J et le champ externe h. On parle d'une interaction d'échange J ferromagnétique si  $J > 0$  et une interaction antiferromagnétique dans le cas  $J < 0$ .

- **Modèle Heisenberg**

Le modèle Heisenberg au contraire du modèle d'Ising qui permet de décrire des réseaux dans lesquels les moments magnétiques sont orientés juste suivant un seul axe, le modèle d'Heisenberg nous permet d'étudier les moments magnétiques qui peuvent tourner dans l'espace caractérisés par 3 composantes (x, y, z). L'Hamiltonien d'Heisenberg s'écrit sous la forme :

$$H_{\text{Heisenberg}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J ( S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z ) - h \sum_i ( S_i^x + S_i^y + S_i^z ) \quad (1.3)$$

$S_i^x, S_i^y, S_i^z$  représente le spin au site i suivant l'axe x,y,z et J est l'interaction d'échange, h est le champ magnétique, l'indice  $\langle i,j \rangle$  la somme sur les premiers proches voisins.

Un cas particulier lorsque la composante z est nul, on parle du modèle XY modèle ou modèle planaire qui décrit un système bidimensionnel (l'équation 1.4).

$$H_{\text{XY}} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J ( S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y ) - h \sum_i ( S_i^x + S_i^y ) \quad (1.4)$$

Tous ces modèles nous permettent de calculer certaines grandeurs physiques en faisant des simulations.

## 2. Interaction entre ions magnétiques

- **Interaction de super-échange**

Le super-échange est une interaction indirecte qui se produit entre les impuretés magnétiques, comme le cas des oxydes de métaux de transition ou des composés de structure pérovskite. La théorie du super-échange peut être décrite qualitativement à l'aide de la Figure 1.4. Lorsque l'on considère deux ions magnétiques porteurs respectivement d'un spin  $S_i$  et  $S_j$  séparés par un atome diamagnétique N, par exemple un atome d'oxygène, il y a recouvrement partiel entre les orbitales électroniques des ions magnétiques (orbitales d) et celle de l'atome d'oxygène (orbitale p). Les électrons ne sont alors plus localisés uniquement sur un ion, bien que le système soit isolant. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p de l'oxygène dépend fortement de l'orientation des spins  $S_i$  et  $S_j$  portés par les électrons d des ions magnétiques.

Si l'on suppose que  $S_i = \frac{1}{2}$ , les orbitales de l'atome N vont se polariser magnétiquement de telle sorte que la partie la plus proche de l'ion i sera celle portant un spin négatif. Dans ce cas, l'orbitale de N la plus proche de l'ion j sera occupée par un électron de spin  $\frac{1}{2}$  et la présence en j d'un spin  $S_j = -\frac{1}{2}$  sera favorisée [5]. On peut donc voir qualitativement que cette interaction d'échange indirecte génère une interaction effectivement antiferromagnétique entre les ions magnétiques. D'autre part, compte tenu de la forme des orbitales p des atomes d'oxygène, on peut montrer que le recouvrement maximal entre les orbitales, et donc l'interaction de super-échange la plus importante, sera obtenue pour une configuration plane où l'angle entre les deux liaisons est de  $180^\circ$ . La Figure 1.4 montre un schéma explicatif qui illustre l'interaction de super-échange.

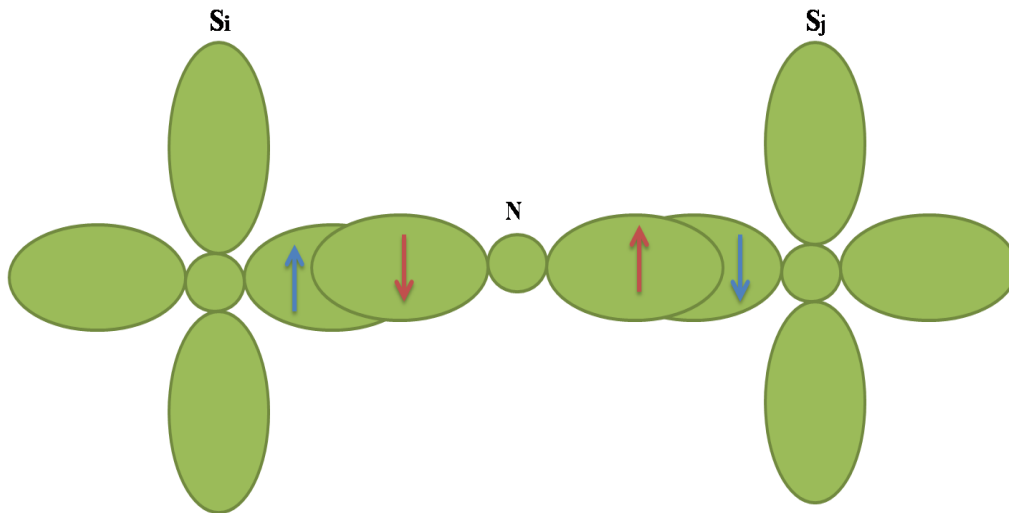


Figure 1.4 : Représentation schématique de la configuration pour laquelle l'interaction de super-échange : deux ions magnétiques de spin  $S_i$  et  $S_j$  sont couplés antiferromagnétiques à travers la polarisation magnétique des orbitales d'un ion non magnétique N.

- **Interaction de double échange**

L'interaction de double échange est une interaction ferromagnétique qui correspond à l'interaction entre les cations d'une même espèce et de valence différentes par exemple une interaction entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  séparés par des ions oxygène. Le processus de double échange prend en compte les sauts des électrons  $e_g$  entre les sites des ions  $Mn^{3+}$  et des ions  $Mn^{4+}$ . Ce mécanisme d'échange comme le super-échange, est un couplage indirect à travers un ion non magnétique [6]. Cependant les sauts des électrons étant plus grand si les moments magnétiques des manganèses voisins sont alignés, ce mouvement est schématisé sur la Figure 1.5.

Dans ce processus, il existe deux mouvements simultanés d'où le nom de double échange : un électron  $e_g$  de  $Mn^{3+}$  se délocalise sur le site de l'oxygène. Et en même temps un électron du site de l'oxygène se délocalise sur le site  $Mn^{4+}$ .

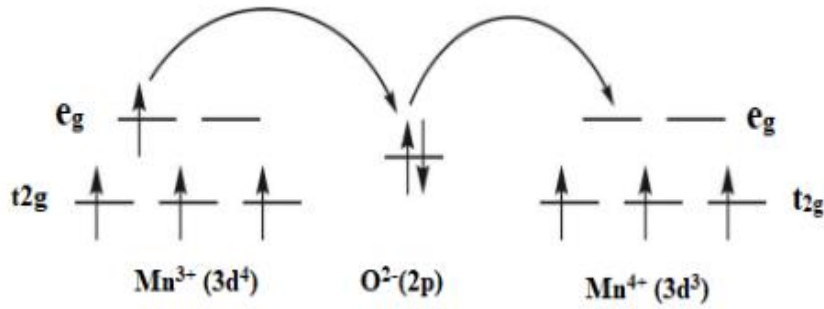


Figure 1.5 : Mécanisme de double échange : transfert d'un électron d'un ion  $\text{Mn}^{3+}$  vers un ion  $\text{Mn}^{4+}$  via l'oxygène.

- **Interaction de RKKY**

Le mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida) a été introduit pour expliquer la ferromagnétique dans les terres rares. Ainsi que c'est une interaction d'échange indirecte très forte entre les moments localisés portés par les orbitales 4f des terres rares [7,8], réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. La théorie du couplage RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétique/antiferromagnétique d'une multicouche formée de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique. Dans ce système des tri-couches (Ferromagnétique/non-magnétique/Ferromagnétique), les électrons de la couche non magnétique acquièrent une polarisation au contact des deux couches ferromagnétiques. Cette polarisation décroît tout en s'éloignant de l'ion magnétique d'une manière oscillatoire, qui s'explique par la nature ondulatoire de ces électrons de conduction, selon l'épaisseur de la couche séparatrice non magnétique, l'interaction RKKY entre les deux couches magnétiques peut passer d'un couplage magnétique à un couplage antiferromagnétique. Dans ce Modèle, le signe du couplage  $J$  dépend de la distance entre deux ions magnétiques ferromagnétique et antiferromagnétique (Figure 1.6).

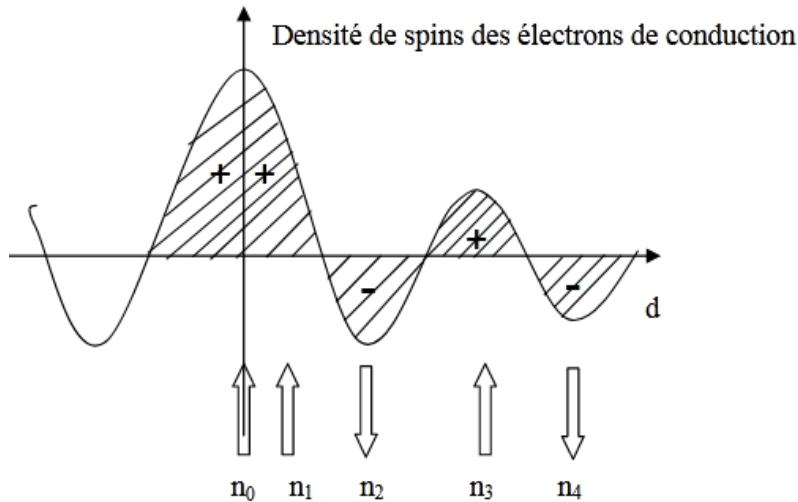


Figure 1.6 : Schéma de l'interaction d'échange indirect RKKY

(+)et(-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé au site  $n_0$  .

↑ et ↓ : l'orientation des moments magnétiques.

- **Interaction de Dzyaloshinskii-Moriya**

L'interaction de Dzyaloshinskii-Morya a été développée par le physicien Dzyaloshinskii en 1958 pour expliquer le faible ferromagnétisme dans certains matériaux antiferromagnétiques, ce dernière montre que dans le composé l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la symétrie du système est inchangée si au lieu d'un arrangement antiferromagnétique colinéaire le long de l'axe d'ordre 3, les spins s'organisent non colinéairement et induisent un léger moment ferromagnétique. Il montre qu'en introduisant dans l'énergie libre du système un terme de la forme (équation 1.5) :

$$H_{DM} = \vec{D} \times (\vec{S}_i \wedge \vec{S}_j) \quad (1.5)$$

Où D est un vecteur constant et  $S_i, S_j$  sont deux spins premiers voisins. Dzyalonskiii montre que l'état dont les spins sont inclinés est plus favorable et que cet état génère une petite composante ferromagnétique, qu'il a mesuré dans l'hématite est une propriété intrinsèque de ce composé, mais il n'arrive pas à expliquer l'origine de cette interaction ni comment obtenir le paramètre D. Il fallait attendre quelques années plus tard afin que Moriya puisse répondre à ces questions et montre que cette interaction est due au couplage spin-orbite qui s'ajoute à l'interaction de super-échange (interaction d'échange indirect) décrit par l'hamiltonien du modèle d'Heisenberg (1.3) qui induit la composante asymétrique donnée en équation (1.5).

Le vecteur  $D$  est non nul si, seulement si l'ion magnétique  $N$  qui se situe sur le chemin de l'interaction de super-échange n'est pas situé au centre géométrique des deux ions magnétique  $S_i$  et  $S_j$  autrement dit  $\delta x \neq 0$  [9] (Figure 1.7).

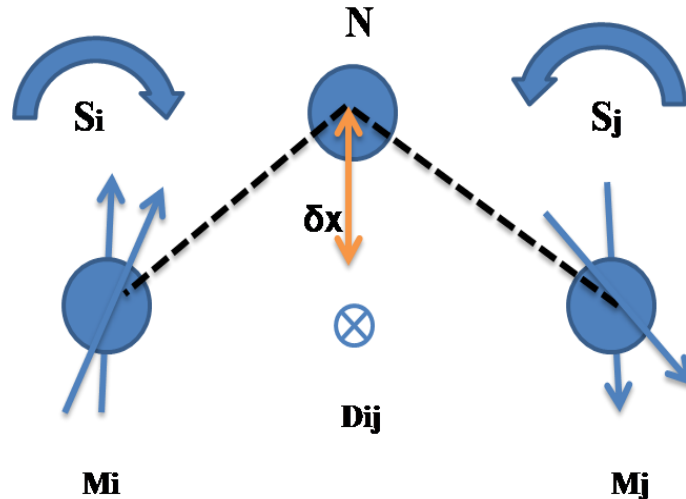


Figure 1.7 : Représentation schématique de l'interaction de Dzyaloshinskii-Moriya

Cependant il est possible d'envisager l'effet inverse appelé interaction Dzyaloshinskii-Moriya inverse dans lequel l'atome non magnétique se déplace à cause de la rotation des spins magnétiques comme résultat l'apparition d'une polarisation électrique par un ordre magnétique non colinéaire dans certains composés des multiferroïques type II que nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

## 2. Magnétisme non colinéaire

Un grand nombre des composés possèdent des ordres magnétiques colinéaires, comme ceux que nous avons déjà définis auparavant dans ce chapitre tel que l'état antiferromagnétique. Cependant il existe d'autres matériaux où les spins ne sont pas parallèles adoptent un arrangement non colinéaire (Figure 1.8).

Les structures magnétiques non colinéaires ont été observées en 1931 par Bethe [10], constatant qu'à température nulle, l'état de Néel n'est pas adopté par une chaîne de spins en interaction antiferromagnétique. Cependant, il fallait attendre vingt ans plus tard grâce à des calculs théoriques réalisés par Wannier en 1950 sur un modèle de spin Ising réparti sur un réseau triangulaire, qui a observé que le réseau des spins reste désordonné jusqu'à température non nulle, contrairement au réseau carré qui adopte un ordre de Néel même à température non nulle [11]. Parallèlement, une étude par diffraction a été faite par

Schull[12] sur des substances paramagnétiques et antiferromagnétiques qui observe un nouvel alignement, plus tard Kubo et Anderson [13] entreprennent des calculs théoriques sur les résultats de Shull, en tenant compte des fluctuations quantiques, et aboutissent à la brisure de l'ordre de Néel à une dimension, mais qui est conservé pour les dimensions supérieures. Ses travaux ont alors démontré la validité des observations de Bethe, mais ont également soulevé un nouveau débat et ouvert la voie vers une intense activité dans le but de révéler et de comprendre ces états non conventionnels, particulièrement lié au phénomène de frustration qui peut être provoqué soit par les topologies des réseaux, ou bien par l'existence d'un désordre au niveau des interactions magnétiques ou par présence des compétitions des interactions.

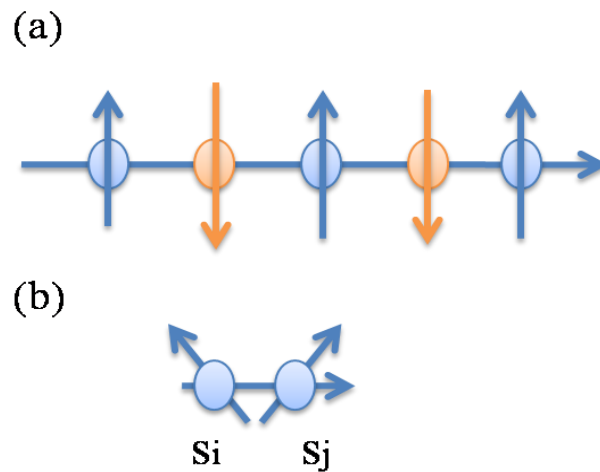


Figure 1.8 : Représentation (a)d'un ordre colinéaire : état antiferromagnétique, (b) un ordre non colinéaire

### III. Système magnétiques frustrés

Le terme de frustration a été introduit pour la première fois en physique des solides en 1977 par G. Toulouse, dans le cas des systèmes présentant des gels de type verre de spins [14].

La frustration, de manière très générale dans un système donné, correspond à un état d'insatisfaction caractérisé par la propagation d'informations peuvent être contradictoires. Dans le cas de systèmes magnétiques, elle est due à l'incapacité du système à minimiser simultanément toutes les interactions individuelles, menant ainsi généralement à la présence de multiples états de plus basse énergie. Cette incapacité peut avoir différentes origines. Depuis sa découverte, la frustration magnétique a été étudiée par différentes techniques dans une approche expérimentale : Neutrons, RMN, effet Mössbauer, résonance électronique de

spin, chaleur spécifique, aimantation ..., mais a aussi suscité des approches théoriques originales, concernant des spins classiques ou quantiques.

## 1. Les origines de la frustration

### A- La topologie du réseau

C'est généralement le cas des réseaux à base de triangles en interaction antiferromagnétique. Nous illustrons ce type de frustration dans le cas d'un seul triangle, où les moments magnétiques sont au sommet de cette structure avec une interaction antiferromagnétique. Si les deux premiers spins s'orientent antiparallèlement, conformément l'ordre de Néel, il serait impossible de satisfaire simultanément toutes les interactions, en anti-alignant le troisième à l'un des deux premiers (voir la Figure explicative 1.9). Afin de remplir les correspondances magnétiques entre tous les spins et minimiser l'énergie du système, le système de spin choisit une solution intermédiaire, créant une structure plus complexe en utilisant un arrangement non colinéaire des moments magnétiques, formant des angles de  $120^\circ$  [15,16] entre eux (Figure 1.10) permettant de satisfaire les trois interactions magnétiques simultanément.

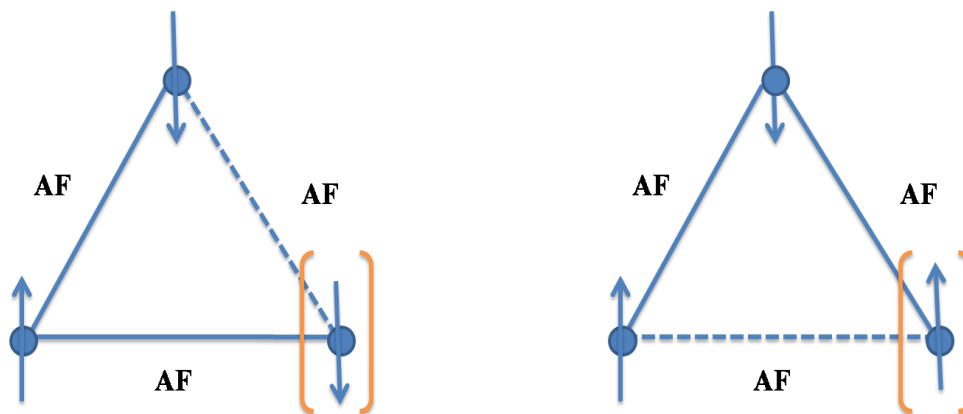


Figure 1.9 : Principe de la frustration magnétique géométrique : spin soit ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) disposés au sommet d'un triangle avec des interactions antiferromagnétiques. Les traits en pointillés représentent les interactions non satisfaites. Deux états minimisant l'énergie du système sont présents.

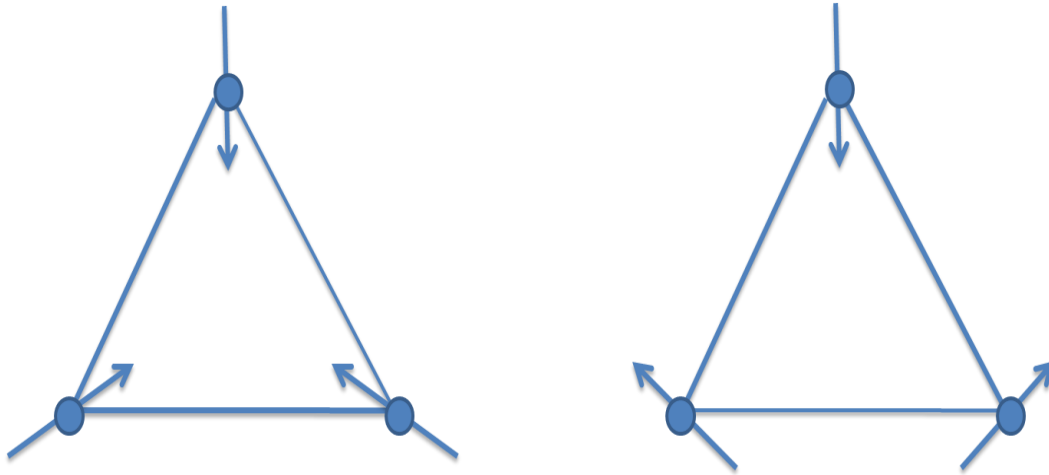


Figure 1.10 : Représentation des deux états fondamentaux possibles pour les spins coplanaires sur les sommets d'un triangle formant un angle de  $120^\circ$  entre eux.

### B- Le désordre des interactions

Cette notion a été introduite pour la première fois dans le contexte des verres de spin [17], afin d'illustrer ce phénomène, nous présentons dans la Figure 1.11 un réseau carré avec des spins disposés au sommet, où l'interaction des moments est de signe aléatoire, c'est-à-dire soit ferromagnétique (**F**) soit antiferromagnétique (**AF**). Pour un réseau carré avec un nombre pair d'interaction **AF** ou **F** (Figure 1.11), il existe une configuration de spins où toutes les énergies des interactions sont minimisées, le système est non frustré. Au contraire, quand le nombre d'interactions **AF**(ou **F**) est impair aucune des configurations des spins ne peut satisfaire simultanément les quatre interactions le réseau est alors frustré. Ces composés sont communément appelés verres de spins, dans lesquels le désordre des interactions est l'origine de la frustration [18].

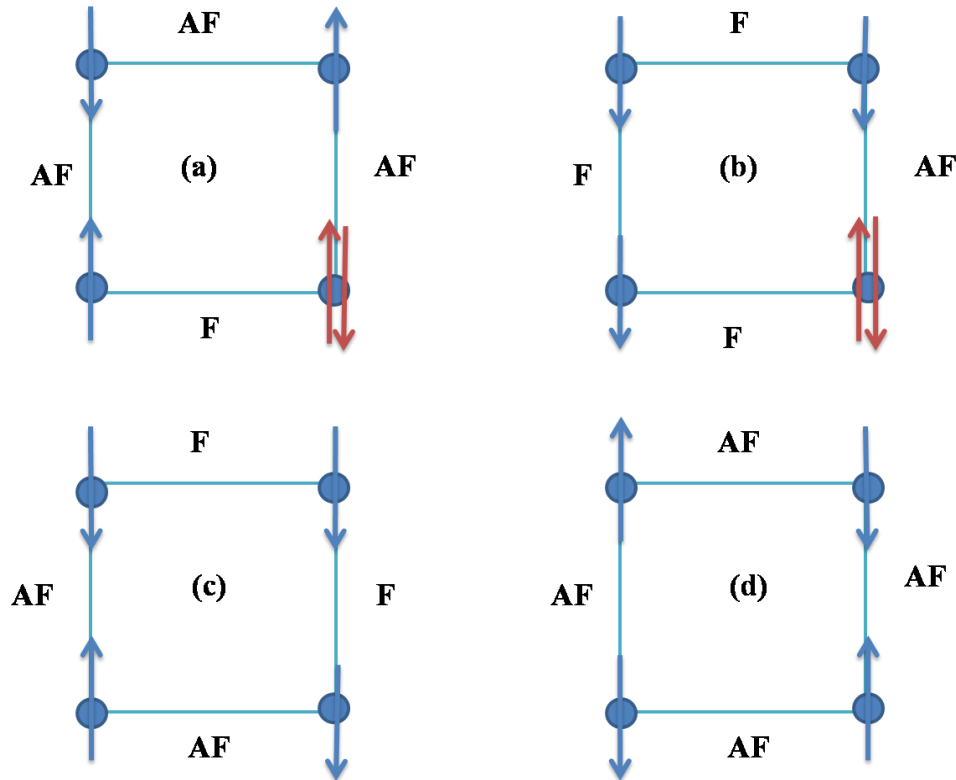


Figure 1.11 : Représentation de réseaux carrés frustrés par le désordre des interactions (a) et (b), et non frustrés (c) et (d).

### C- présence de compétitions d'interactions

Dans ce cas la frustration est induite par la présence d'une compétition suivant différents chemins d'échange, entre différents types interactions, les plus souvent ferromagnétiques et antiferromagnétiques [19].

Afin d'illustrer le phénomène de la frustration magnétique nous présentons un modèle de spins qui sont soit ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) (un degré de liberté) placés au sommet d'un carré, tel que les interactions entre premiers voisins soient ferromagnétiques et antiferromagnétiques entre deuxièmes proches voisins (Figure 1.12). Si on essaie de satisfaire les interactions entre premiers voisins, on remarque que les interactions entre deuxièmes proches voisins ne sont pas satisfaites. De même si on commence par satisfaire les interactions entre les deuxièmes proches voisins, certaines interactions entre premiers voisins ne sont plus satisfaites (Figure 1.12). Aucune configuration des spins ne permet de satisfaire simultanément les six interactions.

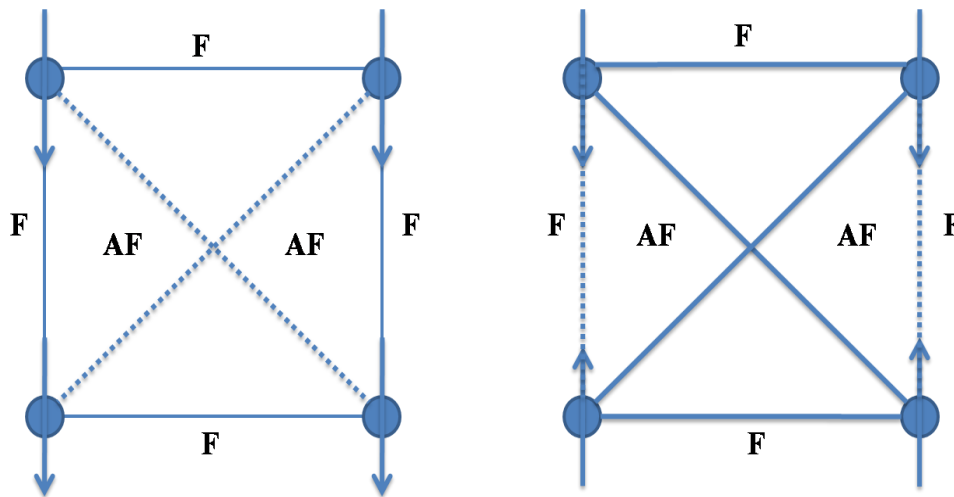


Figure 1.12 : Frustration des interactions due à la présence de compétitions d'interaction : les pointillés représentent les interactions non satisfaites

#### IV. Ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques sont des matériaux qui possèdent une polarisation électrique à l'état spontané qui peut être renversé par l'application d'un champ électrique extérieur. La signature d'un composé ferroélectrique est le cycle d'hystérésis. Ces matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une température de transition qui caractérise le passage de la phase ferroélectrique à la phase para-électrique appelée température de Curie ferroélectrique (par analogue avec le ferromagnétisme) et notée  $T_c$  au-dessous de laquelle apparaît la ferroélectricité.

La ferroélectricité a été découverte au début du siècle (1921) par J. Vasek dans le sel de Rochelle (potassium sodium tartrate)  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Mais ce n'est qu'à partir des années 40 et avec la découverte de la ferroélectricité dans la pérovskite  $\text{BaTiO}_3$  que quelques recherches sur ce matériau ont réellement commencé. Ensuite plusieurs autres matériaux ont été regroupé dans la classe des ferroélectriques mais  $\text{BaTiO}_3$  restes la référence des ferroélectriques [20].

##### 1. Les types des matériaux Ferroélectriques

En fonction du mécanisme microscopique qui à l'origine de l'apparition de la ferroélectricité dans les composés il est possible de classer les matériaux ferroélectriques en deux catégories :

**-Les ferroélectriques dits « propres »** dans lesquels la ferroélectricité apparaît indépendamment de la transition magnétique sont aussi appelés des multiferroïques de type **I**, il y a environ quatre sous-classes [21,22] dans lesquelles la ferroélectricité crée soit par

déplacement de l'ion d'élément de transition par rapport au centre de la cellule unitaire dans les pérovskites ou bien par des paires non liées (doublet d'électrons), ou par la distribution inégale des charges dans les différents sites dans le système et finalement la ferroélectricité induite par frustration géométrique. La polarisation électrique pour ces types de multiferroïques est élevée.

**-Les ferroélectriques dits « impropres »** dans lesquels la ferroélectricité apparaît comme conséquence d'un autre phénomène physique, comme par exemple une transition magnétique appelée des multiferroïques du type **II**, on peut distinguer deux sous-classes. La première sous-classe englobe la famille des matériaux  $\text{RMnO}_3$  orthorhombiques ( $R=\text{Tb}$  et  $\text{Gd}$ ) où la ferroélectricité est induite par l'ordre magnétique non colinéaire et la deuxième sous-classe rassemble les systèmes dont la ferroélectricité est engendrée par un ordre magnétique colinéaire (quasi antiferromagnétique) cas des composés  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ .

## **2. Mécanisme à l'origine de la ferroélectricité Pour les multiferroïques type II**

Il existe également une ferroélectricité d'origines magnétiques appelées, les matériaux ferroélectriques impropres. Dans ce cas la polarisation ferroélectrique apparaît comme une conséquence d'une autre transition de phase par exemple structurale ou magnétique. Dans la partie qui suit on va discuter l'origine microscopique de la polarisation ferroélectrique apparaissant lors d'une transition de phase magnétique, en particulier d'un ordre de spin non colinéaire.

## **3. Couplage magnétoélectrique et interaction de Dzyalonskii-Moriya inverse**

Dans la plupart des ferroélectriques impropres magnétoélectriques, la polarisation ferroélectrique est due à une interaction appelée interaction de Dzyalonskii-Moriya inverse, Représentée schématiquement en Figure 1.13, dans cette interaction l'instauration d'un ordre non colinéaire génère par le biais des couplages spin orbite et des interactions d'échange décrites auparavant, un déplacement des charges produit une polarisation ferroélectricité.

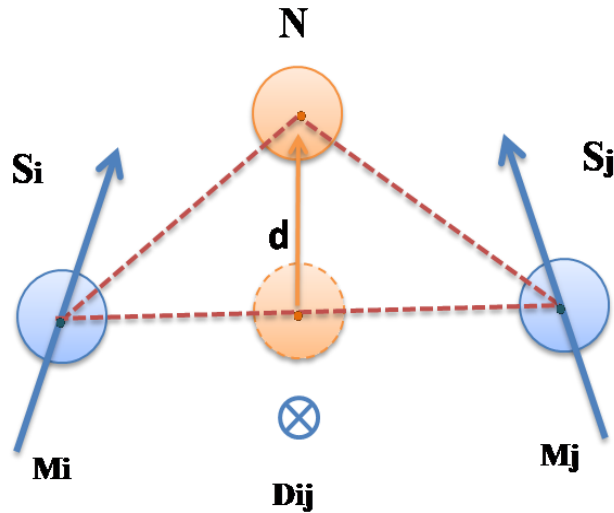


Figure 1.13 : Représentation schématique du mécanisme de l'interaction de Dzyalonskii-Moryia inverse (DMI) : la structure non colinéaire des spins magnétiques  $M_i$  et  $M_j$  génère à travers le couplage spin-orbite et l'interaction de super-échange le déplacement  $d$  de l'ion non magnétique  $N$  dans la plupart des cas un oxygène qui donne lieu naissance, du fait du déplacement des charges à une polarisation électrique.

## V. Les matériaux multiferroïques à base de manganèse

Les matériaux multiferroïques sont des matériaux présentant des propriétés remarquables. Ces composés possèdent au moins deux ordres ferroïques. Cette multifonctionnalité, en elle-même, en fait une classe de matériaux attrayants pour les applications. Dans ce contexte les multiferroïques du type II sont aussi appelés les multiferroïques magnétiques cette dernière appellation provient du fait que leur caractère ferroélectrique existe seulement lorsque certains ordres magnétiques s'installent, le caractère multiferroïque est souvent attribué à la frustration magnétique du spin apparaissant comme des matériaux candidats pour plusieurs applications. Les manganites  $RMnO_3$  avec  $R$  sont des terres rares, l'une des familles les plus étudiés dernièrement. Selon la taille du rayon de l'ion de terre rare.

Les manganites de terre se cristallisent dans des structures qui sont soit de type pérovskites orthorhombiques ( de groupe d'espace  $Pbnm$ ), pour les ions de terre rare de large rayon comme  $La$ ,  $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ ,  $Sm$ ,  $Eu$ ,  $Gd$  et  $Tb$ , soit dans les structures hexagonales (de groupe d'espace  $P6_3cm$ ), pour des espèces chimiques de terre rare de plus faible rayon ionique comme c'est le cas pour  $Er$ ,  $Tm$ ,  $Yb$ ,  $Lu$ ,  $In$  et  $Sc$ . Les terres rares  $Dy$ ,  $Y$  et  $Ho$  (Figure 1.14) ont pour particularité de se cristalliser dans les deux structures (hexagonale ou orthorhombique) selon des conditions de cristallisation.

Dans ce qui suit nous traitons les composés orthorhombiques :  $TbMnO_3$  et  $YMnO_3$ . Ces composés possèdent des structures magnétiques complexes à basses températures et montrent plusieurs propriétés exceptionnelles, ce qui permet exploitations de ces matériaux dans différents domaines : tels que la réfrigération magnétique à basses températures qui se base sur l'effet magnétocalorique et le domaine de la spintronique qui se base sur l'effet magnétoélectrique dans la prochaine partie nous allons traiter les deux effets.

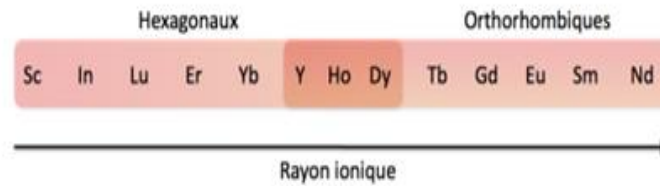


Figure 1.14 : Évolution de la structure stabilisée par les composés  $RMnO_3$  en fonction du rayon de terre rare

## VI. Effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) est une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques qui se traduit par l'échauffement d'un matériau lors de son aimantation et son refroidissement lors de sa désaimantation. La découverte de cet effet se fut dans 19 siècles [23], est à l'origine d'une technologie prometteuse encore peu connue pour la production de froid, la réfrigération magnétique (RM). Depuis sa découverte, son utilisation était orientée vers le domaine de la cryogénie, cette technique permettant d'atteindre des basses températures. Plus récemment, cet effet a été exploité pour la production du froid autour de la température ambiante. De manière similaire aux cycles à compression-détente classique qui utilise le CFC et HFC, la réfrigération magnétique est aussi basée sur des cycles magnétiques ce qui permet de réaliser des systèmes efficaces et moins polluants. Dans la prochaine section nous présentons le principe de l'effet magnétocalorique, puis une approche thermodynamique sur cet effet physique sera traitée par la suite.

### 1. Principe de fonctionnement

L'EMC se traduit par le changement de température d'un matériau magnétique sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Cet effet est maximum autour de la température de transition et dépend de la nature de transition magnétique.

L'EMC est défini comme le changement de température de certains matériaux magnétiques dû à la variation d'un champ magnétique extérieur (Figure 1.15). Il est le résultat de la variation de l'entropie magnétique du solide provenant du couplage entre les moments magnétiques et le champ magnétique extérieur. D'un point de vue thermodynamique, l'entropie totale  $S$  d'un composé magnétocalorique est une combinaison de l'entropie magnétique  $S_m$ , l'entropie du réseau  $S_r$ , et l'entropie électronique  $S_e$ .

L'entropie totale  $S$  d'un composé est une fonction de la température  $T$  et du champ  $H$ , elle est donnée par l'équation (1.5) [23,24] :

$$S(T, H) = S_m(T, H) + S_r(T, H) + S_{\text{elec}}(T, H) \quad (1.6)$$

Sous l'action d'un champ magnétique, les moments magnétiques s'orientent dans la direction du champ magnétique appliqué et comme conséquence l'entropie magnétique diminue. Dans la condition adiabatique, l'entropie totale du système reste constante, la diminution de l'entropie magnétique est compensée par une augmentation de l'entropie du réseau qui se traduit par l'augmentation de la température du matériau. Lors de la suppression du champ magnétique, les moments magnétiques retournant à leurs états désordonnés, l'entropie magnétique augmente réduisant ainsi l'entropie du réseau ce qui provoque une diminution de la température du composé.

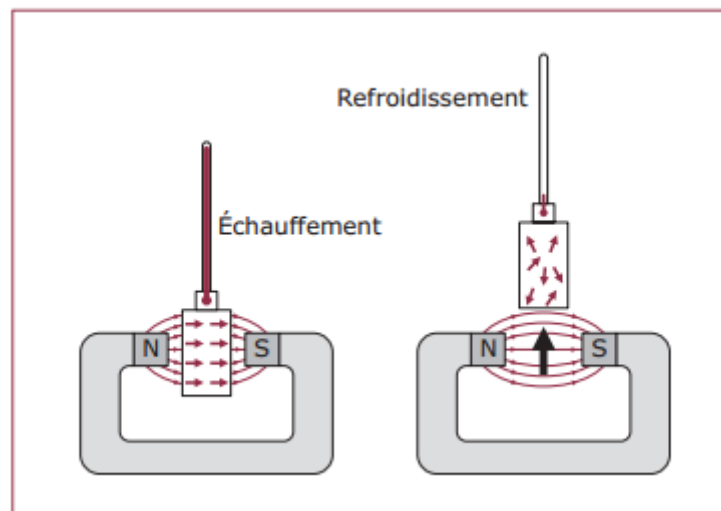


Figure 1.15 : Schéma principe de l'effet magnétocalorique [23]

L'effet magnétocalorique est caractérisé par deux grandeurs physiques la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S(T, H)$  appelé aussi la variation d'entropie isotherme et la variation de température adiabatique  $\Delta T_{\text{ad}}(T, H)$  (Figure 1.16).

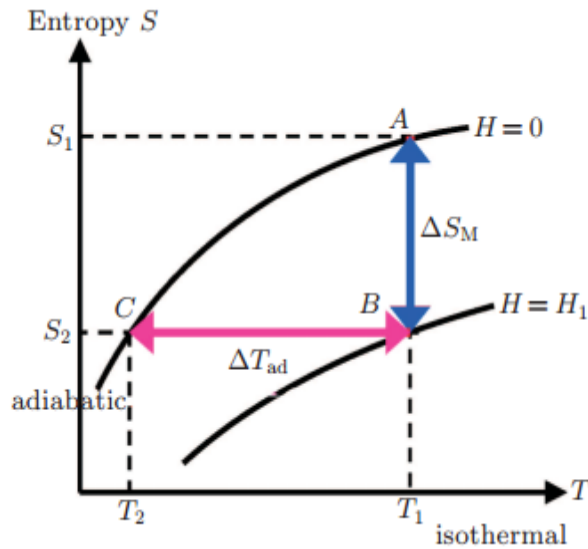


Figure 1.16 : Principe thermodynamique de l'effet magnétocalorique [25]

## 2. Approche thermodynamique

Afin de comprendre l'effet magnétocalorique, il est utile de rappeler les propriétés thermodynamiques d'un matériau magnétique soumis à un champ magnétique. Un système thermodynamique est caractérisé par des variables intensives (une grandeur qui ne dépend pas de la taille du système) et des variables extensives (dépende de la taille du système). Cas d'un matériau magnétique les variables intensives sont la pression  $P$ , la température  $T$ , l'aimantation  $M$ , Tandis que les variables extensives sont le volume  $V$ , l'énergie interne  $U$  et l'entropie  $S$ .

L'énergie interne  $U$  d'un système est fonction thermodynamique qui caractérise l'énergie d'un système fermé peut s'écrire d'une façon générale :

$$U = U(S, V, M) \quad (1.7)$$

Sa différentielle est donnée par :

$$dU = TdS - PdV + HdM \quad (1.8)$$

Pour les systèmes qui travaillent à pression constante on définit l'enthalpie libre  $G$  (énergie de Gibbs) qui dérive de l'énergie interne comme :

$$G = G(T, P, H) = U - TS + PV - MH \quad (1.9)$$

Sa dérivé s'écrit comme suit :

$$dG = VdP - SdT - MdH \quad (1.10)$$

L'entropie, l'aimantation et le volume sont donnés par les dérivées partielles de l'énergie libre de Gibbs :

$$S(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, H} \quad (1.11)$$

$$M(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (1.12)$$

$$V(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} \quad (1.13)$$

Donc :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, H} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} dH \quad (1.14)$$

Les matériaux en question sont généralement sous la forme solide ce qui implique que les effets dus à la pression et au volume sont négligeables ( $P=\text{constante}$ ,  $dP=0$ ). Après simplification, la différentielle totale de l'énergie libre se ramène comme suit :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, H} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} dH \quad (1.15)$$

Les dérivées partielles secondes croisées d'une différentielle exacte étaient identiques :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right) = \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) \quad (1.16)$$

En simplifiant l'équation (1.16) on trouve la relation de maxwell :

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, H} = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P, T} \quad (1.17)$$

En utilisant l'équation (1.17), on arrive à déterminer la variation de l'entropie associée à l'effet magnéto-calorique à pression et température constantes qui peut être décrite comme :

$$\int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH = \Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) \quad (1.18)$$

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.19)$$

La variation  $\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2)$  est souvent appelé la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S_m$ . expérimentalement cette variation est déterminée à partir des mesures magnétiques en utilisant la relation de Maxwell, en passant par à une simulation numérique l'équation 1.19 devient :

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (1.20)$$

L'entropie S est une variable de P, H et T, sa différentielle prend sa forme :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH \quad (1.21)$$

À partir du second principe de thermodynamique, on définit la capacité calorifique à pression constante et la variation de l'entropie par :

$$C_{P,H} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{P,H} \quad (1.22)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.23)$$

Dans un champ magnétique constant et à pression constante la capacité calorifique peut s'écrire sous forme :

$$C_{P,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} \quad (1.24)$$

En utilisant la relation de Maxwell (équation 1.15) et l'équation 1.24 de la capacité calorifique, et en considérant le système à pression constante, on peut récrire l'équation (1.21) :

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \quad (1.25)$$

Pour ( $dH=0$ ), grâce à l'équation (1.25) l'entropie peut être exprimée à partir de la capacité calorifique :

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (1.26)$$

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (1.27)$$

La variation de l'entropie due à  $\Delta S(T, H_2 - H_1)$  peut aussi s'écrire :

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_0^T \frac{C_{P,H_2} - C_{P,H_1}}{T} dT \quad (1.28)$$

En considérant un environnement adiabatique ( $dS=0$ ), l'expression de la température à pression constante correspondant à la variation de la température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  peut être obtenue à partir de l'équation (1.25) :

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (1.29)$$

$$\Delta T(T, H_1 \rightarrow H_2) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{P,H}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (1.30)$$

Dans la littérature la formule la plus utilisée pour déterminer la température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  après la détermination  $\Delta S$  et  $C_p$ , en utilisant l'approximation ci-après dérive de l'équation (1.30)

$$\Delta T_{ad}(T, H_1 \rightarrow H_2) = -\frac{T \times \Delta S(T, \Delta H)}{C_p(\Delta H)} \quad (1.31)$$

### 3. L'effet magnétocalorique et la transition magnétique

Selon l'allure de la courbe de la variation de l'entropie magnétique  $\Delta S$  en fonction de la température on peut déduire la nature de transition magnétique, on parle d'une transition du premier ordre quand la dérivée première de l'énergie libre de Gibbs est continue alors que la dérivée seconde est discontinue, tandis que pour la transition du second ordre la dérivée première de l'énergie de Gibbs est continue et la dérivée seconde est discontinue. De la même manière dans une transition de premier ordre la courbe de l'entropie magnétique  $\Delta S$  est très étroite alors d'une transition de deuxième ordre la courbe est plus étalée. La Figure 1.17 montre la relation entre la nature de la transition magnétique et l'allure de la variation de  $\Delta S$ .

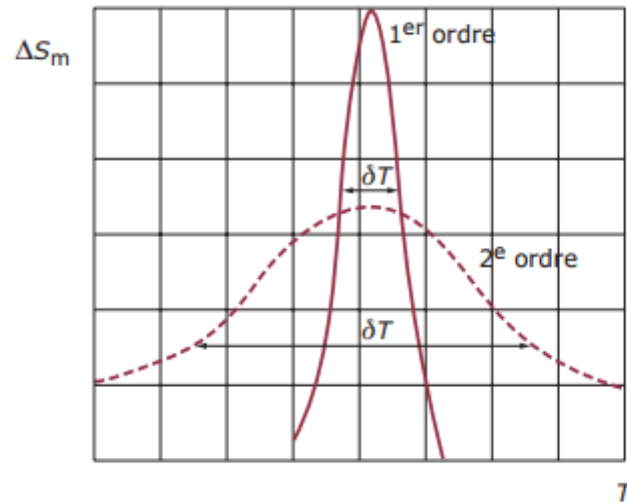


Figure 1.17 : Transition de phase et variation de l'entropie magnétique associée [23]

#### 4. L'effet magnétocalorique et la production du froid

Le mécanisme de l'effet magnétocalorique permet de produire le froid grâce aux cycles (aimantation/désaimantation) d'une façon similaire aux systèmes traditionnels à base de gaz (compression/détente). La Figure 1. 18 illustre l'analogie entre un cycle thermodynamique classique et un cycle magnétothermique.

Dans le système de réfrigération à compression, le gaz réfrigérant est comprimé et sa température augmente. La chaleur dégagée est alors évacuée vers la source chaude. Lors de sa détente le gaz réfrigérant se refroidit permettant ainsi l'absorption de la chaleur de la source froide c'est le cycle de fonctionnement de système de réfrigération classique (à compression) ce dernier se répète  $n$  fois pendant la durée de fonctionnement.

Dans le cas de la réfrigération magnétique c'est le matériau qui subit le cycle, et non pas le gaz et les cycles de compression/détente sont remplacé par des cycles aimantation/désaimantation, aimantation assure l'échauffement du matériau tandis que la désaimantation assure son refroidissement. L'extraction de l'énergie dans le matériau se fait par un fluide caloporteur généralement de l'eau. Dans la prochaine section nous présentons quelques matériaux à réfrigération magnétique.

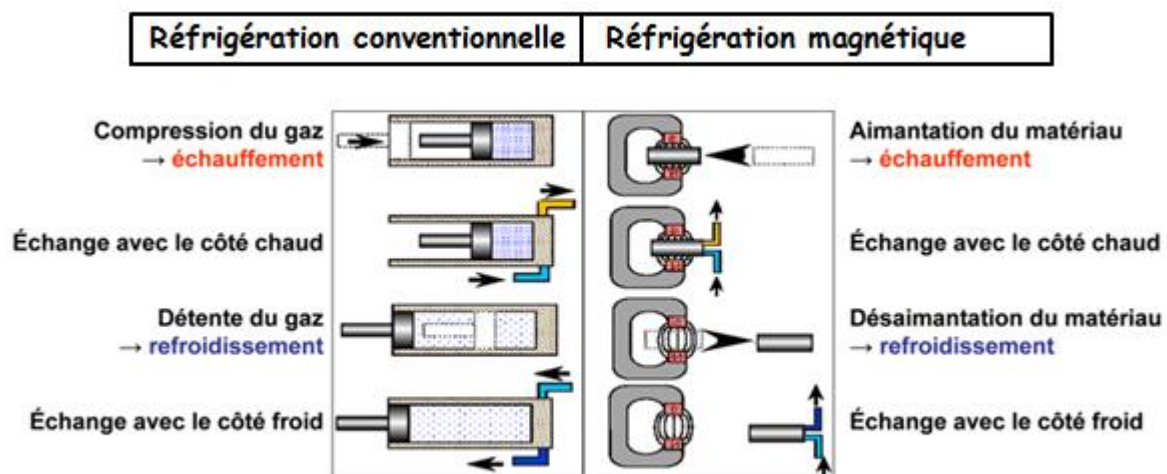


Figure 1.18: L'analogie entre la réfrigération conventionnelle et la réfrigération magnétique [26].

### Matériaux magnétocaloriques

L'effet magnétocalorique apparaît dans tous les matériaux montrant un caractère magnétique. Cependant il existe de très grands nombres des matériaux magnétocaloriques qu'ont été étudiés depuis la découverte de cet effet. La majorité des études porte sur des terres rares et des composés à base de terre rare et des métaux de transition telle que le Gadolinium qui un matériau de référence pour cet effet et pour la réfrigération magnétique à haute température. Pourtant malgré ses performances magnétocaloriques il présente plusieurs inconvénients comme sa faible résistance à la corrosion et à oxydation, son coût qui est élevé limitant strictement son utilisation à grand échelle, ce qui a poussé les chercheurs à découvrir d'autres nouveaux matériaux moins chère et efficace parmi les on peut citer les composés intermétalliques comme  $\text{Fe}_2\text{P}$  qui de type des matériaux (MnFePAs) et la famille des matériaux  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ [24]. Toutefois de la même manière pour la réfrigération magnétique à basse température un grand effort était fourni pour la recherche et le découvert des nouveaux composés qui présentent de bonnes propriétés magnétocaloriques dans la gamme des températures basses ceci est due à son utilisation dans de nombreuses applications telles que la liquéfaction du gaz. Aussi dans cette catégorie on trouve aussi la famille des matériaux intermétalliques du type  $\text{RA}_2$  avec R est une terre rare [24]. Cependant son utilisation est limitée par plusieurs obstacles des instabilités chimiques et mécaniques, d'où la nécessité de chercher autres matériaux, dans ce contexte les familles des matériaux  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  et  $\text{RMnO}_3$ [24]

apparaissent que comme des familles attractives qui révèlent des stabilités chimiques et mécaniques élevées.

## VII. Effet Magnétoélectrique

### 1. Historique

L'existence de l'effet magnétoélectrique (ME) ou encore le couplage entre les propriétés magnétiques et électriques a été évoquée pour la première fois par Pierre Curie en 1894 [27,28]. Mais il fallait attendre plus que 70 ans pour obtenir cet effet expérimentalement dans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [29,30]. Un tel couplage peut être exploité dans de nombreuses applications comme les capteurs de champ magnétique, du courant, dans les transformateurs, dans les antennes, aussi pour encoder l'information de mémoire magnétique. L'existence des matériaux qui combinent les deux propriétés offrant des possibilités attractives pour envisager des applications dans le domaine de la spintronique.

### 2. Principe

L'effet magnétoélectrique se traduit par l'apparition (ou la variation) d'une polarisation électrique  $P$  lors de l'application d'un champ magnétique  $H$ , on parle de l'effet magnétoélectrique direct. Tandis que l'effet magnéto-électrique inverse se présente par l'apparition d'une aimantation  $M$  lors de l'application d'un champ électrique  $E$ . L'effet ME (Figure 1.19) est caractérisé par le coefficient  $\alpha_{ij}$ .

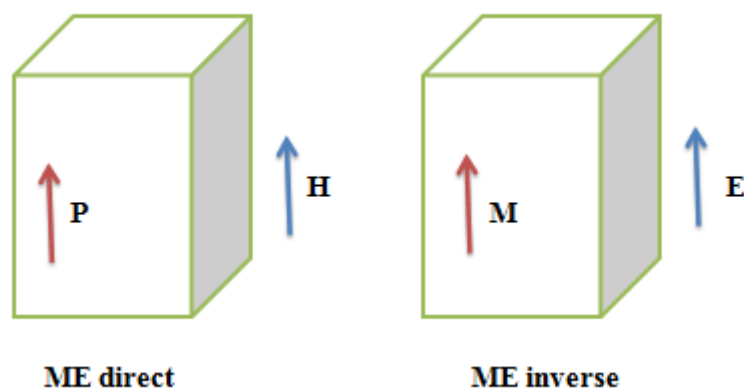


Figure 1.19 : Schéma explicatif de l'effet magnétoélectrique direct et inverse

### 3. Concept dynamique

Thermodynamiquement, l'effet magnétoélectrique se produit dans les matériaux où coexistent des phases magnétiques et électriques. Ce couplage peut être formalisé mathématiquement

par le coefficient  $\alpha$ . On distingue l'effet direct (direct magnetoelectric effect) qui exprime la variation de polarisation électrique induite par champ magnétique (équation 1.32) [31].

$$\alpha_{\text{DME}} = \frac{\delta P}{\delta H} \quad (1.32)$$

Qui s'exprime en unités  $\text{V.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$ . Il est aussi possible de décrire cet effet autrement en fonction de  $E$  (équation 1.31) en utilisant approximation  $P = \epsilon_0 \chi E =: \epsilon_0 \epsilon_{ij} E$  avec  $\epsilon_0$  la permittivité électrique du vide et  $\chi$  la susceptibilité électrique. Pour des matériaux qui possèdent des constants diélectriques supérieurs à 1 ( $\chi_e = \epsilon_{ij} - 1 \sim \epsilon_{ij}$ ) :

$$\alpha_{\text{DME}} = \frac{\delta P}{\delta H} = \epsilon_0 \epsilon_{ij} \frac{\delta E}{\delta H} \quad (1.33)$$

L'effet inverse de l'effet magnétoélectrique (inverse magnetoelectric effect) est défini par la variation de l'aimantation  $M$  par un champ électrique. Cet effet est caractérisé par le coefficient  $\alpha_{\text{IME}}$  :

$$\alpha_{\text{IME}} = \frac{\delta M}{\delta E} \quad (1.34)$$

En utilisant les équations (1.33) et (1.34) on obtient l'équation (1.36) :

$$\alpha = \epsilon_0 \epsilon_{ij} \frac{\delta E}{\delta H} = \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ij} \mu_{ij} \frac{\delta E}{\delta M} \quad (1.35)$$

$$\alpha^2 = \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ij} \mu_{ij} \quad (1.36)$$

Avec  $\mu_0$  et  $\mu_{ij}$  sont les perméabilités magnétiques du vide et relative.

Ce résultat montre que les composantes à effet magnétoélectrique doivent avoir un coefficient  $\alpha$  positif et que les plus grandes valeurs de couplage magnétoélectrique sont observées pour des matériaux de forte valeur de permittivité électrique et de perméabilité magnétique simultanément, les multiferroïques se présentent comme des matériaux attractifs pour ce type de couplage.

La valeur de coefficient  $\alpha$  peut-être estimé théoriquement à partir des équations précédentes aussi et expérimentalement par la méthode la plus courante qui consiste à mesurer la réponse en charge ou en tension induite du matériau dans un montage capacitif en fonction d'un champ magnétique extérieur appliqué.

#### 4. Coexistence du couplage magnétique et électrique

La coexistence des ordres magnétique et électrique dans un matériau, restreint les propriétés structurales et physiques de ce dernier, ce qui explique la rareté des composés. Une des principales conditions pour l'existence simultanée du ferromagnétisme et la ferroélectricité est la symétrie [32] (Figure 1.20). En effet, les matériaux ferroélectriques ne permettent pas la symétrie par renversement de l'espace. Une telle opération a pour effet d'échanger les positions des barycentres des charges positives et négatives inversement, la polarisation électrique  $P$ . Tandis que pour les matériaux magnétiques elle permet cette inversion mais interdit la symétrie par renversement du temps. Les dipôles magnétiques peuvent être modélisé comme une boucle de courant, le renversement du temps inversant la circulation du courant dans cette boucle et donc la direction de l'aimantation magnétique  $M$ . Les composés ferromagnétiques ferroélectriques ne peuvent exister que dans les groupes d'espace ne possèdent ni centre d'inversion spatial ni centre d'inversion temporelle.

Enfin les propriétés ferroélectriques ne peuvent se développer qu'au sein des matériaux isolants. Dans le cas où la ferroélectricité est due aux ions de transition, il est préférable que la couche électronique  $d$  ne soit pas remplie afin de favoriser la distorsion de la structure. Cependant les propriétés magnétiques nécessitent des métaux de transition demi-remplis. La coexistence des deux ordres sur le même ion est donc très peu probable. Dans ce contexte la famille des pérovskites du type  $ABO_3$  apparaît comme des meilleurs candidats pour ce type de couplage.

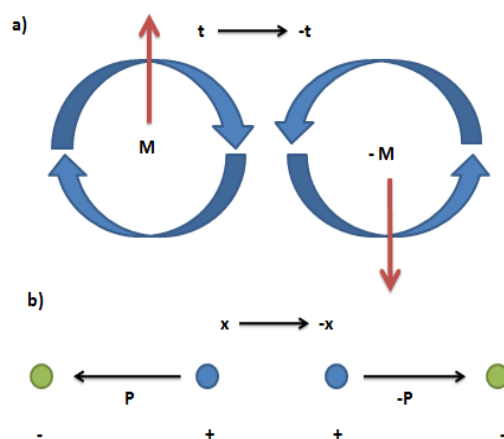


Figure 1.20 : a) comportement de l'aimantation par renversement du temps (b) Comportement de la polarisation par application du renversement de l'espace.

## VIII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons défini les matériaux multiferroïques. Le couplage qui peut exister entre différents ordres (magnétiques, électriques, élastiques ...), puis nous avons décrit les différents aspects physiques des interactions magnétiques entre les spins en introduisant l'aspect colinéaire et non colinéaire et nous avons abordé les origines de la non-colinéarité des spins : frustration des spins et les différents types des matériaux multiferroïques exemple : la famille des composés de  $\text{RMnO}_3$ . Cette famille possède des propriétés intéressantes à basse température qui peut être utilisée dans différents domaines tels que la spintronique et la réfrigération magnétique.

Pour traiter ces matériaux nous allons utiliser des outils de simulation théorique lors de ce travail : la théorie de la fonctionnelle densité DFT et la méthode Monte Carlo. Dans le chapitre prochain nous exposons les différentes approches physiques des deux méthodes.

## **Chapitre 2 : Méthode de simulation ab initio et Monte Carlo**

# I. Approche ab initio

## 1. Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique s'avèrent être insuffisante pour décrire le comportement de petites particules, tel que les électrons, les noyaux ... Afin de résoudre le problème, la mécanique quantique, dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger (équation 2.1) [33] est apparue permettant ainsi le calcul, et par suite la compréhension des propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Trouver la solution d'une telle équation qui comporte plusieurs termes est difficile, d'où la nécessité d'appliquer plusieurs approximations afin de trouver des solutions approchées. Cependant malgré ces approximations la situation devient plus délicate en passant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, les équations deviennent plus en plus compliquées, et par conséquent il fallait trouver d'autres méthodes qui essaient de mieux décrire les propriétés d'un système. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus employées pour étudier les propriétés physiques des matériaux

## 2. Equation de Schrödinger

Toutes les propriétés physiques d'un système constitué d'électrons et de noyaux peuvent être déterminées en principe en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(\vec{r}_l, \vec{R}_i) = E\Psi(\vec{r}_l, \vec{R}_i) \quad (2.2)$$

Où E est l'énergie du système,  $\Psi(\vec{r}_l, \vec{R}_i)$  est la fonction d'onde, les variables  $\vec{r}_l$ ,  $\vec{R}_i$  sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement, H est la Hamiltonien du système qui est la somme d'un terme d'énergie cinétique des électrons et des noyaux T, d'une énergie d'interaction coulombienne des électrons et des noyaux et aussi entre les électrons et les noyaux V.

$$H_{\text{Total}} = T_N + T_e + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (2.3)$$

$$T_e = -\sum_i^N \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad \text{L'énergie cinétique des électrons}$$

$$T_N = -\sum_I^{N'} \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad \text{L'énergie cinétique des noyaux}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{e-N} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons}$$

$$V_{N-N} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

La solution de l'équation (2.2) avec  $H_{\text{Total}}$  conduit à la résolution d'un problème à N corps comme conséquent à N équations résoudre.

### 3. L'approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus grande qu'à celle des électrons [34], ce qui implique que le mouvement d'électron est plus rapide que celui du noyau pour cela on peut considérer le noyau comme fixe ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique  $T_e$  et du potentiel  $V_{N-N}$ . La séparation entre les contributions électroniques et les contributions nucléaires nous permettant de décrire la fonction d'onde de manière suivante :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = \Psi(\vec{R}_i) * \Psi(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

Où  $\Psi(\vec{r}_i)$  représente la fonction d'onde des électrons,  $\Psi(\vec{R}_i)$  et la fonction d'onde des noyaux

Grâce à cette approximation la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons mais il reste encore complexe à cause des interactions électron-électron.

### 4. L'approximation de Hartree (Approximation des électrons libres)

L'approximation d'Hartree consiste à chercher les fonctions propres  $\Psi$  de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{Approche}} = \Psi_1(\vec{r}_1) * \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.5)$$

Avec  $\Psi_i(\vec{r}_i)$  représente fonction d'onde à un électron.

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. L'une des interactions qui manque dans le modèle d'Hartree est l'échange ; en d'autres termes le principe de Pauli n'est pas pris en compte [35].

## 5. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de «Hartree-Fock» a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation les électrons en interaction du système étudié sont considérés comme des fermions donc la fonction d'onde est antisymétrique : deux fermions ne peuvent pas être dans la même position au même temps et lorsqu'on a un échange de deux électrons, la fonction d'onde change de signe :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (2.6)$$

Pour le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut-être définie par le déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation. Inter change entre deux électrons revient à inter changer deux lignes du déterminant ci-dessus. Ce qui a comme conséquence le changement de signe de  $\Psi$ . Le principe de Pauli est donc satisfait puisque les fonctions d'onde de deux électrons occupant le même état ne peut pas exister.

L'approximation de Hartree-Fock permet d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système consiste à résoudre l'hamiltonien mono-électronique de façon auto cohérente. Cela rendrait le calcul très lourd de point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité qui simplifie énormément les calculs, est souvent utilisée.

## II. La théorie de la fonctionnelle densité : DFT

### 1. Principe La théorie de la fonctionnelle densité

La résolution de l'équation (2.2) reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Hohenberg et Kohn consiste à remplacer la fonction à N corps  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  le cas de la méthode de Hartree-Fock par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . La naissance de cette théorie revient aux travaux réalisés par Thomas et Fermi [36,37] à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W. Kohn d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [38,39] d'autre part permettant d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une méthode exacte permettant la reformulation d'un problème quantique à N corps en un problème monocorps, le passage d'une fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  (ou  $N$  est le nombre total des particules du système) variables à la densité qui dépend seulement de 3 variables. Ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grande taille ce qui n'était pas possible avec les autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

### 2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964-1965)

L'approche développée par P. Hohenberg et W. Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes [38] :

#### Théorème 1 :

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  donnée. Cette fonctionnelle peut s'écrire donc sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.8)$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

Où  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  pour n'importe quel système à plusieurs électrons, avec  $T_e[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  présentent la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons et la fonctionnelle de l'énergie d'interactions électron-électron.

La connaissance de la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés physiques de cet état. Cependant comment peut-on savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental, l'objet de l'énoncé du deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn.

**Théorème 2 :**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (2.10)$$

Avec  $\rho_0$  est la densité de l'état fondamental.

En conclusion : toutes les propriétés physiques d'un système défini par un potentiel externe peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Cependant le majeur problème réside dans la détermination de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  pour un système à N électrons.

**3. Les équations de Kohn et Sham**

Kohn et Sham [40] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel en plein d'interaction en un système fictif non interactif. Cette approche sert à résoudre les difficultés du théorème d'Hohenberg et Kohn. Dans le cadre de la théorie de Kohn et Sham, la fonctionnelle de la densité  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Ou  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme d'Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leurs densités de charge),  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation et finalement  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  présente l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme d'Hartree est celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et

celle d'Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dont l'expression exacte est inconnue.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad i=1, N \quad (2.12)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (2.13)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée de l'énergie d'échange et corrélation, une légère complication provenant de ce terme, qui présente notre ignorance du système réel et son évolution.

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.14)$$

La densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi(\vec{r})_i|^2 \quad (2.15)$$

Les équations (2.12) correspondant aux équations de Kohn et Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente, en commençant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel effectif est obtenu pour lesquels ces équations sont résolues et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. À partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé Figure 2.1).

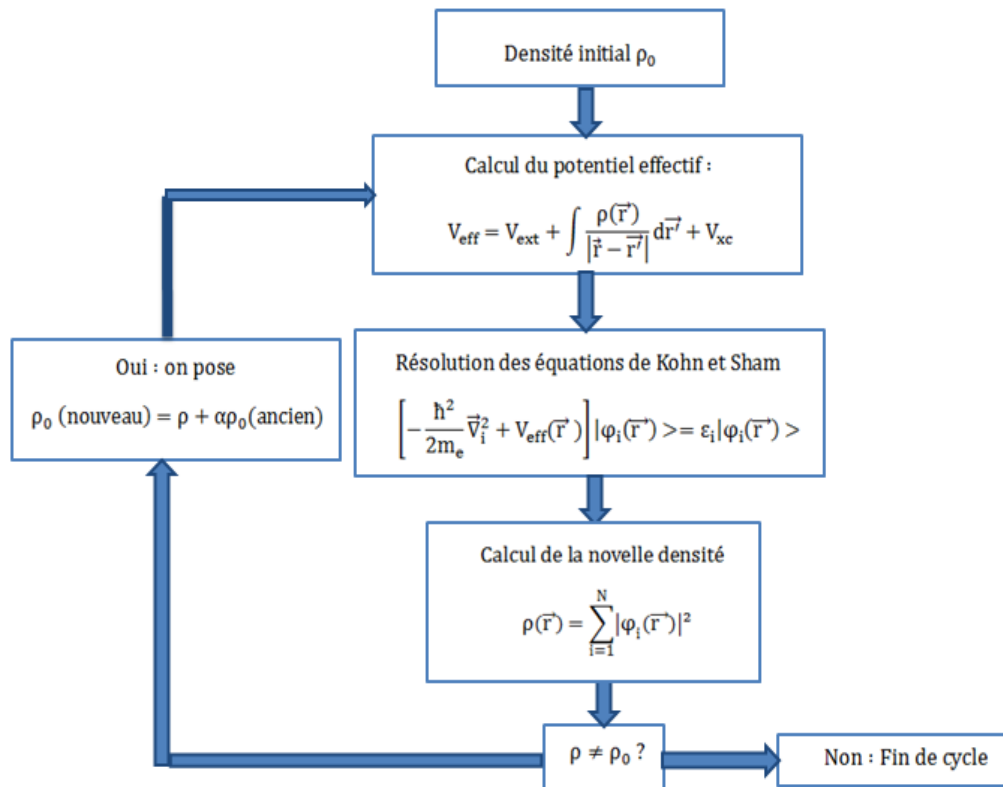


Figure 2.1 : Schéma de la résolution auto-cohérent des équations de Kohn et Sham

En résumé, la DFT est une méthode, permettant en principe la résolution exacte de l'équation de Schrödinger, mais nécessitant en pratique une approximation de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Depuis l'apparition de la DFT en 1965, plusieurs approximations ont été proposées et implémentées, et il n'est pas rare que le choix de la fonctionnelle ait un impact sur les propriétés calculées. Le choix de la fonctionnelle peut donc être un problème crucial.

#### 4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn et Sham [40]. On différencie ces méthodes selon :

- le potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{\text{ext}}$
- le potentiel d'échange-corrélation  $V_{\text{xc}}$
- la base d'onde sur laquelle est développée les fonctions d'onde

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$



(a)



(b)



(c)



(d)

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b) Potentiel d'interaction électron-noyau  $V_{\text{ext}}$  .

Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ✓ Les pseudo-potentiels
- ✓ Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potentiel

(c) Potentiel d'échange-corrélation  $V_{\text{xc}}$  :

- GGA
- LDA

(d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:

- ❖ Base numérique de type ondes planes
- ❖ Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO)
- ❖ Ondes planes augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traité par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

## 5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham est l'expression du terme d'échange-corrélation qui est inconnue. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution de ses équations difficile. Il est donc nécessaire d'aboutir à des approximations. Historiquement, Kohn et Sham proposèrent les premières approximations : l'approximation de la densité locale (note LDA) dans leur article de 1965 [41], quelques années plus tard une nouvelle classe d'approximation fut développée, permettant d'apporter des améliorations par rapport à l'approximation LDA.

### L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{\text{xc}}$  est celle de la densité locale LDA. L'idée est simple : substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène [42]. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non homogène à une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.17)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogènes de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Notons qu'elle est fonction de  $r$  d'où la contribution à l'échange non local.

L'approximation LDA consisté à considérer  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  comme une fonctionnelle locale de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en  $(r)$ .

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = E^{homg} [\rho(\vec{r})] \quad (2.18)$$

### L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(\vec{r})$  alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla \rho(\vec{r})$ [42].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]=\int \rho(\vec{r})f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]d\rho(\vec{r}) \quad (2.19)$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$  Présent la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Bien que l'approximation GGA améliore certaines faiblesses de la LDA, néanmoins il existe certains cas qui sont mal traités par l'approximation GGA, cas des matériaux fortement corrélés d'où la nécessité d'améliorer l'approximation GGA en incluant une correction.

### Approches correctives

Malgré le grand succès des approximations LDA/GGA, ses dernières ont rencontré des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés, d'où l'introduction de la méthode DFT+U, qui permet d'améliorer la description de l'état fondamental des systèmes corrélés. Cette correction « U » peut être ajoutée aux fonctionnelles de densité locale et semi-local offrant des opérations de calcul LDA+U et GGA+U. Le rôle principal de cette correction U est de traiter les fortes interactions coulombiennes sur des sites des électrons localisés avec un terme supplémentaire du type Hubbard [43].

Comme le modèle du Hubbard l'approximation DFT+U consiste à séparer les électrons en deux sous-systèmes les électrons  $d$  localisé pour lesquels l'interaction de Coulombienne  $d-d$  est prise en compte par l'ajout d'un terme d'Hubbard tandis que les électrons  $(s, p)$  délocalisé

sont décrits par les approximations DFT normales. L'énergie totale d'un système avec la méthode LDA+U peut s'écrire comme suit [44].

$$E^{\text{LDA+U}}[\rho^\sigma(r), n^\sigma] = E^{\text{LDA}}[\rho^\sigma(r)] + E^{\text{U}}[\{n^\sigma\}] - E_{\text{dc}}[\{n^\sigma\}] \quad (2.20)$$

Où  $\rho^\sigma$  présente la densité de charge des électrons de spin  $\sigma$ ,  $n^\sigma$  désigne l'ensemble des occupations des états localisés et  $E^{\text{LDA}}$  présente la fonctionnelle d'énergie totale avec l'approximation LDA tandis que  $E^{\text{U}}$  est le terme d'Hubbard pour modéliser les états corrélés et finalement le terme  $E_{\text{dc}}$  appelé « double comptage » parce que nous ajoutons explicitement le terme de Hubbard, nous devons supprimer la contribution énergétique de ces orbitales incluses dans la fonctionnelle LDA afin de ne pas compter deux fois leurs contributions.

## 6. La méthode FP-LAPW

La méthode « Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » développée par l'équipe de Schwarz, [45,46] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire.

**La région I** correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon  $R_{\text{mt}}$  ( $\text{mt} = \text{muffin tin}$ ), où on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires.

**La région II** est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes. La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off »  $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$  qui le produit du rayon de la petite sphère de muffin-tin ( $R_{\text{mt}}$ ) par l'énergie de courbure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP=Full Potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique, contrairement aux méthodes des pseudo-potentiels, les électrons de cœurs sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

Les deux types de région, représentés schématiquement sur la Figure 2.2

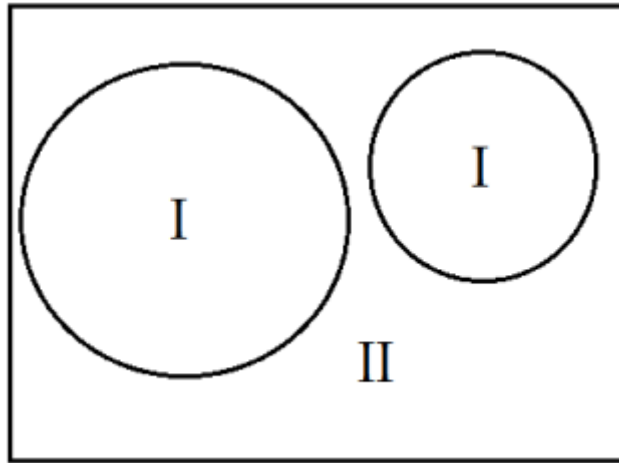


Figure 2.2 : Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II

### 7. La méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. L'idée fondamentale de cette méthode vise à substituer le potentiel d'interaction coulombienne du noyau et les effets des électrons de cœur, considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. Dans un atome, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons chimiques, tandis que les électrons de cœur sont fortement liés au noyau atomique comme conséquence, peu sensible à l'environnement proche des électrons de valence, ce qui implique la considération de l'hypothèse que les orbitales de cœur sont gelées d'où l'expression en anglais « frozen-core approximation ». Ceci consiste à résoudre des équations plus réduites puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte et aussi réduire le nombre des ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde du solide [47]. Cette méthode est utilisée dans le code quantum espresso [48].

Une base d'onde nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à certaines énergies nommée  $E_{\text{cut-off}}$ . On supprime alors les ondes de faibles participations au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur. Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes tandis que les éléments lourds ou les métaux lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissant. Cependant dans la plupart des cas, les électrons de valence sont seuls qui participent aux liaisons

chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux. Les premiers pseudo-potentiels ont été mis en place par Philips et Kleiman [49]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure ( $E_{\text{cut-off}}$ ) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudo-potentiels appelés « soft ». Vanderbilt a développé une base d'onde plus réduite que ces pseudo-potentiels, avec des énergies de coupure encore plus basses [50]. Ces pseudo-potentiels sont appelés « ultra soft ». Ceci permet de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille. Une autre approche est celle du formalisme PAW (Projector Augmented Wave), qui permet de décrire de manière plus correcte que les pseudo-potentiels « classiques », les zones proches des atomes, ou les fonctions d'ondes variant fortement

### **III. Méthode Monte Carlo**

#### **1. Introduction**

La méthode Monte Carlo (MC) est l'une des méthodes les plus employées pour trouver des solutions approximatives à des problèmes variés dans plusieurs domaines en générant des tirages statistiques. Cette méthode sert à obtenir des solutions numériques à des problèmes trop compliqués à résoudre analytiquement. De nos jours, les techniques Monte Carlo sont utilisées dans nombreux domaines : biologies, statistiques, finances, sciences des matériaux, chimie et physique, l'approche Monte Carlo est basée sur l'idée d'échantillonnage aléatoire et l'application de la physique statistique pour calculer la grandeur recherchée [51]. Plusieurs modèles ont été réalisés pour étudier les comportements magnétiques des matériaux complexes ordonnés ou désordonnés. Cependant il existe des matériaux qui sont difficiles à tester par expérience et pour calculer leurs propriétés physiques et chimiques de base dans des conditions extrêmes difficiles à atteindre expérimentalement, la méthode MC permet de calculer facilement et plus rapidement les propriétés de ces systèmes aussi tester les théories par rapport aux observations expérimentales et suggérer des expériences permettant de valider les théories.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode Monte Carlo. Nous commençons par introduire la base théorique de cette méthode et les approximations utilisées, puis nous exposons l'algorithme d'échantillonnage le plus connu l'algorithme de Metropolis.

## 1. Principe

En physique de la matière condensée, le même principe est suivi pour effectuer des programmes Monte Carlo, pour étudier le comportement de divers systèmes complexes [52] et aussi pour déterminer les différentes propriétés thermodynamiques. Basé sur l'utilisation des nombres aléatoires permettant l'estimation des moyennes des grandeurs physiques données par la formulation de Boltzmann Gibbs de la mécanique statistique.

Les premières simulations furent réalisées dans un ensemble canonique ( $N$ ,  $V$  et  $T$  constant), puis la technique fut étendue aux autres ensembles statistiques. L'idée de base est la suivante : la génération d'une séquence aléatoire d'état accessible (chaîne de Markov) dans l'espace des configurations du système puis on échantillonne en privilégiant les régions où le facteur de Boltzmann ( $\exp(-E/K_B T)$ ) est plus élevé (algorithme de Metropolis). La probabilité d'une configuration particulière d'énergie  $E_i$  est donc proportionnelle à ( $\exp(-E_i/K_B T)$ ), c'est-à-dire que l'acceptation d'une configuration de la chaîne est pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzmann. Une propriété d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées [53]. L'utilisation de l'algorithme de Metropolis nous permet de calculer différentes propriétés thermodynamiques dans la suite nous détaillons plus les différents concepts de la méthode Monte Carlo.

## 2. Concepts de la simulation Monte Carlo

### Estimation

L'estimation de toute quantité observable telle que l'aimantation, l'énergie interne... par calculer la moyenne de la quantité dans l'espace des phases surtout les états du spin du système, dans l'ensemble canonique est donnée par :

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_a Q_a e^{-\frac{E_a}{K_B T}}}{\sum_a e^{-\frac{E_a}{K_B T}}} \quad (2.21)$$

Où  $K_B$  est la constante de Boltzmann et  $E$  présente l'énergie interne qui comporte les interactions qui régissent le comportement d'un système, dont la somme s'exécute sur tous les états du système. Le nombre d'états est discret dans le cas particulier de spin, mais dans d'autres cas, il peut être continu. Néanmoins cette formule (2.21) n'est pas efficace pour décrire un système qui va évoluer vers l'état d'équilibre car on néglige l'importance de chaque état par rapport à l'autre pas trop précis. Pour des grands systèmes la meilleure technique est de faire la moyenne sur des sous-ensembles d'états. Cependant il aura une

certaine inexactitude dans le calcul les méthodes Monte Carlo fonctionnent en choisissant au hasard un sous-ensemble d'états  $\{ a_1 \dots a_M \}$  d'une distribution de probabilité  $p_a$ . L'estimation de la quantité  $Q$  devient alors :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{a_i} P_{a_i}^{-1} e^{-\frac{E_{a_i}}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^M Q_{a_j} P_{a_j}^{-1} e^{-\frac{E_{a_j}}{k_B T}}} \quad (2.22)$$

$Q_M$  est l'estimation de la grandeur  $Q$ , Si les nombres  $M$  des états des échantillons augmentés,  $Q_M$  devient une estimation plus précise de  $\langle Q \rangle$ , et quand  $M \rightarrow \infty$ , implique que  $Q_M = \langle Q \rangle$ . Mais comment choisir les états  $M$  pour trouver que  $Q_M$  soit une estimation précise de  $\langle Q \rangle$ , ceci revient à choisir simplement une probabilité  $p_a$  égale pour tous les états, l'équation (2.22) devient :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{a_i} e^{-\frac{E_{a_i}}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\frac{E_{a_j}}{k_B T}}} \quad (2.23)$$

Pratiquement, la détermination des moyennes reste des tâches difficiles, afin de résoudre cette difficulté, une idée de faire un échantillonnage restreint uniquement à des états pertinents. 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.

### Échantillon important

Les valeurs moyennes calculées par la simulation Monte Carlo sont calculées sur la base des états qui évoluent au cours du temps jusqu'à arriver à l'état d'équilibre, sachant que l'état d'équilibre d'un système est décrit par la distribution de Boltzmann. Cette distribution est principalement utilisée pour améliorer l'estimation de la valeur moyenne, le concept d'échantillon important est de créer une chaîne de Markov appropriée dans laquelle les configurations sont choisies en fonction de leur poids, suivant la probabilité de Boltzmann [54].

### Chaîne de Markov

La méthode MC utilise la chaîne de Markov pour générer au hasard les configurations du système. La transition à une configuration notée  $\mathbf{b}$  dépend uniquement de la configuration

précédente notée **a**, c'est-à-dire que la transition, que peut suivre la probabilité  $w(a \rightarrow b)$ , dans une chaîne de Markov est presque local dans le temps et ne dépend que de **a** et **b**. Néanmoins la transition  $w(a \rightarrow a)$  n'est pas obligatoirement interdit ainsi que la transition  $w(a \rightarrow b)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\sum_{a \rightarrow b} w(a \rightarrow b) = 1 \quad (2.24)$$

Dans la simulation MC, la répétition de la chaîne de Markov permet de générer de nouveaux états satisfaisant la distribution de Boltzmann jusqu'à arriver à l'état d'équilibre du système. L'ergodicité et la balance détaillée sont des idées supplémentaires nécessaires pour réaliser le processus de Markov.

### **Ergodicité**

La condition d'ergodicité signifie que le système peut, à partir d'un état donné, assumer tous les états possibles après un temps suffisamment long pendant le processus de Markov [55]. La condition d'ergodicité assure que le système va passer sur tous les états au cours de son évolution.

### **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 [56]. Si le système est en équilibre, les probabilités de transition d'un état vers le même état sont égales, ceci peut être s'exprimer mathématiquement par l'équation suivante :

$$\sum_a P_a w(a \rightarrow b) = \sum_b P_b w(b \rightarrow a) \quad (2.25)$$

La probabilité de transition d'un état **a** à un état **b** est toujours constante et doit vérifier :

$$\sum_{a \rightarrow b} w(a \rightarrow b) = 1 \quad (2.26)$$

Donc :

$$P_a = \sum_b P_b w(b \rightarrow a) \quad (2.27)$$

Malheureusement cette condition n'est pas suffisante pour dire que l'équilibre est décrit par la distribution de Boltzmann-Gibbs. Pour surmonter ceci, une autre la condition supplémentaire de balance détaillée donnée par :

$$\frac{w(a \rightarrow b)}{w(b \rightarrow a)} = \frac{P_b}{P_a} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (2.28)$$

Avec  $\beta = \frac{1}{K_B T}$  ou  $K_B$  est la constante de Boltzmann.

Les équations (2.27) et (2.28) sont des conditions nécessaires pour le choix de la transition de probabilité  $w(a \rightarrow b)$ . L'objectif principale est donc de créer un programme qui construit la chaîne de Markov en fonction des probabilités de transition.

### Taux d'acceptation

Le taux d'acceptation consiste à décomposer la probabilité de transition d'un état à un autre en deux parties :

-Choix de la cible  $g(a \rightarrow b)$

-Acceptation de la transition  $A(a \rightarrow b)$

La probabilité de transition peut être donnée par :

$$w(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b) * A(a \rightarrow b) \quad (2.29)$$

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  $b$ . Sa valeur est aléatoire entre 0 et 1. Cependant afin d'éviter la lenteur de l'algorithme, nous admettons généralement l'acceptation près de 1. Il ne reste plus qu'à ajuster la bonne valeur de  $g(a \rightarrow b)$

### 4. Algorithme de Metropolis pour un modèle d'Ising

L'algorithme de Metropolis est l'une des plus efficaces solutions qui traite les problèmes de simulation en transition de phase magnétique [57]. Cet algorithme est étroitement lié au choix de l'acceptation  $A(a \rightarrow b)$ . Considérons un système possédons  $N$  atomes, à chaque atome on associe un spin  $S_i$  pour décrire un tel système on utilise le modèle simple d'Ising. Avec la dynamique de retourner un seul spin à chaque étape, on  $N$  spins différents donc  $N$  états possibles  $\mathbf{b}$  à atteindre à partir de l'état  $\mathbf{a}$ , ainsi il y a  $N$  probabilités de sélection  $g(a \rightarrow b)$  qui ne sont pas nuls [57]. Chacune d'entre elles prend la valeur suivante :

$$g(a \rightarrow b) = \frac{1}{N} \quad (2.30)$$

Avec ses probabilités de sélection, la relation de la balance détaillée, se relève sous la forme suivante :

$$\frac{w(a \rightarrow b)}{w(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b) * A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a) * A(b \rightarrow a)} = \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (2.31)$$

Avec :

$$A(a \rightarrow b) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_b - E_a)} \quad (2.32)$$

$A_0$  Détermine au hasard. L'algorithme est plus efficace pour des grandes valeurs de l'acceptante  $A(a \rightarrow b)$ .

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

$$A(a \rightarrow b) = \begin{cases} e^{-\beta(E_b - E_a)} & \text{si } E_b > E_a \\ 1 & \text{si } E_b < E_a \end{cases} \quad (2.33)$$

Pour le premier cas  $E_b > E_a$  la transition d'un état **a** à un état **b** peut-être accepté avec une probabilité  $e^{-\beta(E_b - E_a)}$

Pour le deuxième cas  $E_b < E_a$  la transition est acceptée, vu que le système tend à minimiser son énergie.

## 5. Implémentation

L'algorithme de Metropolis sera utilisé dans notre cas pour la détermination des propriétés magnétiques. Les étapes de calcul sont les suivantes :

1) On choisit une configuration initiale, par exemple :

- tous les spins alignés ou bien tous les spins sont aléatoirement distribués.

2) On choisit un spin 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  $\Delta E \leq 0$  alors le retournement de ce spin est accepté.

6) Si  $\Delta E > 0$ , on tire un nombre  $r$ , suivant une loi uniforme sur le segment  $[0,1[$ .

Si  $r \leq e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$  alors le retournement est accepté

Sinon si le retournement ne sera pas permis, et le spin retourné va revenir à son état initial d'avant le retournement.

7) On calcule les grandeurs suivantes : aimantation par spin, susceptibilité par spin, coefficient <Binder cumulant>.

On peut résumer l'algorithme de Metropolis sur la Figure suivante :

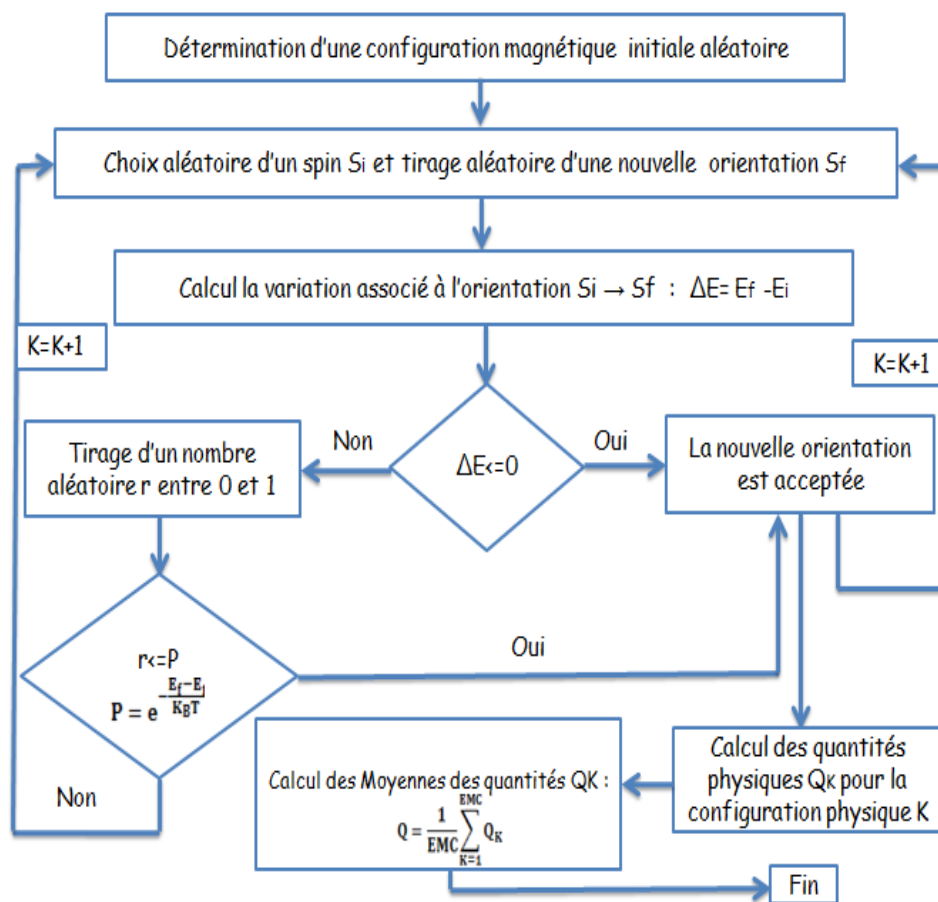


Figure 2.3 : Organigramme d'un programme Monte Carlo

## 6. Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les différentes approches théoriques qui permettent de définir les propriétés physiques d'un matériau :

-La théorie de la densité fonctionnelle, permettant grâce à son utilisation de déterminer l'état fondamental du système étudié ce qui permet de calculer plusieurs propriétés physiques.

Cependant, malgré le grand succès de la DFT, cette approche souffre de plusieurs défauts, ce qui impacte les résultats DFT, sur certains systèmes, le choix d'une fonctionnelle plutôt qu'une autre, ou d'une approximation par rapport à une autre approximation, ou bien d'un choix d'un type de pseudo..., il n'existe pas des véritables critères pour choisir.

-La méthode Monte Carlo est une autre approche efficace qui permet de déterminer plusieurs propriétés magnétique, dynamique, électrique ..... La combinaison de ses deux approches permet de comprendre de plus proche et d'étudier les propriétés citées auparavant d'un système.

**Chapitre 3 : Généralités sur les composés**  
**TbMnO<sub>3</sub> et YMnO<sub>3</sub>**

## I. Introduction

Un couplage direct entre l'ordre magnétique et la ferroélectricité a été démontré dans de nombreux matériaux multiferroïques dits du type II dans lesquels la ferroélectricité apparaît comme conséquence d'une transition magnétique. Dans ce contexte la famille des composés  $\text{RMnO}_3$  apparaissent comme une famille des matériaux très attractifs pour nombreuses applications dans différents domaines : la réfrigération magnétique, spintronique. Le Manganite de Terbium,  $\text{TbMnO}_3$  et le Manganite de Yttrium,  $\text{YMnO}_3$  présentent des structures magnétiques compliquées à basse température et des polarisations importantes de l'ordre de  $800 \mu\text{C}/\text{m}^2$  et  $250 \mu\text{C}/\text{m}^2$  en dessous de 40 K [60,66], produites à cause d'une transition magnétique. Ces deux matériaux présentent des propriétés remarquables à basse température qui permettent leur exploitation dans la réfrigération magnétique à basse température d'une part, dans le domaine de spintronique d'une autre part. Dans ce chapitre on s'intéresse aux propriétés électroniques, magnétiques, électriques et magnétocaloriques des matériaux  $\text{TbMnO}_3$  et  $\text{YMnO}_3$  dans la suite nous exposerons les différents résultats expérimentaux obtenus sur ces deux composés.

## II. Présentation du composé $\text{TbMnO}_3$ et état d'art

### 1. Structure

À température ambiante le manganite de Terbium ( $\text{TbMnO}_3$ ) se cristallise dans une structure orthorhombique dans le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  [58]. Ce système possède une structure de type pérovskite  $\text{ABO}_3$ , dans lequel les ions de terre rare  $\text{Tb}^{3+}$  sont situés aux sites B tandis que les ions de  $\text{Mn}^{3+}$  sont situés aux sites A, à l'intérieur d'octaèdres d'oxygènes (voir la Figure 3.1). Cette structure pérovskite présente une double distorsion structurelle, une provient du grand rayon de terre rare Tb, et l'autre d'une distorsion des octaèdres dus à l'effet de Jahn-Teller. Les paramètres de la maille orthorhombique ont pour valeurs :  $a=5.3019\text{Å}$ ,  $b=5.8557\text{Å}$  et  $c=7.4009\text{Å}$  [58], ainsi les positions atomiques sont présentées dans le tableau 3.1.

Table 3.1 : Les positions des atomes dans la maille élémentaire of TbMnO<sub>3</sub>

Atome	x	y	z	Position de Wyckof
Tb	0.9836	0.0810	1/4	(c)
Mn	0.5	0	0	(b)
O <sub>1</sub>	0.1083	0.4694	1/4	(b)
O <sub>2</sub>	0.7085	0.3267	0.0523	(d)

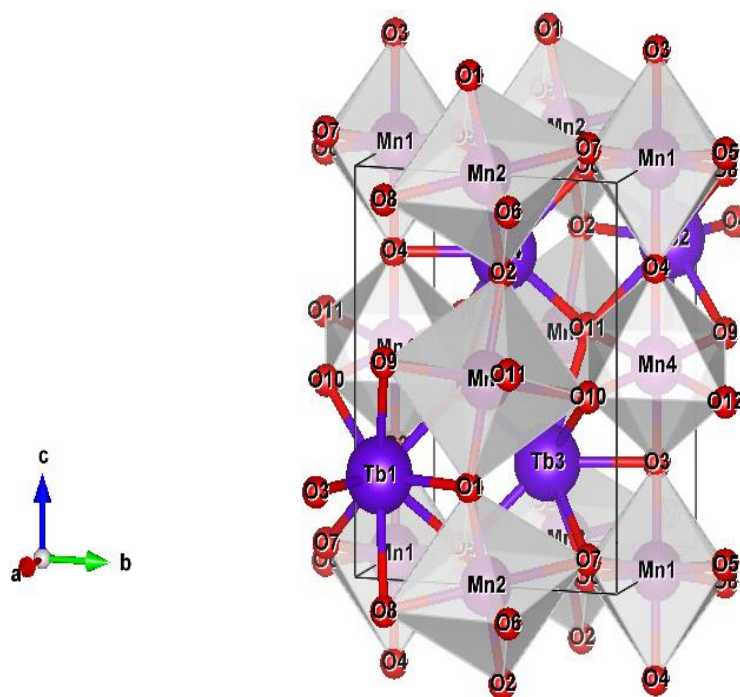


Figure 3.1 : La maille élémentaire de TbMnO<sub>3</sub>

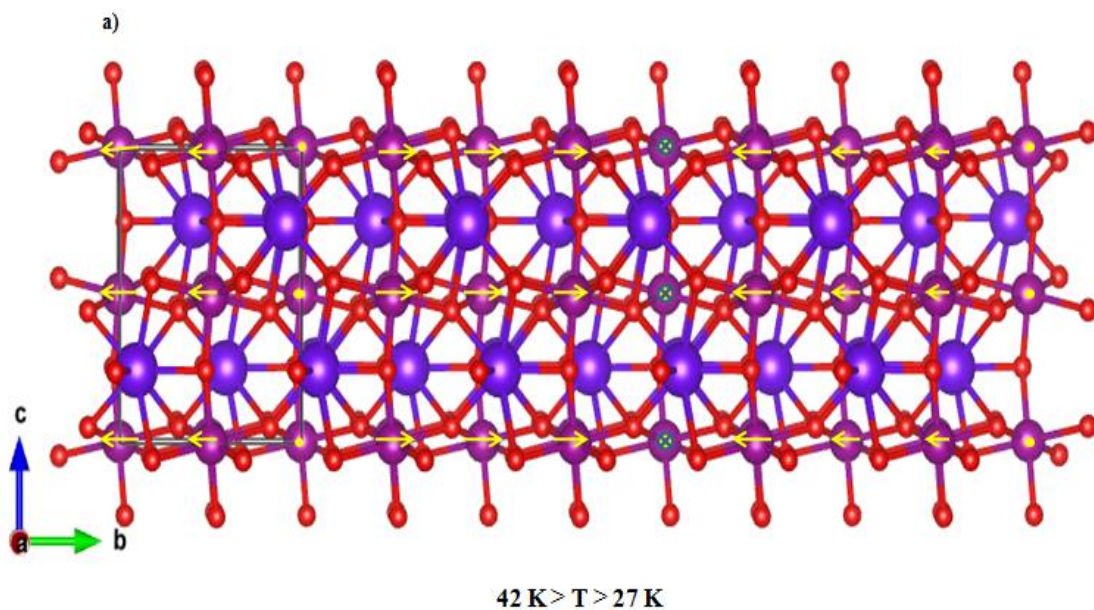
## 2. Propriétés Magnétiques

TbMnO<sub>3</sub> possède trois phases magnétiques, deux phases sont liées à l'ordonnement magnétique des spins Mn<sup>3+</sup> avec une température de Néel T<sub>N1</sub>= 42 K et T<sub>N2</sub>= 27 K. La troisième phase magnétique est associée à l'ion Tb<sup>3+</sup> à une température de transition T<sub>N</sub><sup>Tb</sup>=7 K.

En dessous de  $T_{N1}$ , les spins des ions  $Mn^{3+}$  s'ordonnent anti-Ferro magnétiquement et forment une structure magnétique sinusoïdale incommensurable le long de l'axe **b** dont le vecteur de propagation  $(0, q_y, 0)$  avec  $q_y=0.29$  [59,60].

À  $T_{N2}$  la structure magnétique devient plus complexe, passant d'une structure colinéaire à une structure non colinéaire, qui met en évidence la compétition des interactions entre les premiers et seconds proches voisins ce qui met en évidence le mécanisme de la frustration magnétique. Les spins des ions  $Mn^{3+}$  formant une structure magnétique cycloïde incommensurable tournant dans le plan  $(bc)$  [59], au cours de cette transition magnétique une polarisation électrique apparaît le long de l'axe **c** la valeur expérimentale rapportée de cette polarisation est  $P_c \sim (700 - 800 \mu C/m^2)$  [60].

À  $T_N^{Tb}$  un nouvel ordre magnétique apparaît dû à l'ordonnement magnétique des ions de  $Tb^{3+}$  [59] qui s'ordonnent antiferromagnétique le long de l'axe **a** pour former un ordre quasi-longue portée se propagent le long de l'axe **b** et ayant pour vecteur de propagation  $(0, q_y, 0)$  avec  $q_y=0.42$  [61]



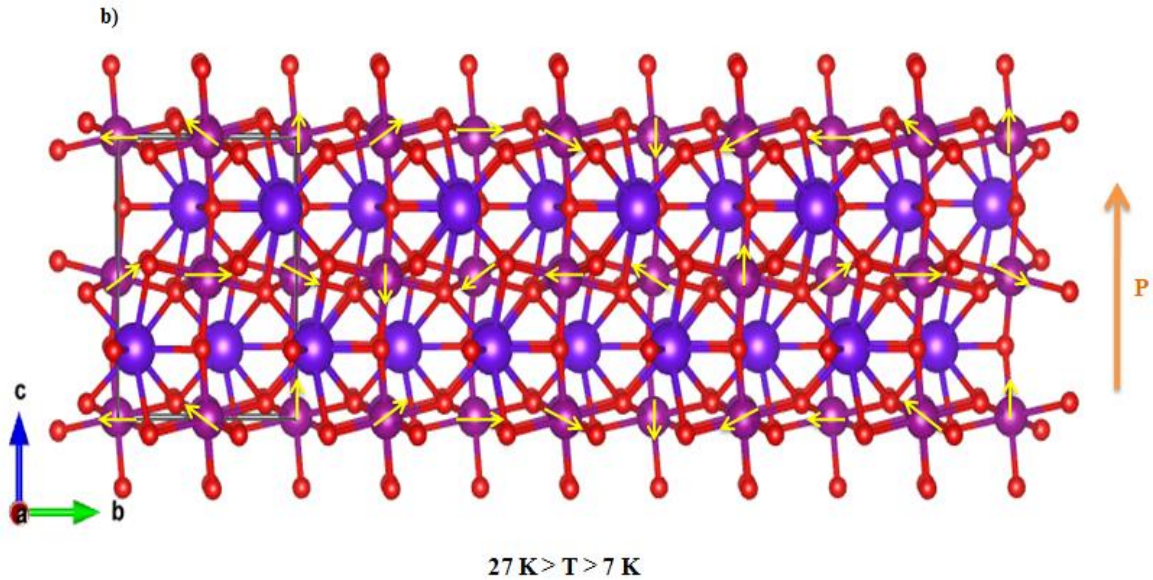


Figure 3.2 : Représentation simplifiée des ordres magnétiques dans  $\text{TbMnO}_3$  : a) ordre antiferromagnétique sinusoïdal des spins des ions de manganèse se propagent suivant l'axe **b** à  $T_{N1}=42 \text{ K}$ , b) cycloïde incommensurable forme par les spins de  $\text{Mn}^{3+}$  tournant dans la plane (**bc**) à  $T_{N2}=27 \text{ K}$ .

### 3. Ferroélectricité impropre et couplage magnéto-électrique

Le manganite de Terbium est un multiferroïque du type II dans lequel la ferroélectricité est induite par un ordre de spins magnétique non colinéaire. Elle apparaît grâce à la transition magnétique du manganèse à  $T_{N2}=27 \text{ K}$  le long de l'axe **c**. La plupart des théories développées attribuant l'origine de cette ferroélectricité à une interaction de Dzyaloshinskii-Moriya inversée. Les mesures de la constante électrique de  $\text{TbMnO}_3$  effectués dans la référence [60] montrent que l'anomalie à  $T_{N2}$  produit une polarisation électrique spontanée suivant l'axe **c** sa valeur est  $P_c = 800 \mu\text{C}/\text{m}^2$  (Figure 3.3) [60]. De nombreux mesure ont été effectués sur la polarisation électrique du  $\text{TbMnO}_3$  sous l'effet du champ magnétique montrant le switch de la polarisation électrique de l'axe **c** à l'axe **a** lors de l'application d'un champ extérieur supérieur de  $5 \text{ T}$  le long de la direction de modulation magnétique l'axe **b** [60].

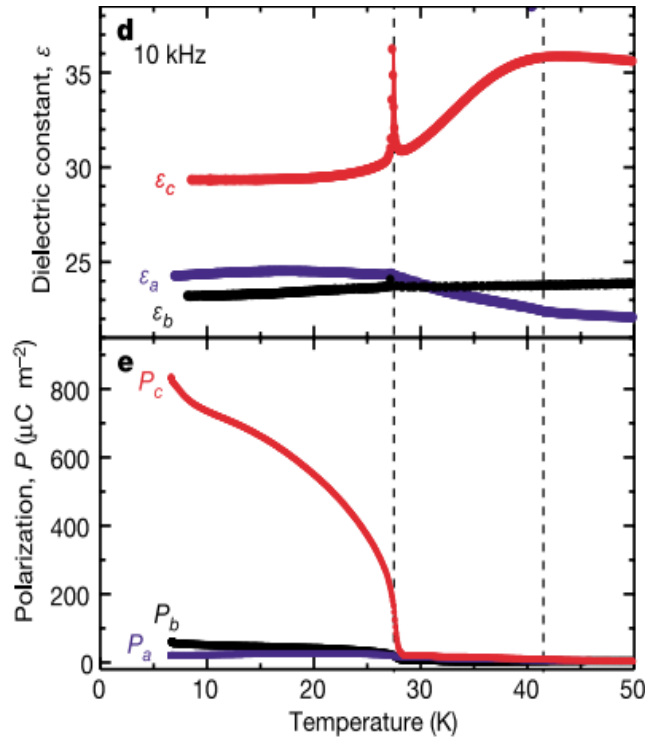


Figure 3.3 : d) le profil de la constante diélectrique, c) polarisation électrique spontanée mesure expérimentalement suivant les 3 axes en fonction de la température [60].

#### 4. Propriétés magnétocaloriques

De nombreuses études expérimentales ont porté sur les propriétés magnétocaloriques de l'orthorhombique  $\text{TbMnO}_3$  [62,63]. Montrant des propriétés incroyables à basse température du matériau, une large variation de l'entropie magnétique de l'ordre  $\Delta S = -18.0 \text{ J/Kg.K}$  pour un champ magnétique appliqué de 7T suivant l'axe **a** qui est l'axe de facile aimantation pour  $\text{TbMnO}_3$  autour de la température de l'ordonnement de terre rare  $\text{Tb}^{3+}$  [62,63], et une capacité de réfrigération magnétique suivant le même axe à 7T de  $309.7 \text{ J/Kg}$  tandis que les mesures effectués avec un champ magnétique appliqué le long de l'axe **b** avec un champ de 7T montrant des valeurs inférieures par rapport à celle-ci effectuée suivant l'axe **a** voir la Figure 3.4 [62]. Cependant la différence entre les deux axes est de l'ordre  $-11.4 \text{ J/Kg.K}$  (Figure 3-4). Récemment une étude expérimentale sur  $\text{TbMnO}_3$  a démontré qu'aussi par rotation d'un angle de  $90^\circ$  entre l'axe **a** et l'axe **b** on obtient une variation de l'entropie magnétique de  $\Delta S_{ba} = -8.2 \text{ J/Kg.K}$  à 7T [62], aussi par rotation entre l'axe **a** et **c** d'angle de  $90^\circ$ , on obtient une variation inférieure à celle-ci obtenue pour la rotation (**ba**) qui égale à  $\Delta S_{ca} = -5.42 \text{ J/Kg.K}$  pour un champ de 7T [63].

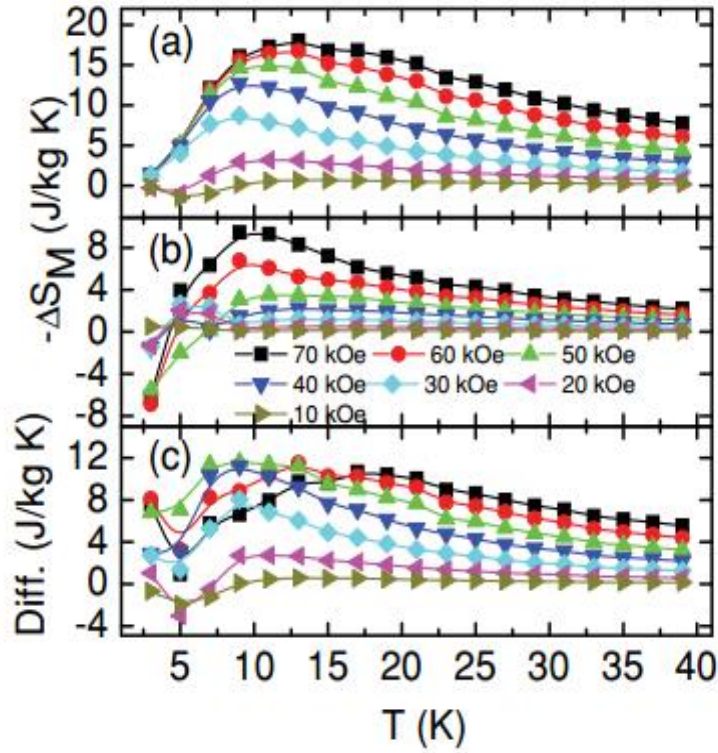


Figure 3.4 : La variation de l'entropie magnétique de  $\text{TbMnO}_3$  pour différents champs et suivant l'axe **a**, l'axe **b** et la différence entre l'axe **a** et l'axe **b** [62].

### III. Présentation du composé $\text{YMnO}_3$ et état d'art

#### 1. Structure

Le **multiferroïque**  $\text{YMnO}_3\text{Se}$  cristallise dans structure orthorhombique avec un groupe d'espace  $\text{Pbnm}$  ( $n=62$ ) avec un facteur de Goldschmidt  $0.8 < t < 1$ . Possédant une structure identique au composé  $\text{TbMnO}_3$ . La Figure 3.5 présente la structure de la maille orthorhombique. Cette maille est caractérisée par trois paramètres du réseau distincts :  $a=5.245 \text{ \AA}$ ,  $b=5.828 \text{ \AA}$  et  $c=7.33 \text{ \AA}$  [64] et 3 angles  $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$ , les positions atomiques sont présentées dans le tableau 3.2.

Table 3.2 : les positions atomiques du composé YMnO<sub>3</sub>

Atome	X	y	z
Y	0.017610	0.084830	1/4
Mn	1/2	0	0
O <sub>1</sub>	0.61224	0.96229	1/4
O <sub>2</sub>	0.29892	0.32844	0.05366

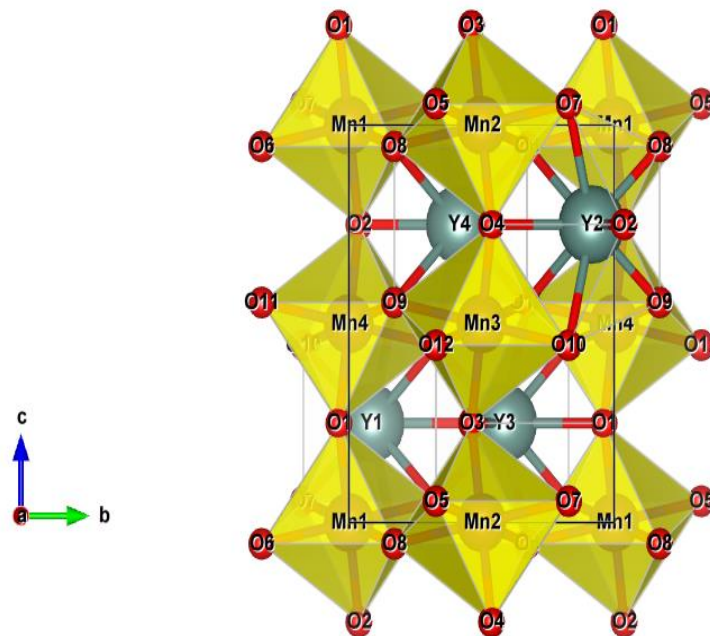


Figure 3.5 : présentation de la structure cristalline de l'orthorhombique YMnO<sub>3</sub>

### 1. Propriétés magnétiques

À température ambiante le manganite de yttrium est paramagnétique à  $T_{N1}=42$  K, les moments magnétiques de  $Mn^{3+}$  transit vers une structure magnétique sinusoïdale incommensurable rapporté selon la référence [65], se propagent le long de l'axe **b** puis une structure antiferromagnétique type E à 30 K [64]. Durant la deuxième transition une polarisation ferroélectrique apparaît perpendiculaire à l'axe **c** dont l'ordre  $P < 0.1 \mu C/cm^2$  [66]. La Figure 3.6 montre l'existence des deux transitions magnétiques dans le profil de la susceptibilité magnétique d'YMnO<sub>3</sub>. Dans d'autres travaux sur l'orthorhombique

YMnO<sub>3</sub>, la transition magnétique s'effectue d'un ordre antiferromagnétique à une structure hélicoïdale qui se propage avec un vecteur de propagation  $k$  (0,q<sub>y</sub>,0) avec q<sub>y</sub>=0.0789 [65].

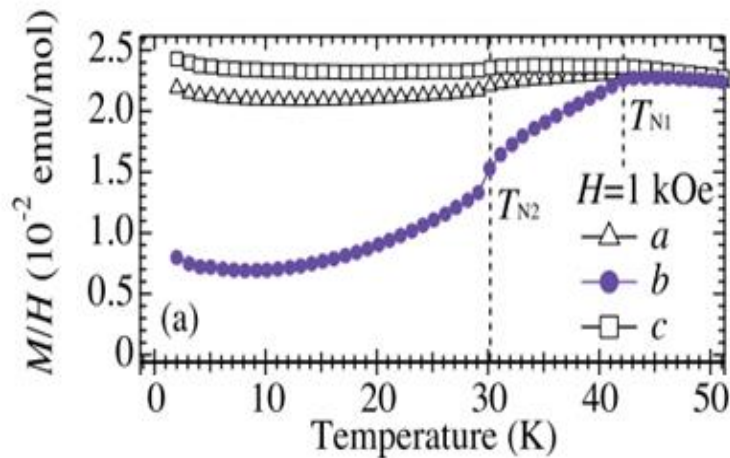


Figure 3.6 : le profil de dépendance de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sous un champ de 1 KOe [64].

#### 4. Propriétés Ferroélectriques

YMnO<sub>3</sub> est un ferroélectrique impropre de la même manière pour l'orthorhombique TbMnO<sub>3</sub>, la ferroélectricité provient d'origine magnétique. En effet, lors de la transition de la structure sinusoïdale vers une structure antiferromagnétique type E ou vers une structure hélicoïdale [64,65] à 30 K, une polarisation ferroélectrique apparaît perpendiculaire à l'axe **c**, la valeur de cette polarisation :  $P \sim 250 \mu\text{C}/\text{m}^2$  [66] ce qui est 3 fois inférieur à celle obtenue dans TbMnO<sub>3</sub>. La Figure 3.7, montre la variation de la polarisation de YMnO<sub>3</sub> en fonction de la température, et la petite image à droite le profil de cette polarisation en fonction du champ à température constant 4.5 K, cette polarisation est perpendiculaire l'axe **c** [66]. Dans de nombreux articles l'ordre de cette polarisation dans la phase du type E se situe dans la gamme [250,8000] $\mu\text{C}/\text{m}^2$ [67].

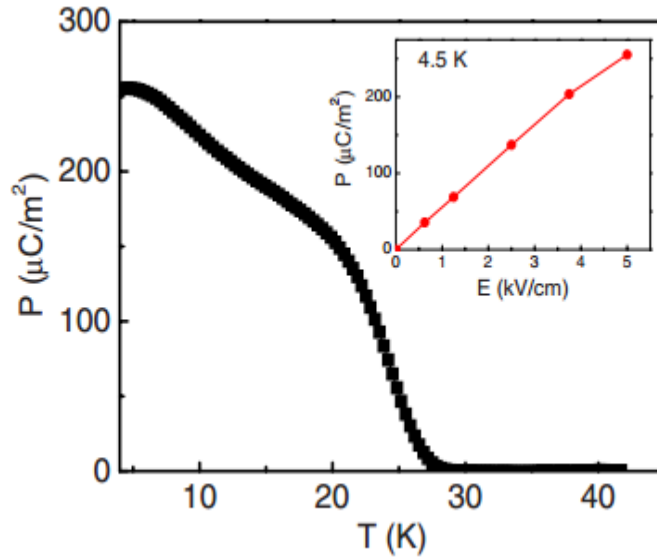


Figure 3.7 : La dépendance de la polarisation électrique en fonction de la température [66]

### 7. Propriétés Magnétocaloriques

Le couplage magnétocalorique pour le composé  $\text{YMnO}_3$  n'est pas été trop étudié. Néanmoins l'évaluation de cette propriété a été réalisée expérimentalement sur un échantillon [68] qui a démontré que ce composé possède une variation entropie magnétique  $-\Delta S$  à température  $T_{\text{N1}}=42$  K qui de l'ordre de  $1 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , une variation de température adiabatique  $\Delta T_{\text{ad}}$  de 2.2 K et une capacité relative de réfrigération (RCP) de 64.41 J/Kg pour une variation de champ entre 0 et 10 T [68]. La Figure 3.8 illustre la variation de l'entropie magnétique pour différentes variations du champ magnétique et en fonction de la température [68].

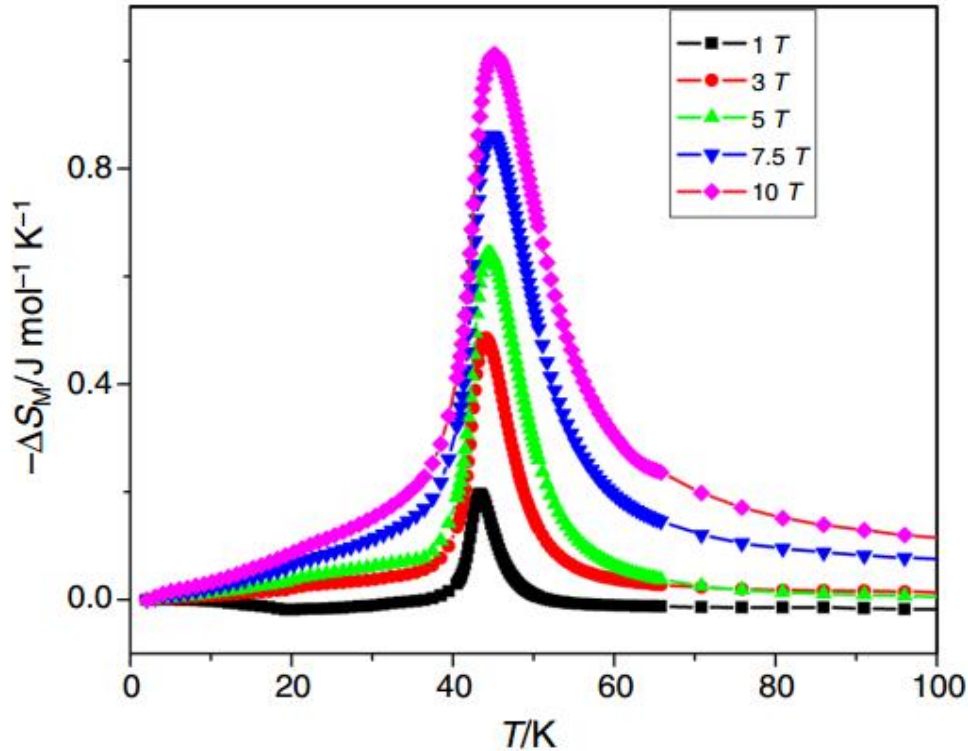


Figure 3.8 : la variation de l'entropie magnétique en fonction de la température et pour différents champs [68].

### Conclusion

Durant ce chapitre nous avons présenté toutes les propriétés physiques ; électroniques, magnétiques, électriques et magnétocaloriques des deux matériaux  $\text{TbMnO}_3$  et  $\text{YMnO}_3$  par la présentation des différentes recherches expérimentales effectuées sur les deux composés. D'un point de vue propriété électronique, les deux composés cristallisent dans des structures orthorhombiques [58, 64]. Magnétiquement pour  $\text{TbMnO}_3$  il transite 3 transitions magnétiques à 42 K, 27 K et 7 K [59, 60, 61]. Cependant pour  $\text{YMnO}_3$  il transite 2 transitions magnétiques à 42 K et à 30 K [64, 65]. Les deux matériaux possèdent une transition électrique conséquence d'une transition de structure magnétique pour  $\text{TbMnO}_3$  à 27 K [60] et pour  $\text{YMnO}_3$  à 30 K [66]. Pour les propriétés magnétocaloriques les deux matériaux montrent ses propriétés à basses températures, pour  $\text{TbMnO}_3$  à 7 K pour un champ magnétique de 7 T il possède une variation d'entropie magnétique  $-\Delta S$  de l'ordre de 18 J/Kg.K et une capacité relative de refroidissement (RCP) de 309.7 J/Kg [62, 63]. Néanmoins pour  $\text{YMnO}_3$  ses propriétés se présentent à 42 K avec une variation d'entropie magnétique, une variation de température adiabatique et une capacité relative de refroidissement de l'ordre 1 J/mol.K, 2.2 K et 64.41 J/Kg pour un changement de champ magnétique de 10 T [68].

## **Chapitre 4 : Étude des propriétés magnétiques et magnétocaloriques de TbMnO<sub>3</sub> et YMnO<sub>3</sub>**

## I. Introduction

Dans les trois chapitres précédents, nous avons présenté la définition des matériaux multiferroïques leurs propriétés et leur domaine d'application, nous avons exposé les différents aspects physiques reliés à eux, puis nous avons abordé les méthodes de calcul qui permettent d'évaluer ses types des matériaux : la méthode DFT et l'approche Monte Carlo. Pour le choix des composés choisis pour être étudié durant cette thèse nous avons opté pour la famille  $\text{RMnO}_3$  ou ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Y}$ ) qui se cristallisent dans des structures orthorhombiques et qui présentent des propriétés physiques intéressantes détaillées, dans le chapitre 3, qui a été consacré aux études expérimentales portées sur les deux matériaux. Notre travail dans cette dernière partie consiste à exposer et discuter les résultats trouvés par les méthodes citées auparavant.

## II. Etude de composé $\text{TbMnO}_3$

### 1. Structure cristalline du $\text{TbMnO}_3$

Le composé  $\text{TbMnO}_3$  se cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Pbnm}$ ). Les ions de Terbium sont entourés par des octaèdres de  $\text{MnO}_6$  qui sont liés entre eux par les coins selon les trois axes cristallins (Figure 4.1). Les paramètres de la maille élémentaire sont présentés dans le tableau 4.1.

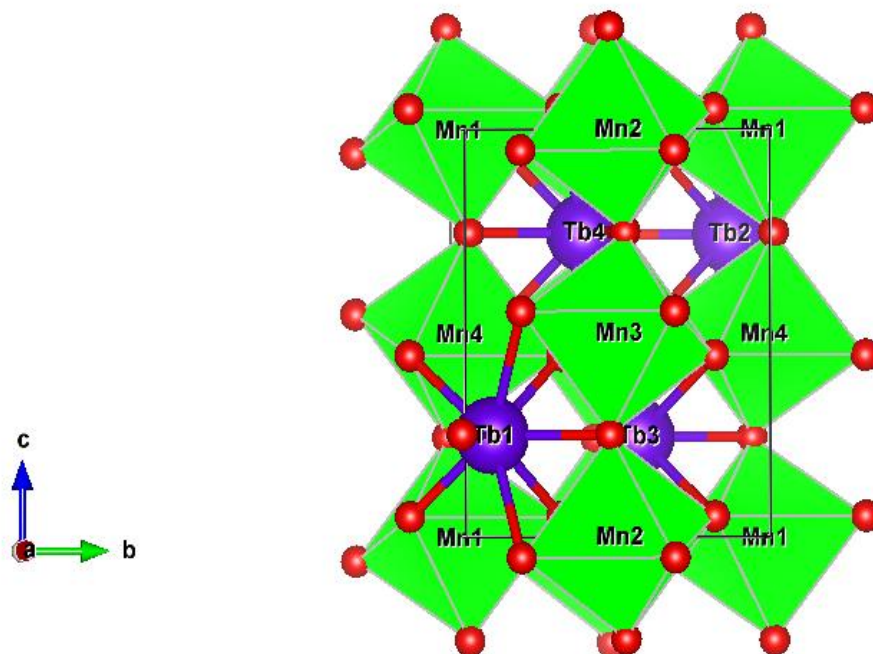


Figure 4.1 : La maille élémentaire de  $\text{TbMnO}_3$  [80]

Avant d'entamer les différentes propriétés physiques nous commençons par l'optimisation des paramètres de la maille de l'orthorhombique TbMnO<sub>3</sub> par l'utilisation de la méthode DFT implémenté dans le code Wien2k [69] en se basant sur l'approximation du gradient généralisée GGA [70], les résultats obtenus montrent un bon accord avec les résultats trouvés dans l'expérimental [58] (voir le Tableau 4.1)

Tableau 4.1 : Comparaison entre les paramètres de maille expérimentales et optimisés avec l'approximation GGA

	a	b	c	$\alpha, \beta, \gamma$
Les paramètres expérimentaux	5.3 Å	5.8 Å	7.4 Å	$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$
Les paramètres optimisés par l'approximation GGA	5.28 Å [80]	5.82 Å [80]	7.39 Å [80]	$\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$

## 2. Propriétés électroniques de TbMnO<sub>3</sub>

L'existence de deux éléments magnétiques : élément métal Mn (3d) et élément terre rare Tb (4f) rend la description du comportement électronique un peu difficile d'où la nécessité d'introduire certaines corrections comme l'effet spin orbite pour élément de terre rare Tb qui sert à tenir en compte le moment orbital des électrons qui se couple avec le champ électrique créé par son mouvement autour du noyau. Cet effet de spin orbite est plus important pour les terres rares que dans les métaux de transition. Cependant nous employons aussi une correction d'Hubbard pour élément de terre rare (4f) et élément de transition (3d) afin de mieux décrire l'interaction magnétique entre eux. Le choix de ses corrections n'a pas été arbitraire nous avons opté d'une correction  $U=2$  eV pour les ions de Mn<sup>3+</sup> et 6 eV pour les ions de Tb<sup>3+</sup>. La famille de RMnO<sub>3</sub> est connue par des comportements semi-conducteurs pour TbMnO<sub>3</sub> l'énergie du gap trouvé expérimentalement est de l'ordre de 0.5 eV [71,72] on se basant sur cette information nous avons testé plusieurs approximations afin de trouver le gap expérimental aussi sur la variation du moment magnétique du spin de l'atome de Tb [73]. En fixant la correction sur les atomes Mn et en balayant la correction sur les atomes de Tb dans une supercellule de 1×1×1 nous avons obtenu les résultats suivants (Figure 4.2).

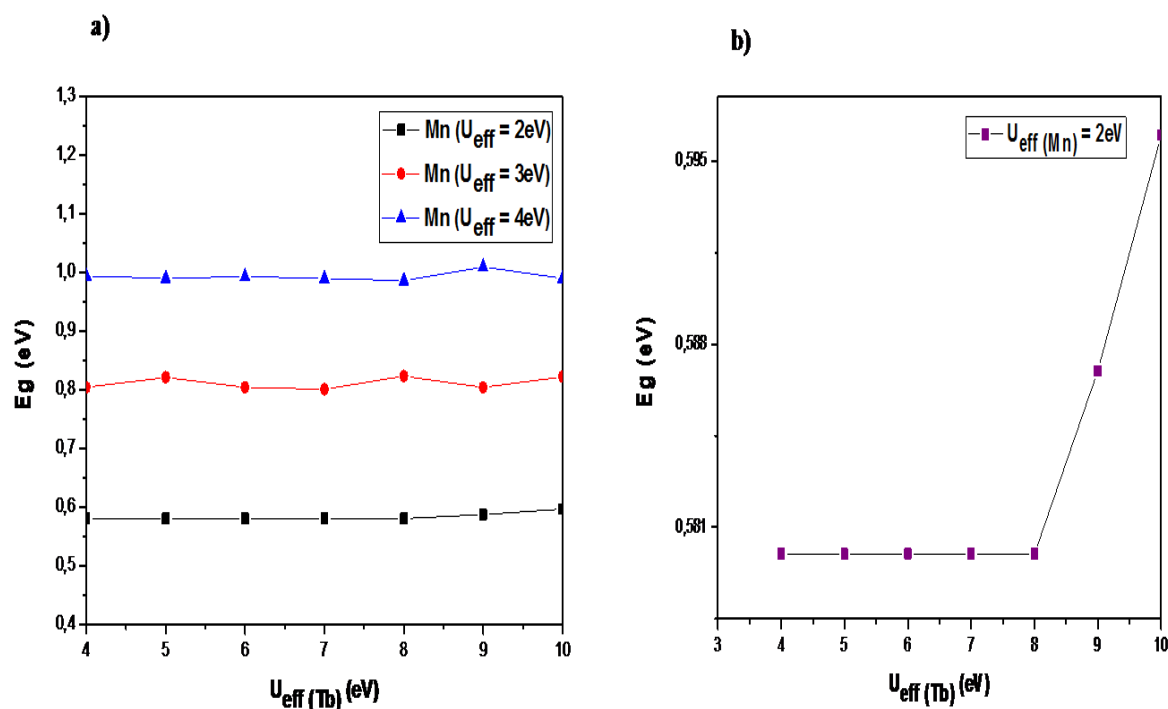


Figure 4.2 : a) : La variation de l'énergie du gap en fonction de la correction de Tb pour chaque valeur fixe de la correction de Mn (2, 3, et 4 eV) en utilisant l'approximation GGA+U+SO. b) Un zoom pour une correction de Mn  $U_{\text{eff}} = 2\text{eV}$  [80].

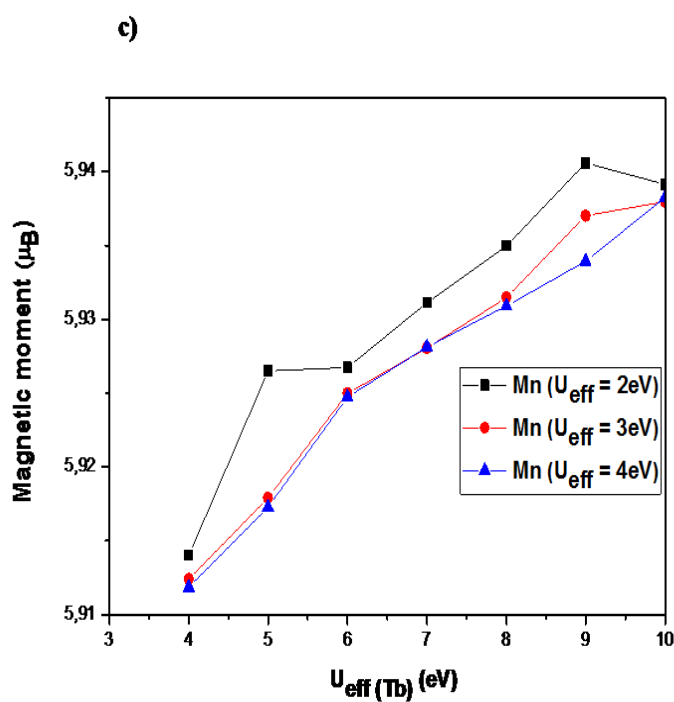


Figure 4.3 : c) La variation du moment magnétique en fonction de la correction Tb pour chaque valeur fixe de correction Mn en utilisant l'approximation GGA+U+SO [80].

D'après cette Figure nous constatons que la bonne correction qui permet de mieux décrire le comportement électronique est de prendre  $U=2\text{eV}$  pour le Mn et  $6\text{ eV}$  pour le Tb nous arrivons à trouver la valeur du gap. Nous avons aussi visualisé la variation du moment magnétique de spin Tb en fonction des corrections en suivant la même procédure pour celle du gap (Figure 4.3), une variation fort du moment magnétique de spin de l'atome de Tb pour une correction fixe de Mn de  $2\text{ eV}$  par rapport autre correction de Mn ( $U_{\text{eff}}=3,4\text{ eV}$ ), tous ces résultats justifie notre choix des corrections que nous avons utilisé.

### 3. Densité d'états électronique

Pour obtenir une compréhension approfondie de la structure électronique de l'orthorhombique  $\text{TbMnO}_3$ , nous avons calculé la densité d'états électronique totale et partielle du composé entre  $-8$  et  $8\text{ eV}$  dans l'état ferromagnétique entre les atomes de Mn et Tb avec l'approximation GGA+U+SO.

La Figure 4.4 montre le caractère semi-conducteur du composé [80], ce qui confirme les résultats de la littérature [71.72]. Pour plus de détail sur le comportement électronique nous avons tracé la densité d'état du composé  $\text{TbMnO}_3$ , d'après la Figure 4.4, nous constatons que la bande de valence est constitué des 3 éléments le Mn et l'oxygène, et le Tb qui sont localisés dans la gamme de  $-8$  to  $-6\text{ eV}$ , puis on remarque la forte hybridation qui existe entre les états  $3d$  du Mn et celle  $2p$  de O, l'hybridation p-d qui joue un rôle important dans la création de la polarisation électrique dans ces composés  $\text{RMnO}_3$ .

Cependant la bande de conduction est formé principalement du  $3d$  de Mn et  $4f$  du Tb. Dans la Figure 4.5 nous montrons des mécanismes très important relié aux métaux de transition dans les pérovskites du type  $\text{ABO}_3$  dans un environnement octaédrique, l'effet du champ cristallin [74] qui caractérise les états  $3d$ , cet effet se traduit par la subdivision des niveaux des orbitales d on deux sous-niveaux les  $t_{2g}$  et  $e_g$  puis le mécanisme de Jahn Teller qui résulte encore une autrefois la subdivisions des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  ont des sous-niveaux. Toutes ces distorsions sont des facteurs importants pour la création de la polarisation électrique dans  $\text{TbMnO}_3$ .

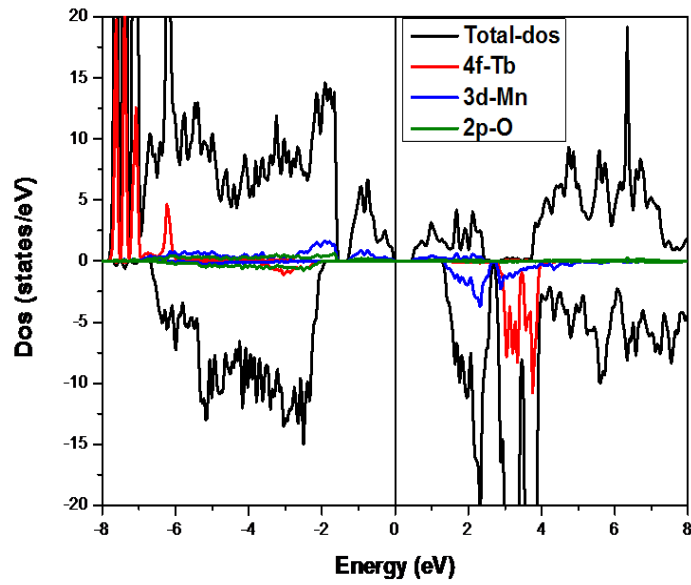


Figure 4.4 : La densité d'états électronique totale et partielle du TbMnO3 dans la configuration ferromagnétique montre un comportement semi-conducteur. Les contributions des états 4f de Tb, des états 3d de Mn et des états 2p de O sont également aussi présentés [80].

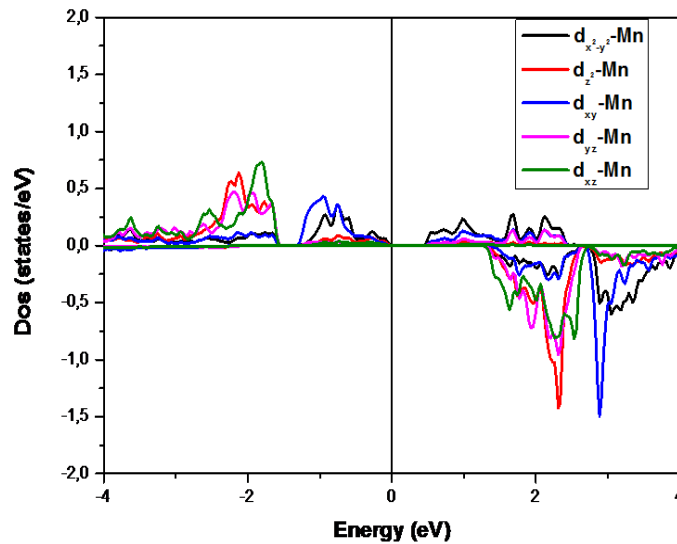


Figure 4.5 : Les niveaux d'énergie  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  de  $e_g$  et les orbitales  $t_{2g}$  de 3d-Mn [80].

#### 4. Propriétés magnétiques du TbMnO<sub>3</sub>

Afin de comprendre l'ordre magnétique dans ce composé, nous avons calculé l'énergie totale pour plusieurs configurations : débutant par 4 arrangements des spins pour les atomes des manganèses en fixant un arrangement ferromagnétique pour les atomes de terbiums durant les 4 arrangements : Ferromagnétique (FM) et trois antiferromagnétiques (AFM), AFM du type A (AFM-A), AFM du type C (AFM-C) et AFM du type G (AFM-G) pour les atomes de Mn [80].

De la même façon nous calculons cette fois-ci les trois configurations AFM (A, C, G) pour les atomes de Tb mais cette fois en fixant les atomes de Mn dans un arrangement ferromagnétique. Et pour déterminer le comportement entre les atomes de Tb et celle des Mn nous avons calculé une configuration supplémentaire qui consiste à un arrangement antiferromagnétique entre plan similaires à celles de l'antiferromagnétique type -A.

Les résultats de toutes ces configurations sont présentés dans les Tableaux 4.2, 4.3, 4.4 suivants :

Tableau 4.2 : Les énergies totales des trois antiferromagnétiques configurations des atomes de manganèses

	<b>A-type</b>	<b>C-type</b>	<b>G-type</b>
<b>E (Ry)</b>	-104830.3698	-104830.3535	-104830.3626

Tableau 4.3 : Les énergies totales des trois antiferromagnétiques configurations des atomes de terbiums

	<b>A-type</b>	<b>C-type</b>	<b>G-type</b>
<b>E (Ry)</b>	-104830.3641	-104830.3637	-104830.3636

Tableau 4.4 : Les énergies totales des arrangements ferromagnétiques et antiferromagnétiques entre les atomes de Mn et de Tb

	<b>Ferro Mn-Tb</b>	<b>AFM (A-type) Mn-Tb</b>
<b>E (Ry)</b>	-104830.3547	-104830.3737

D'après ces trois tableaux on constate que l'énergie totale de l'arrangement antiferromagnétique type -A entre les atomes de Tb et du Mn, s'est révélé inférieure aux énergies des autres arrangements de spin qui correspond à la configuration la plus stable énergétiquement d'une part, d'autre part à partir des tableaux 4.2 et 4.3 apparaît que par comparaison des énergies des trois types d'antiferromagnétiques (A,C, G) soit pour les atomes de Tb et de Mn la configuration la plus favorable pour les deux est AFM type -A [80]. L'existence de plusieurs types d'interactions qui sont antiferromagnétiquement montre le caractère antiferromagnétique de ce composé, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux rapportés dans plusieurs recherches scientifiques [72].

Dans la prochaine section ces énergies seront utilisées pour déterminer des paramètres importants qui caractérisent les interactions magnétiques.

### 5. Le modèle d'Ising pour TbMnO<sub>3</sub>

Nous avons étudié par la DFT implémentée dans le code Wien2k [69] plusieurs propriétés. Néanmoins l'évaluation de ces propriétés physiques avec cette méthode se fait à T=0 K pourtant pour avoir évalué l'effet de la température il nous faudra passer à la simulation Monte Carlo, il nous faudra aussi définir un modèle physique qui va décrire notre système.

L'Hamiltonian du système TbMnO<sub>3</sub> en utilisant le modèle d'Ising est présenté dans l'équation 4.1 [80] :

$$H_{\text{ising}} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - J_3 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - J_4 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - J_5 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z \sigma_j^z - h \sum_i (S_i^z + \sigma_i^z) \quad (4.1)$$

Avec J<sub>1</sub> présent le couplage entre plan des atomes Mn et J<sub>2</sub> est le couplage dans les plans entre les atomes de manganèses. Cependant pour les atomes de terbiums J<sub>3</sub> et J<sub>4</sub> présentent leurs couplages dans les plans et entre planes et J<sub>5</sub> définit le couplage magnétique entre les atomes de Mn et du Tb (voir Figure 4.6). S<sub>i,j</sub><sup>z</sup> et σ<sub>i,j</sub><sup>z</sup> sont les spins des atomes du manganèse et du terbium suivant l'axe z.

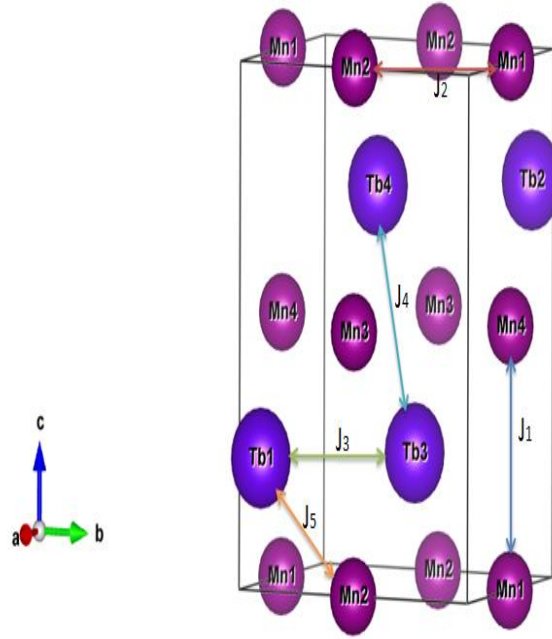


Figure 4.6 : présentation des couplages magnétiques de TbMnO<sub>3</sub> [80].

Nous avons déterminé les valeurs de ces couplages magnétiques  $J_i$  par application de la formule suivante :

$$J_i = \frac{E_{\text{Ferr}} - E_{\text{AFM}}}{\sum S_i S_j} \quad (4.2)$$

Avec  $E_{\text{Ferr}}$  et  $E_{\text{AFM}}$  sont les énergies totales des configurations Ferromagnétiques et antiferromagnétiques du système. En se basant sur la formule (4.2) et sur les énergies totales des configurations calculées précédemment dans la section des propriétés magnétiques, nous avons calculé les valeurs de ces couplages.

Le Tableau (4.5) présente les valeurs de ces couplages magnétiques calculées en fonction de leurs distances aussi les valeurs de ces couplages dans quelques travaux théoriques.

Le calcul de ces couplages n'a jamais été réalisé expérimentalement pour ce composé. Cependant théoriquement plusieurs articles ont évalué seulement les couplages existants entre les atomes de manganèses [72,75]. Les valeurs trouvées par notre calcul  $J_1$  et  $J_2$  restent comparables aux valeurs théoriques rapportées dans les références [72,75] d'une part, d'autre part pour les valeurs des couplages entre les atomes de terre rare  $J_3$ ,  $J_4$  alterne entre une valeur positive à une valeur négative en fonction de la distance du couplage démontrant le caractère du mécanisme RKKY.

Une remarque importante si on essaie de satisfaire les couplages  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$ ,  $J_5$  et si les premiers 4 couplages sont respectés le couplage  $J_5$  restes non satisfait (Figure 4.6).

$TbMnO_3$  est l'un des systèmes reconnus par le mécanisme de la frustration magnétique qui provient de la compétition des interactions magnétiques entre les premiers et secondes proches voisins des atomes de Mn, par contre ce qui apparaît dans nos calculs est une frustration magnétique géométrique des interactions entre les ions du Mn et du Tb.

Pour évaluer ces valeurs de couplages nous procédons à la simulation Monte Carlo.

Tableau 4.5 : Les valeurs des couplages magnétiques pour  $TbMnO_3$

	$J_1$	$J_2$	$J_3$	$J_4$	$J_5$
Distance ( $\text{\AA}$ )	3.70	3.90	3.82	3.84	3.03
Travaux théoriques (meV)	0.55 [72] 1.26 [75]	-1.52 [72] 0.79 [75]	-----	-----	-----
$J_i$ (meV)	-0.57 [80]	-0.31 [80]	0.066 [80]	-0.079 [80]	-0.028 [80]

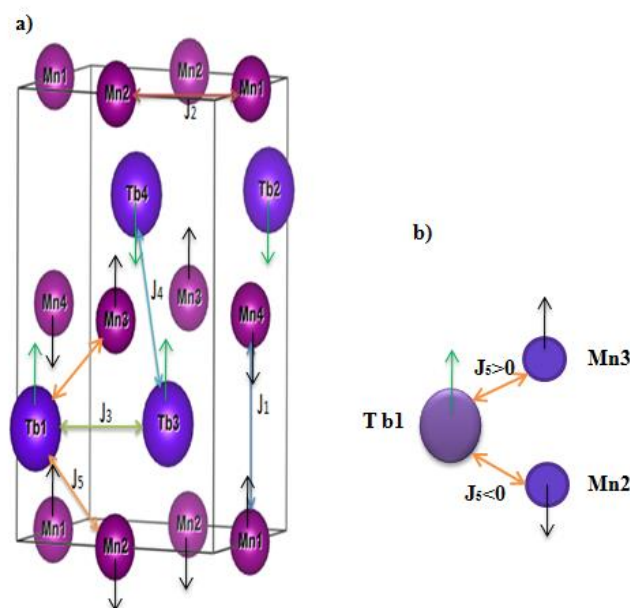


Figure 4.6 : a) présentation simple des orientations des spins (up/dn) selon les signes des couplages  $J_i$  . b) schématisation claire de l'insatisfaction du couplage  $J_5$  [80].

## 6. Simulation Monte Carlo pour TbMnO<sub>3</sub>

Afin d'établir l'effet de la température sur les propriétés physiques telles que l'aimantation magnétique ce qui permet de visualiser les différentes transitions magnétiques d'un système, nous exécutons la méthode Monte Carlo en basant sur l'équation 4.1 et nous définissons le paramètre d'ordre (formule 4.3) [80] pour un système magnétique qui est l'aimantation, qui va nous servir à décrire le comportement notre système TbMnO<sub>3</sub>.

$$m_{\text{total}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (|m_{\text{Mn}\uparrow} - m_{\text{Mn}\downarrow}| + |m_{\text{Tb}\uparrow} - m_{\text{Tb}\downarrow}|) \quad (4.3)$$

$m_{\text{total}}$  Présente l'aimantation totale du composé.

Magnétiquement le système TbMnO<sub>3</sub> est composé selon nos résultats des 4 sous-réseaux magnétiques, 2 sous-réseaux reliés aux ions du Mn (indexés up  $\uparrow$  et down  $\downarrow$ ) et 2 autres sous-réseaux des ions du Tb noté:  $m_{\text{Mn}\uparrow}$ ,  $m_{\text{Mn}\downarrow}$ ,  $m_{\text{Tb}\uparrow}$  et  $m_{\text{Tb}\downarrow}$ .

La Figure (4.7 a) montre le comportement magnétique total de TbMnO<sub>3</sub> en fonction de la température, d'après l'allure de cette figure, on constate qu'il s'agit des transitions de deuxième ordre et plus précisément de deux transitions magnétiques (Figure 4.7 b) qui sont reliés aux ordres magnétiques des ions de Tb et des ions de Mn. Nous évaluons la susceptibilité magnétique et aussi la chaleur spécifique magnétique de ce système en fonction de la température en utilisant les deux équations 4.4 et 4.5, les résultats présentent dans la Figure 4.8 a et 4.8 b indiquent l'existence de deux pics ce qui confirme l'idée des deux transitions magnétiques.

Afin de visualiser les températures des transitions, nous traçons le cumulatif de Binder pour différentes tailles basant sur la formule 4.6, l'intersection des différentes courbes nous permet d'obtenir les températures des transitions.

A partir de la Figure 4.9 on obtient deux températures  $T_N = 10$  K [80] qui correspond à la température de transition des ions des Terbiens (Tb) et  $T_N = 44.6$  K [80] relié à l'ordonnement magnétique des ions des manganèses. Les températures trouvées par notre simulation sont en accord avec les températures des transitions expérimentales [59, 60, 61].

L'absence du terme d'interaction magnétique Dzyalonskii-Moryiadans notre modèle d'Hamiltonian ne permet pas de détecter la deuxième transition qui caractérise le passage de l'ordre colinéaire à l'ordre non colinéaire à 27 K [59].

$$\chi_m = \frac{N}{k_B T} (\langle m_{\text{total}}^2 \rangle - \langle m_{\text{total}} \rangle^2) \quad (4.4)$$

$$C_m = \frac{1}{N k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (4.5)$$

$$\text{Cum} = 1 - \frac{\langle m_{\text{Total}}^4 \rangle}{3 \langle m_{\text{Total}}^2 \rangle^2} \quad (4.6)$$

Avec N est le nombre total des atomes magnétiques.

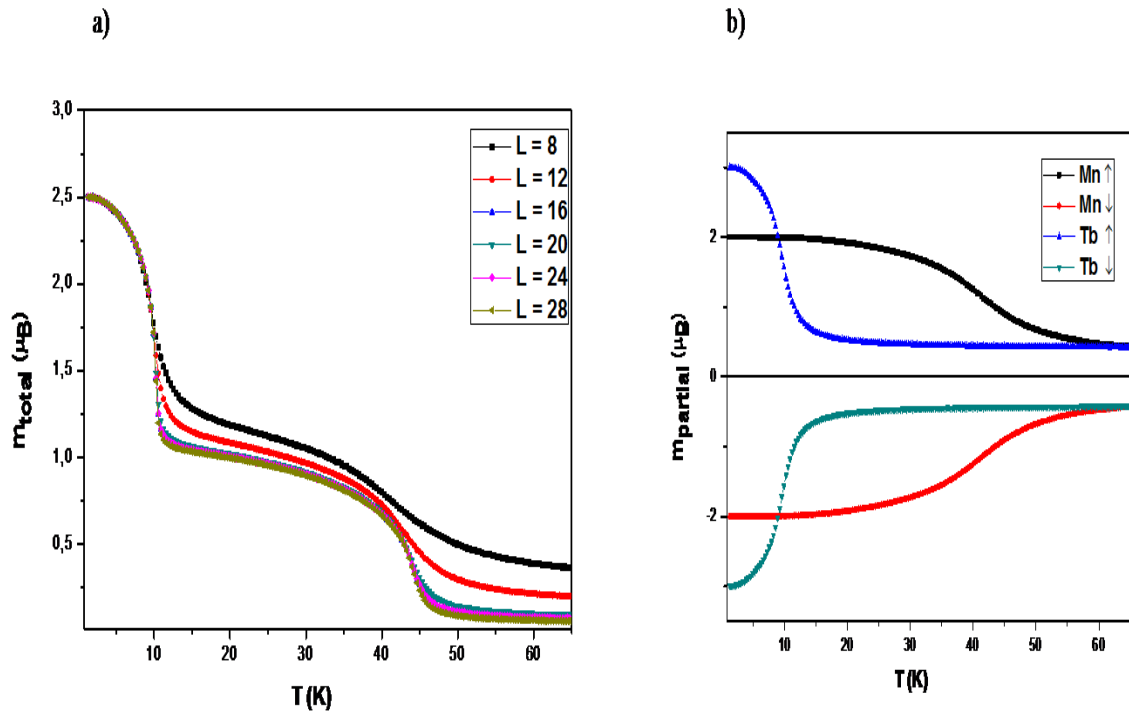


Figure 4. 7 : a) aimantation totale du système pour différentes tailles  $L=8, 12, 16, 20, 24$  et  $28$ .  
 b) aimantation partielle du Mn et du Tb pour  $L=8$  [80].

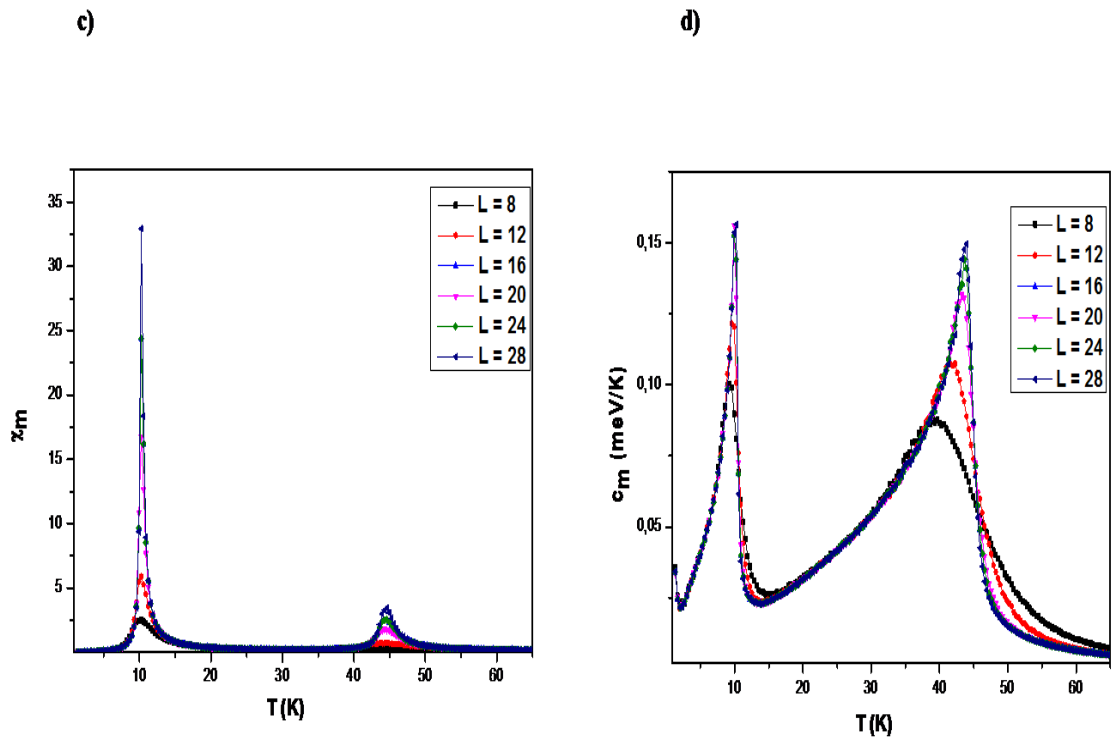


Figure 4. 8 : c) Le profil de la susceptibilité magnétique pour différentes tailles  $L=8, 12, 16, 20, 24$  et  $28$  . d) La chaleur spécifique magnétique de  $\text{TbMnO}_3$  [80].

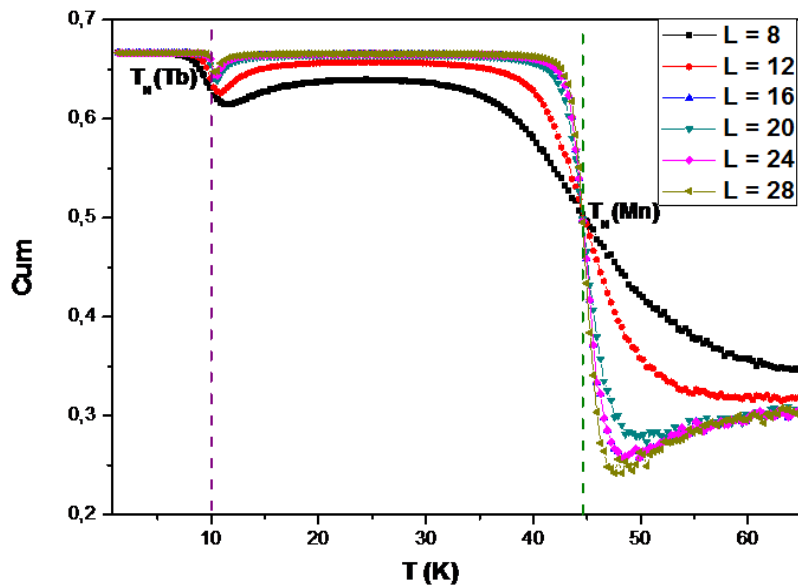


Figure 4. 9 : Le cumulante de Binder pour différentes tailles  $L$  [80].

## 7. Propriétés Magnétocaloriques pour TbMnO<sub>3</sub>

Le manganèse de terbium est l'un des métaux qui sont multifonctionnels, qui possède des propriétés importantes à basse température ce qui permet de l'utiliser dans différents domaines tels que la réfrigération magnétique à basse température. Nous avons évalué numériquement cette propriété en utilisant les équations (1.27 et 1.30). Nous avons calculé le changement de l'entropie magnétique  $\Delta S$  et la variation de la température adiabatique  $\Delta T_{ad}$ .

La Figure 4.10 présente la dépendance de la variation de l'entropie  $-\Delta S$  en fonction de la température, sous différents champs magnétiques appliqués  $H=3, 5, 7, 8$  T.

Il apparaît clairement que l'allure des courbes augmente avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. Cet effet est important autour de la température de transition du terre rare Tb à 10 K [80]. Pour un champ  $H=7$  T on a une variation de l'entropie de l'ordre  $-\Delta S^{max}(7\text{ T})$  de 13,74 J/Kg.K [80] étant inférieur aux valeurs expérimentales rapportées dans certains travaux expérimentaux (18 J/Kg.K) [62,63].

Cependant l'application d'un champ magnétique de 8 T nous permet d'obtenir une variation  $-\Delta S(8\text{T})$  de 17,8 J / Kg.K [80] qui est comparable aux valeurs trouvées expérimentalement [62,63], la différence qui apparaît provient des sous-estimations des valeurs portées de la chaleur spécifique. De la même manière nous examinons la variation de la température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  pour différents champs magnétiques, on remarque l'existence d'un pic autour de 10 K, la température d'ordonnement du Tb, par contre il y a aussi une signature d'une anomalie qui n'est pas claire près de  $T=45$  K lié à l'ordonnement des atomes de Mn [80].

Pour un  $H=8$  T, on obtient un changement de température adiabatique d'environ 22.5 K [80] (Figure 4.11), et pour un champ de 5 T on a une valeur de 9.8 T proche de la valeur rapportée expérimentalement qui est de l'ordre de 12 K pour 5 T [63].

Un autre important paramètre qui caractérise la réfrigération magnétique ce qu'on appelle le RCP (Relative Cooling Power) qui mesure la quantité de chaleur échangé lors de l'aimantation et la désaimantation du matériau numériquement, pour qu'un matériau soit adéquate pour la réfrigération magnétique il faut qu'il soit élevé, il peut-être calculé à partir de la formule suivante :

$$RCP(S) = -\Delta S^{Max} \delta T_{FWHM} \quad (4.7)$$

Avec  $\Delta S^{\text{Max}}$  et  $\delta T_{\text{FWHM}}$  correspondent la valeur maximale de l'entropie isotherme  $\Delta S$  et largeur à mi-hauteur  $\Delta S(T, H)$  pour chaque champ magnétique.

D'après la Figure 4.12. Nous remarquons l'augmentation du RCP avec l'augmentation du champ magnétique. Nous constatons que le RCP atteint sa valeur maximale 507,06 J/Kg [80] pour un champ magnétique appliqué de 8T, et 420,71 J/Kg [80] sous 7 T ce qui est supérieur à celle-ci rapporté dans les travaux de Jin et al (390,7 J/Kg pour 7T) [63] mais reste comparable à celle-ci trouvé dans l'orthorhombique  $\text{DyMnO}_3$  qui est d'environ 440 J/Kg sous un champ magnétique constant de 7 T [76].

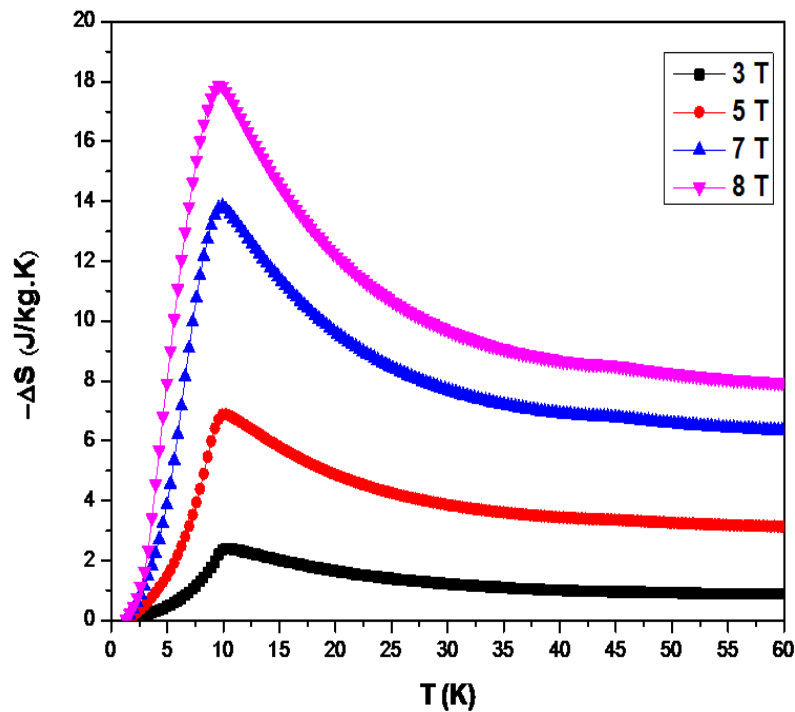


Figure 4.10 : L'allure du changement d'entropie magnétique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqué (3 T, 5T, 7 T,8T) [80].

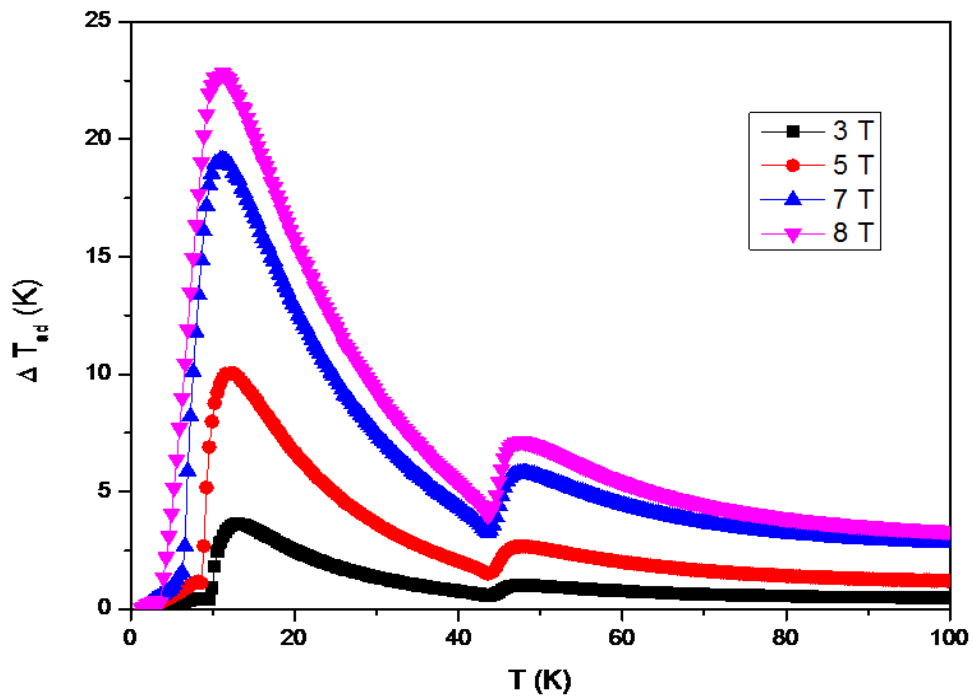


Figure 4.11 : Changement de la température adiabatique en fonction de la température et du champ magnétique [80].

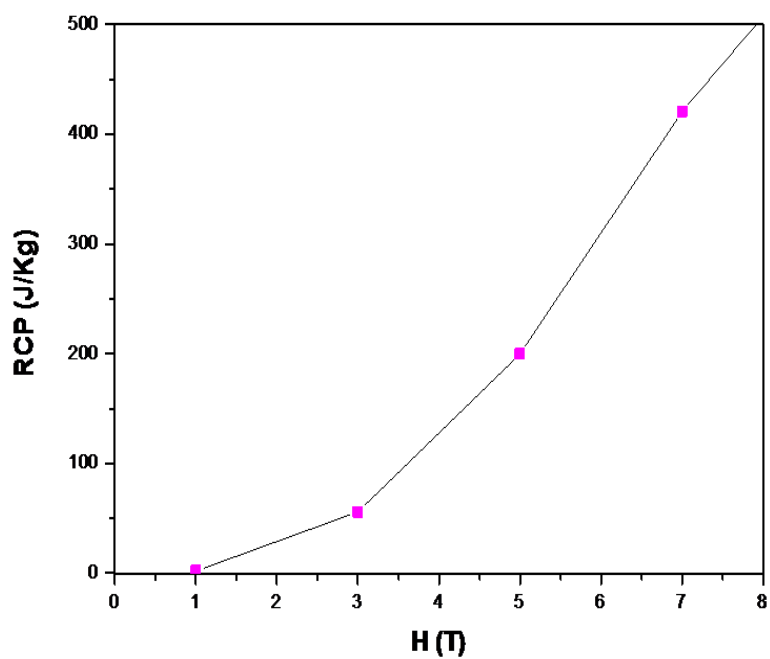


Figure 4.12: Le RCP en fonction du champ magnétique appliqué ( $H=1,3,5,7,8$  T) [80].

## 8. Conclusion

Ce matériau est l'un des matériaux qui présentent des structures magnétiques compliquées, cependant il a montré des propriétés intéressantes qui méritent d'être étudié. Durant cette section nous avons entamé les différentes propriétés physiques de ce composé par différentes approches ab initio et simulation monte Carlo. En premier lieu nous avons examiné les propriétés structurales du  $\text{TbMnO}_3$  dans la structure orthorhombique aussi le comportement électronique qui montre un comportement semi-conducteur avec une énergie du gap d'environ 0.57 meV [80] confirmant les résultats expérimentaux obtenus [71,72].

Puis nous avons évalué les propriétés magnétiques de ce matériau, par effectuer plusieurs arrangements des spins ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM-A, AFM-C, AFM-G) qui montrent un aspect antiferromagnétique entre les plans entre les atomes du Tb et du Mn [80], puis nous avons proposé un modèle physique : modèle d'Ising et par l'application d'une simulation Monte Carlo nous sommes arrivés à démontrer l'existence de deux transitions magnétiques à  $T_N=10$  K [80] qui correspond à la température de transition du terre rare Tb et  $T_N=44.6$  K [80] à la transition du métal de transition Mn ce qui s'accorde avec de nombreux résultats expérimentaux [59,60,61].

Dans la deuxième partie nous avons évalué les propriétés magnéto-caloriques de  $\text{TbMnO}_3$ , les résultats obtenus montrent une variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S(8\text{T})$  de l'ordre de 17,8 J/Kg.K [80] pour un champ de 8 T autour de la température d'ordonnement de Tb aussi une variation  $\Delta T_{\text{ad}}(8\text{T})$  de 22.5 K [80] ce qui comparable avec les travaux expérimentaux [62,63]. Cependant, nous envisageons une autre partie qui va traiter la partie électrique prochainement dans nos futurs calculs.

### III. Étude du composé $\text{YMnO}_3$

#### 1. Structure cristalline du $\text{YMnO}_3$

Le multiferroïque  $\text{YMnO}_3$  peut se cristalliser dans différentes structures : hexagonale, cubique et orthorhombique. Dans notre étude nous sommes concentrés sur la dernière structure. Dans les conditions ambiantes le composé  $\text{YMnO}_3$  a une structure orthorhombique similaire à la structure de  $\text{TbMnO}_3$ . La structure de ce système schématisé sur la Figure 4.13, contient 3 éléments chimiques dans la maille élémentaire (Y, Mn, O), leurs structures électroniques sont :

Y ( $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ )

Mn ( $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ )

O ( $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ )

Les paramètres du réseau cristallin expérimental sont :  $a=5,245 \text{ \AA}$ ,  $b=5,828 \text{ \AA}$ ,  $c=7,33 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$  [64].

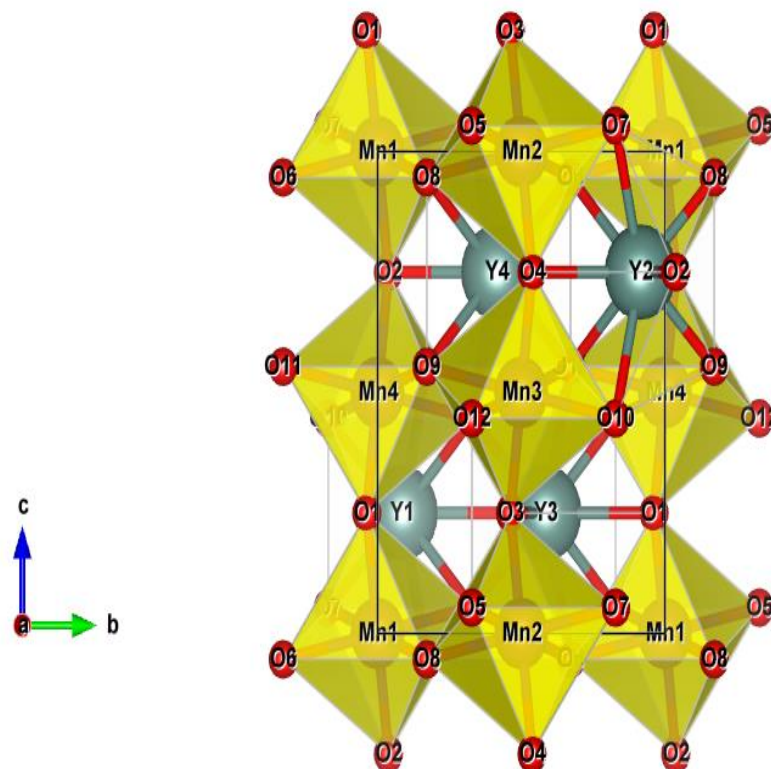


Figure 4.13 : structure cristalline de la pérovskite  $\text{YMnO}_3$

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite en 1re lieu : l'optimisation de structure cristalline pour cela nous avons effectué une optimisation du composé  $\text{YMnO}_3$  avec l'approximation GGA, On constate que les valeurs des paramètres du réseau optimisés :  $a= 5.297\text{\AA}$  [81],  $b= 5.88\text{\AA}$  [81],  $c= 7.40\text{\AA}$  [81]. Les résultats obtenus sont en accord avec les paramètres expérimentaux [64].

## 2. Densité d'états du $\text{YMnO}_3$

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre le comportement général des matériaux et aussi des éléments constitutants. Dans ce contexte nous avons exploité la densité d'état totale et partielle du matériau  $\text{YMnO}_3$  dans la phase antiferromagnétique type E par la méthode DFT par l'application de l'approximation GGA.

La Figure 4. 14 montre le comportement d'un semi-conducteur de  $\text{YMnO}_3$  avec une énergie du gap de 0.619 eV [81] confirmant la valeur trouvée expérimentalement [77], d'une part d'autre part on constate que le magnétisme dans ce matériau provient des états 3d des atomes de manganèses vu que les états 4d des atomes de yttriums indiquent un comportement non magnétique (Figure 4.14 b), aussi une forte hybridation entre les états de 3d du manganèse et les états 2p de l'oxygène contrairement à ce qui est rapporté par d'autres études théoriques [78].

De la même manière pour  $\text{TbMnO}_3$  pour  $\text{YMnO}_3$  on observe la levée de la dégénérescence des états  $3d^4$  du manganèse provoqué par le champ produit par les atomes des oxygènes, l'effet du champ cristallin et du Jahn Teller (Figure 4.14 c, Figure 4.14 d et Figure 4.14 e). L'existence de l'hybridation p-d et de ses mécanismes de distorsions structurelles peuvent être des facteurs directs pour la production de la polarisation électrique, dans la section suivante en va évaluer les propriétés électriques de ce composé.

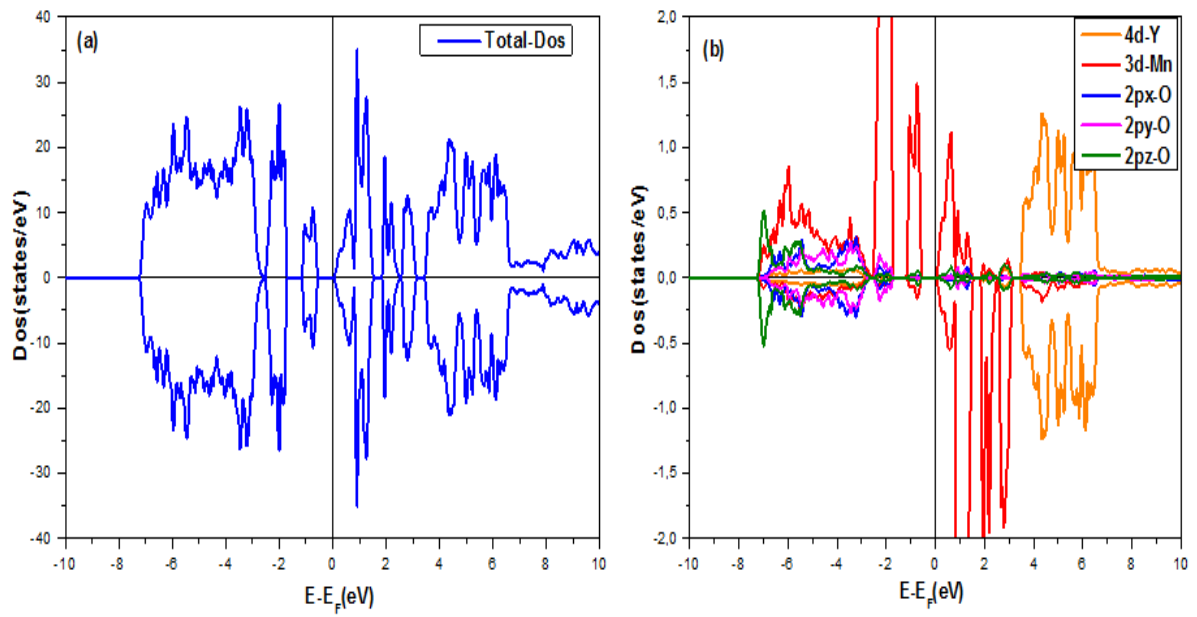


Figure 4.14 : Densité électronique de l'O-YMnO<sub>3</sub> pour la configuration E-AFM : a)-Densité totale, b) - La densité partielle des états de 4d-Y, 3d-Mn et 2p-O [81].

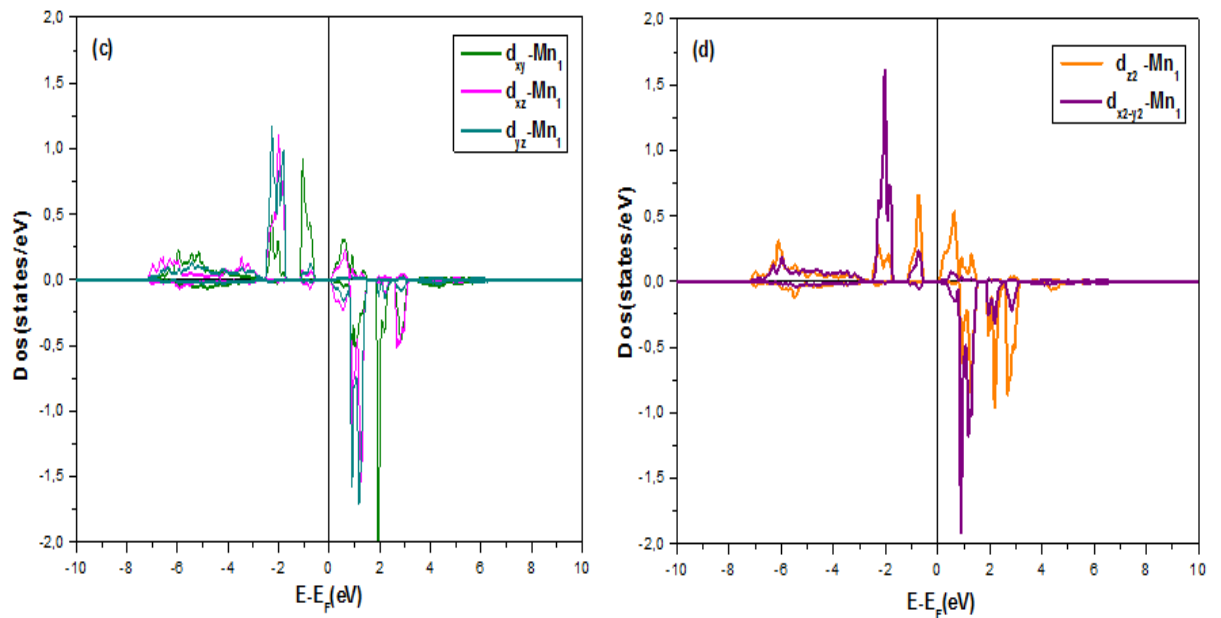


Figure 4.14 : c, d)-La lève de la dégénérescence des états 3d du manganèse [81].

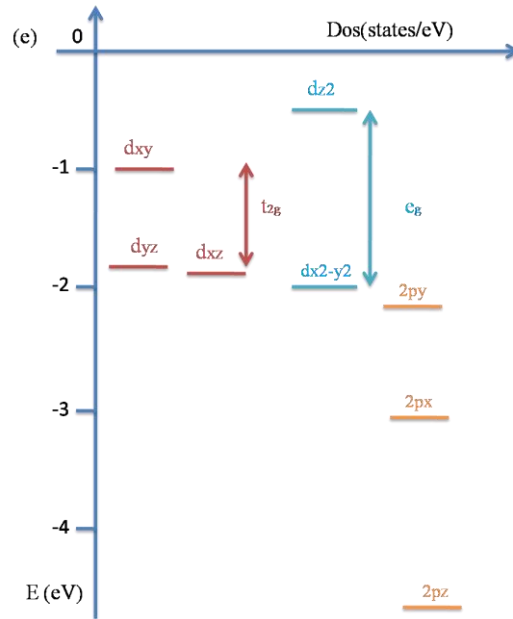


Figure 4.14 : e)- présentation simplifiée des différentes distorsions structurales et aussi l'existence de l'hybridation entre les états 3d-Mn et des états 2p-y –O [81].

### 3. Propriétés électriques

Dans cette partie nous présentons les résultats électriques [81] obtenus par le code Berry implémentée dans le code wien2k [69], pour l'orthorhombique  $\text{YMnO}_3$  dans la phase antiferromagnétique type E. Selon la théorie moderne de la polarisation électrique [75], la polarisation électrique est la somme de deux types de polarisation : électronique et ionique dans notre cas nous avons effectué le calcul de polarisation spontanée, les résultats sont rapportés dans le Tableau 4.6, il est clair que la forte contribution de la partie ionique qui provoqué par le transfert de charge qui provient du mécanisme super-échangé entre les atomes des manganèses comparés à celle qui vient de la partie électronique qui produit par les déplacements des atomes de manganèses et des atomes d'oxygènes pour favoriser le super-échange qui est déterminé par l'angle  $\text{Mn}(3d)\text{-O}(2p)\text{-Mn}(3d)$  ce qui confirme les résultats de la densité électronique : l'observation de l'hybridation p-d. Malheureusement cette partie n'est pas été étudié expérimentalement ni théoriquement. Cependant la valeur de la polarisation électrique rapportée dans de nombreux articles scientifiques de l'ordre  $0.025(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$  [66] et pour la description de la direction de cette polarisation il n'a pas été mentionné clairement à part que sa direction est perpendiculaire à l'axe c [64,66]. Par comparaison à nos résultats, la polarisation suivant l'axe c est presque nul ce qui en accord avec les prédictions expérimentales [82]. Néanmoins la valeur de la polarisation totale est de  $40.84(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$  [81] (obtenus par la formule 4.8) est plus grande par rapporter à la valeur

expérimentale, cette différence il peut être le fait que nos calculs sont réalisés dans un cadre colinéaire.

$$P_{\text{Total}} = \sqrt{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2} \quad (4.8)$$

Tableau 4.6 : La polarisation électrique spontanée de YMnO<sub>3</sub> suivants les 3 directions : x, y, z

	1 0 0	0 1 0	0 0 1
Polarisation électronique ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	0.86525	-0.00029	-0.0000223
Polarisation ionique ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	0	-40.8415	0
Polarisation totale ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	0.86525	-40.8417	-0.0000223

#### 4. Propriétés magnétiques du YMnO<sub>3</sub>

De la même façon pour TbMnO<sub>3</sub>, nous examinons les propriétés magnétiques du composé YMnO<sub>3</sub> en posant un modèle physique le modèle XYZ ou bien le modèle d'Heisenberg l'hamiltonien est donné par l'équation 4.9 [81] :

$$H_{\text{Heisenberg}} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) - J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) - \Delta \sum_i (S_i^x)^2 - h_x \sum_i S_i^x \quad (4.9)$$

Avec  $J_1$  présent le couplage entre les premiers proches voisins des atomes Mn et  $J_2$  est le couplage entre les seconds proches voisins des atomes de manganèses (Figure 4.15),  $\Delta$  présent l'anisotropie magnétique d'un système, qui exprime la tendance de l'aimantation d'un système magnétique à s'orienter dans une direction que les autres pour notre composé il est suivant l'axe x,  $S_{i,j}^x$ ,  $S_{i,j}^y$  et  $S_{i,j}^z$  sont les composés du spin suivant l'axe x, y et z.

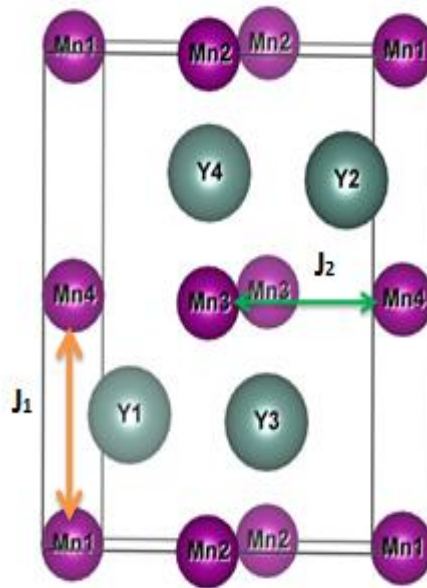


Figure 4.15 : schématisation des couplages magnétiques [81].

Par l'utilisation de l'approche DFT, nous arrivons à obtenir les résultats suivants (Tableau 4.7). Les valeurs trouvées restent comparables aux valeurs trouvées pour l'orthorhombique  $TbMnO_3$  qui sont :  $-0.57$  meV [80] pour  $J_1$  et  $-0.31$  meV [80] pour  $J_2$ . Afin de finaliser notre modèle physique nous avons procédé au calcul de l'anisotropie magnétique  $\Delta$  par le programme x dipan inséré dans le code Wien2k [69], par lancement de certains calculs nous obtenons les énergies totales suivant les différentes directions présentes dans le Tableau 4.8, nous remarquons que le minimum d'énergie correspond à la direction (100) l'axe x [81], cependant le maximum de l'énergie correspond à la direction (001) l'axe z [81]. Ces énergies correspondent l'énergie de facile et de difficile aimantation du matériau  $YMnO_3$  en se basant sur l'équation 4.10, nous obtenons une valeur de  $-0.017$  meV [81] par l'approximation GGA. Malheureusement aucun résultat n'est disponible expérimentalement sur cette propriété de ce matériau. Néanmoins pour l'orthorhombique  $LaMnO_3$  cette valeur est de l'ordre de  $-0.07$  meV [82] obtenus par des études théoriques, reste plus grand comparé à notre valeur.

$$\Delta = \frac{E(\text{facile aimantation}) - E(\text{difficile aimantation})}{\sum_i S^2} \quad (4.10)$$

Avec E correspond à l'énergie totale du système et S le moment du spin des atomes de manganèses

Tableau 4.7 : Les valeurs de couplages magnétiques par la méthode GGA.

	$J_1$	$J_2$
Distance (Å°)	3.66	3.92
Valeurs (meV)	-0.88 [81]	-0.29 [81]

Tableau 4.8 : Les énergies totales du système suivant différentes directions dans la phase antiferromagnétique type-E [81].

Direction	E (J/m <sup>3</sup> )
0 0 1	$0.3379485 \times 10^5$
0 1 0	$-0.1146280 \times 10^5$
1 0 0	$-0.2233205 \times 10^5$
1 1 0	$-0.1329337 \times 10^5$
1 0 1	$0.1479073 \times 10^5$
0 1 1	$0.1363342 \times 10^4$
1 1 1	$-0.1639199 \times 10^4$

## 5. Simulation Monte Carlo

Dans cette partie, nous allons examiner l'effet de la température sur les différentes propriétés physiques en se basant sur l'hamiltonien d'Heisenberg (équation 4.9)[81] en revanche comme pour l'étude précédant du TbMnO<sub>3</sub>, nous allons établir le paramètre d'ordre total (équation 4.10) ainsi un autre paramètre partiel (équations 4.11) qui va nous permettre d'obtenir les comportements magnétiques en fonction de la température.

$$m_T = \frac{1}{N} \left| \sum_i \sqrt{(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 + (S_i^z)^2} \right| \quad (4.10)$$

$$m_\alpha = \frac{1}{N} \sum_i S_i^\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \quad (4.11)$$

Avec  $m_T$  présente l'aimantation totale du composé et  $m_\alpha$  l'aimantation suivant l'axe  $\alpha$ . La Figure 4.16 a et b montrent l'aimantation totale et partielle qui commence à partir d'une valeur de saturation et avec l'effet de la température cette valeur diminue jusqu'à arriver à la température critique d'une façon continue indique l'existence d'une transition de deuxième ordre. Cependant la Figure 4.16 b signalent que l'aimantation suivant l'axe x ( $m_x$ ) est plus

importante que  $m_y$  et  $m_z$  ce qui signifie que l'axe d'aimantation facile est suivant la direction (100) confirmant le calcul que nous avons effectué sur l'anisotropie magnétique. Sur la Figure 4.16 c et d nous observons un pic de la susceptibilité et de la chaleur spécifique, qui s'accroît avec l'augmentation de la taille du système. Afin d'obtenir la température magnétique, nous traçons le cumulatif de Binder pour différentes tailles (12, 24, 36, 48) qui sert à obtenir la température de transition magnétique l'intersection de ces lignes nous donne une température  $T_N = 46$  K [81] qui présente la transition magnétique des ions Mn de la phase paramagnétique à la phase sinusoïdale ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale rapportée dans Réf [64,65]

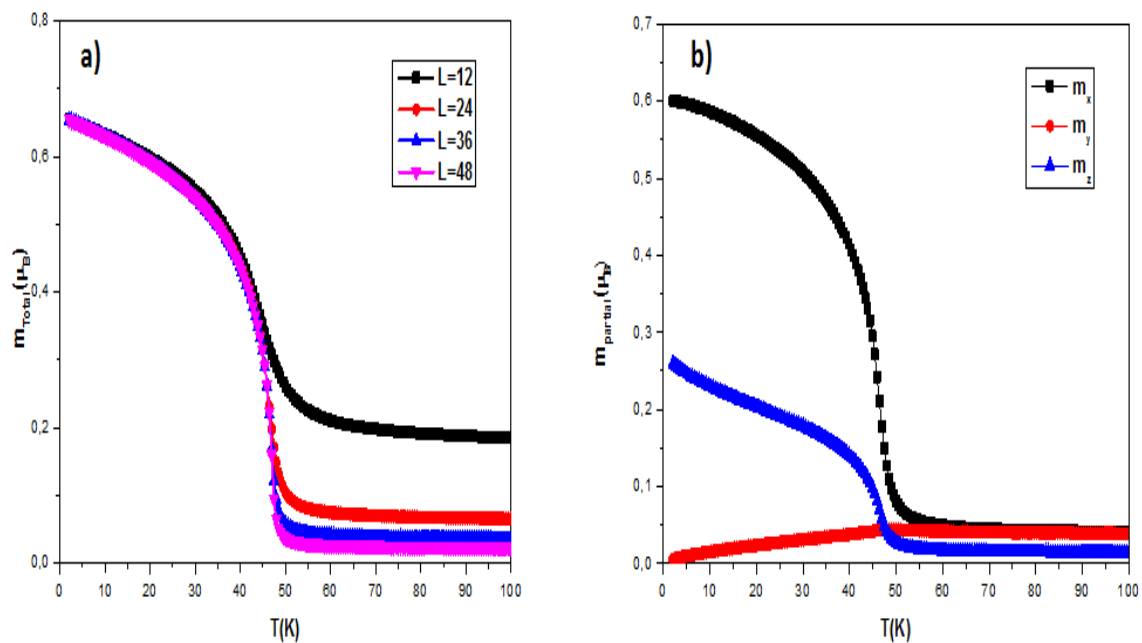


Figure 4.16 : a) aimantation totale de  $YMnO_3$  pour différentes tailles  $L=12, 24, 36, 48$  b) aimantation partielle suivant  $x, y, z$  pour  $L=12$  [81].

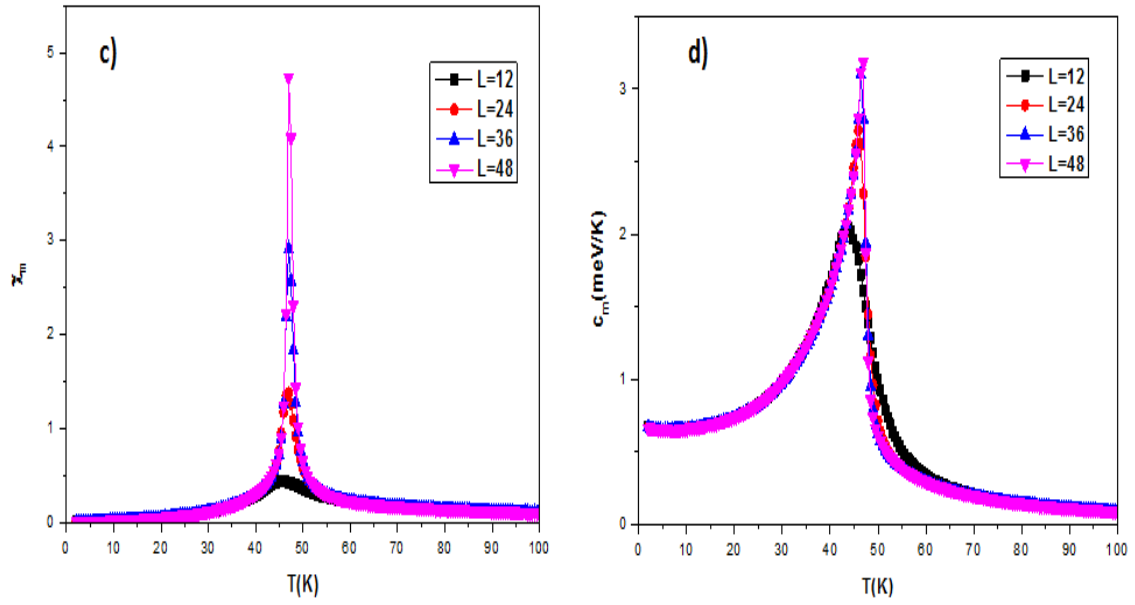


Figure 4.16 : c) Le profil de la susceptibilité magnétique pour différentes tailles  $L=12, 24, 36, 48$ . d) La chaleur spécifique magnétique de  $YMnO_3$  [81].

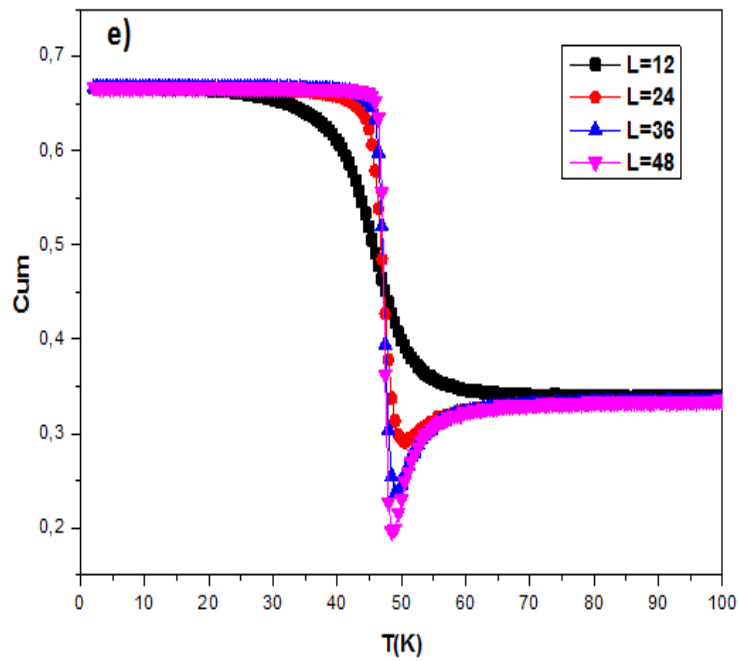


Figure 4.16 : e) Le cumulante de Binder pour  $YMnO_3$  [81].

## 6. Propriétés Magnétocaloriques pour YMnO<sub>3</sub>

Afin d'évaluer les propriétés magnétocaloriques du matériau YMnO<sub>3</sub>, nous avons calculé le changement d'entropie magnétique  $-\Delta S$  en fonction de la température, sous différents champs magnétiques appliqués  $H=1, 3, 5, 7, 10$  T suivant l'axe x. La Figure 4.17 présente la variation  $-\Delta S$ , on constate que toutes les courbes présentent des pics autour de la température de transition des ions  $Mn^{3+}$  ( $\sim 46$  K), ses pics augmentent éventuellement avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. Ce composé YMnO<sub>3</sub> montre un changement d'entropie maximum de l'ordre de  $18,31$  J/Kg.K  $\sim 3.11$  J/mol sous 10 T [81], cependant la valeur obtenue expérimentalement est d'environ  $1$  J/mol.K [68] qui est supérieure de 3 fois par rapport à la valeur que nous avons trouvée d'une part, d'autre part pour  $H=7$  T le changement d'entropie maximum pour YMnO<sub>3</sub> est d'environ  $12,64$  J/Kg.K [81] est comparable à la valeur trouvée dans le matériau TbMnO<sub>3</sub> ( $13,74$  J/Kg.K) [80].

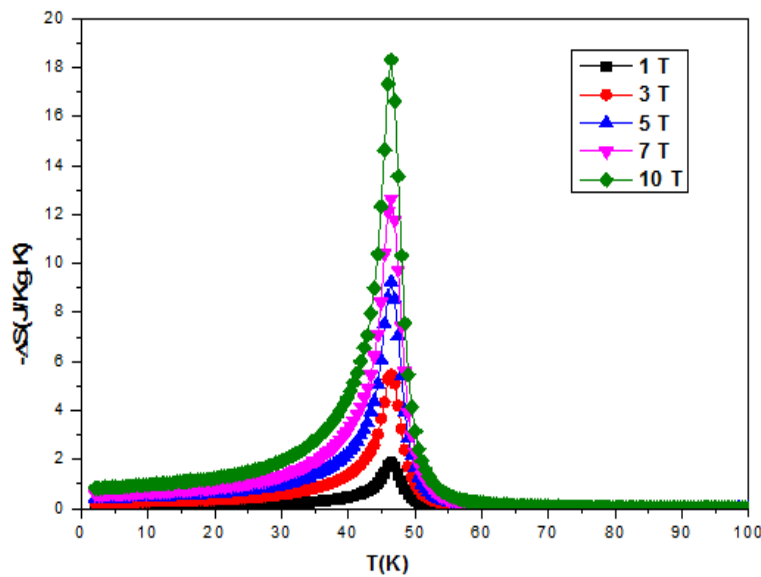


Figure 4.17 : Le changement d'entropie magnétique pour  $L = 24$  sous différents changements de champ magnétique (1 T, 3 T, 5 T, 7 T et 10 T) [81].

De la même manière, nous calculons la température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  pour divers champs, la Figure 4.18 illustre le changement  $\Delta T_{ad}$  en fonction de la température pour différentes variations du champ, toutes les courbes sont situées autour de la transition magnétique des ions Mn de la même manière que pour les courbes des variations  $-\Delta S$  (Figure 4.18). Le changement de température adiabatique atteint des valeurs maximales de  $4,11$  K [81] pour  $H$

= 10T, cependant expérimentalement cette valeur est de l'ordre de 2.2 K pour un champ de 10 H [68]. Un autre paramètre important qui est généralement utilisé pour les matériaux magnéto-caloriques la puissance de refroidissement relative (RCP) pour cela nous avons évalué cette propriété, de la Figure 4.19 nous pouvons remarquer que la valeur du (RCP) augmente avec le champ magnétique, allant de 9,068 J/Kg à 101,46J/Kg [81] pour un champ magnétique changeant suivant l'axe x de 1 à 10 T.

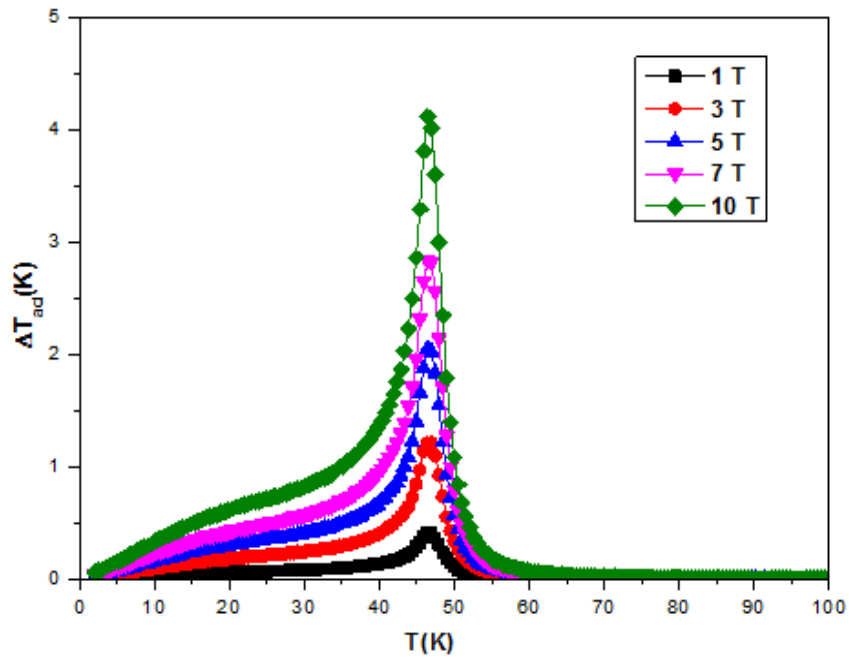


Figure 4.18 : Le changement de température adiabatique en fonction de la température et du champ magnétique suivant l'axe x [81].

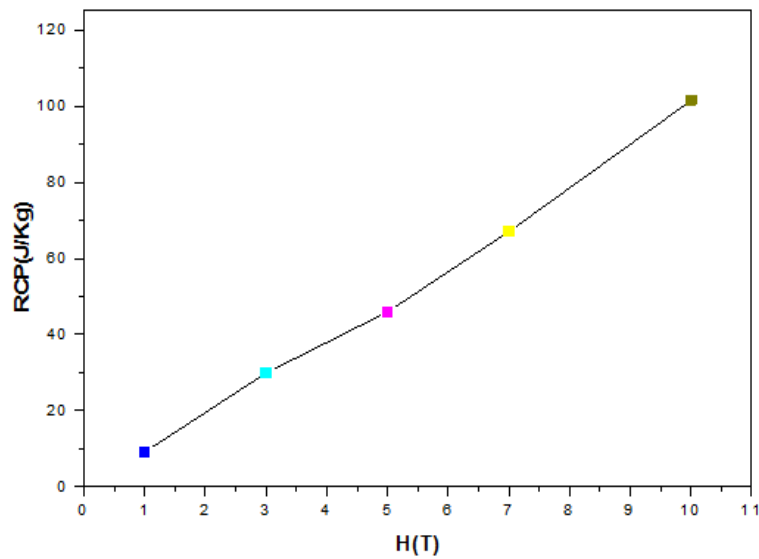


Figure 4.19 : Le RCP en fonction du champ magnétique appliqué [81].

## 7. Conclusion

Comme conclusion pour cette partie nous avons évalué les différentes propriétés physiques pour l'orthorhombique  $\text{YMnO}_3$  par la méthode DFT, débutant des propriétés électroniques qui montrent un comportement semi-conducteur dans un antiferromagnétique type E avec une énergie de gap de  $0.69\text{meV}$ [81] confirment ce qui rapportée expérimentalement[77], nous avons étudié les différentes distorsions structurales liées à différents mécanismes qui sont l'une des origines à la production de la polarisation électrique, nous avons déterminé la polarisation électrique totale [81]. Nos calculs montrent une forte contribution de la polarisation suivant l'axe y [81] ce qui s'accorde avec les prédictions expérimentales [65]. Afin d'étudier les propriétés magnétiques de ce composé nous avons proposé le modèle d'Heisenberg [81], nous avons calculé les différents couplages magnétiques existants entre les atomes de manganèses, nous avons évalué l'anisotropie magnétique puis nous avons exécuté la simulation monte Carlo qui a permis d'établir la température de transition magnétique  $46\text{ K}$  [81](proche de la température observée expérimentalement [64,65]).

Finalement nous avons examiné les propriétés magnétocaloriques, les résultats obtenus montrent une variation de l'entropie magnétique  $-\Delta S(10\text{T})$  de l'ordre de  $18,31\text{ J/Kg.K}$  [81] aussi une variation  $\Delta T_{\text{ad}}(10\text{ T})$  de  $4.11\text{ K}$  [81] autour de la température d'ordonnement de Mn. Cependant comme perspectives ouvertes nous aurons à aborder les études électriques du composé  $\text{YMnO}_3$  et entame par une simulation Monte Carlo électrique.

## Conclusion générale

Durant cette thèse nous avons essayé de mettre le point sur les différentes propriétés physiques des deux multiferroïques  $\text{TbMnO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$  à travers une étude théorique approfondie basé sur la méthode ab-initio et la simulation numérique Monte Carlo.

Ce travail prend un caractère original car il fait l'objet d'une étude scientifique théorique qui n'a jamais été traité auparavant, en d'autres termes cette recherche vise à compléter les données qui sont actuellement disponibles sur ces deux composés.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés électroniques du  $\text{TbMnO}_3$  et du  $\text{YMnO}_3$  qui ont démontré des caractères des semi-conducteurs avec des énergies de gap supérieur à 0.5 eV [80,81]. D'un point de vue magnétique  $\text{TbMnO}_3$  montre un comportement antiferromagnétique entre Tb-Mn et aussi entre Mn-Mn [80].

Pour  $\text{YMnO}_3$ , les calculs magnétiques dévoilent le caractère non magnétique de Y ainsi le comportement antiferromagnétique existant entre Mn-Mn, puis nous avons proposé des modèles physiques (Ising/Heisenberg) [80,81] pour les deux systèmes afin de passer à la simulation Monte Carlo qui permet d'évalués les différentes transitions magnétiques. Pour  $\text{TbMnO}_3$  il démontre l'existence de deux transitions magnétiques à 10 K et 44.6 K [80] qui sont liés à l'ordonnement magnétique du Tb et du Mn affirment les résultats trouvés expérimentaux de la même manière pour  $\text{YMnO}_3$  qui révèle une transition magnétique à 46 K [81] reliés l'arrangement magnétique des atomes de Mn. Pour les propriétés électriques pour les deux matériaux, nous avons pu calculer les propriétés électriques pour  $\text{YMnO}_3$ , toutefois pour  $\text{TbMnO}_3$  l'examen de cette propriété est en cours d'une part d'autre part l'évaluation des propriétés magnétocaloriques pour les deux systèmes Monteront des variations des entropies magnétiques ( $-\Delta S$ ) importantes puisque à 7 K cette variation atteint 13.74 J/Kg.K [80] pour  $\text{TbMnO}_3$  qui comparable à celle-ci trouve dans  $\text{YMnO}_3$  qui de l'ordre de 12.64 J/Kg.K [81].

Si le travail réalisé apporte quelque élément de réponse relatif sur les propriétés électroniques, magnétiques, électriques et magnétocaloriques ils nous semblent important de :

- Calculer l'interaction magnétique Dzyalonskii-Moryia
- Faire des études sur le couplage magnétoélectrique
- Établir un modèle physique d'hamiltonien qui décrit à la fois le comportement magnétique et électrique.

- Réaliser une simulation Monte Carlo qui est magnétoélectrique.

Tous ces points cités auparavant sont mis comme des perspectives à réaliser dans le proche possible.

## Références :

- [1] Les matériaux multiferroïques : I. Le défi du couplage entre magnétisme et ferroélectricité, *Reflète de la physique* 8 (10), 2008, <http://doi.org/10.1051/refdp:2008001>.
- [2] A. J. C. Buurma, G. R. Blake, T. T. M. Palstra, U. Adem, *Multiferroic Materials : Physics and Properties*, 2016, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09245-6>.
- [3] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics - 8th Edition*, John Wiley & Sons, Inc, 2005, 680 p.
- [4] E. O. Wollan, & W. C. Koehler, Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ , 1955, *Physical Review*, 100(2), 545–563, <http://doi.org/10.1103/physrev.100.545>
- [5] Anderson, P. W. *Physical Review* 79(2), pp. 350–356 (1950).
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.*, 82(1951)403.
- [7] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.*, 96 (1954) 99.
- [8] T. Kasuya, *Prog. Theo. Phys.*, 16 (1956) 45.
- [9] T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism, *Physical Review*, 120(1), 91-98, <https://doi.org/10.1103/physrev.120.91>.
- [10] Carlin, R. C. Lecran, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag (1986).
- [11] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, Magnetic pyrochlore oxides, 2010, *Reviews of Modern Physics*, 82(1), 53–107, <http://doi.org/10.1103/revmodphys.82.53>.
- [12] L. Néel (1936a), *Ann. De Phys*, Vol. 5, Pp. 232-279 (1936).
- [13] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond Collection*, John Wiley & Sons, Inc, (1963).
- [14] L. Néel (1936b), *C. R. Acad. Sc*, Vol. 203, Pp 304-306 (1936).
- [15] C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev*, Vol. 83, P. 333 (1951)
- [16] J. Vannimenus & G. Toulouse, *J. Phys. C: Solid State Phys*, Vol. 10, P. 537, (1977)

- [17]H. Bethe, *Zeitschrift für Physik*, Vol. 71, Pp. 205–226 (1931)
- [18]R. Kubo, the Spin-Wave Theory of Antiferromagnetics. *Physical Review*, 87(4), 568–580,<http://doi.org/10.1103/physrev.87.568>
- [19]J. Robert, Thèse de Doctorat, U. Grenoble 1, pages 7,8 (2007)
- [20]Charles Kittel, *Solide State Physics*, Eds DUNOD
- [21]D. Khomskii, Classifying multiferroics: Mechanisme and effect, *Physica* 2 ,20, 2009
- [22]A. Daoud-alaadine, J. Rodriguez-Carvajal, L. Pinsard-Gaudart, M. T. Fernandez-Diaz, et A.Revcoleyshi. Zener, Polar on Ordering in Half-Doped Manganites, *Phys,Rev, Lett* 89.097205
- [23]A. Lebouc, F. Allab, J. M. Fournier et J. P. Yonnet, *Réfrigération magnétique*, *Technique ingénieur*, (RE 28), 2015
- [24]M. Balli, B. Roberge, P. Fournier, S. Jandl, Review of the magnetocaloric effect in  $\text{RMnO}_3$  and  $\text{RMn}_2\text{O}_6$  Multiferroic Crystals, 2017
- [25]Li, L.-W. (2016). Review of magnetic properties and magnetocaloric effect in the intermetallic compounds of rare earth with low boiling point metals. *Chinese Physics B*, 25(3), 037502. doi:10.1088/1674-1056/25/3/037502
- [26]Dupuis, Cédric. (2009). Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique.
- [27]K.Wang,J.-M.Lu et Z.Ren, Multiferroicity : the coupling between magnetic and polarization orders,*Advances in Physics* 58,p.321-448,2009,doi:10.1080/00018730902920554
- [28]P.Curie, Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique,*Journal de Physique Théorique et Appliquée* 3,p.393415, doi: 10.1051 /jphystap :018940030039300
- [29]G.T.Rado, Mechanism of the magnetoelectric effect in an Antiferromagnet,*Physical Review Letters* 6,p.609-610,1961.doi:10.1103/PhysRevLett.6.609.
- [30]V.J.Folen,G.T. Rado et E.W.Stalder, Anisotropy of the magnetoelectric Effect in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,*Physical Review Letters* 6,p.607-608,1961.doi: 10.1103/PhysRevLett.6.607.
- [31]M. M. Vopson, Y. K. Fetisov, G. Caruntun and G. Srinivasan, Measurement of the magneto-electric coupling in Multiferroics,*Review Materials*

- [32]W.Eerenstein, N. D. Mathur & J. F. Sott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Reviews* Vol 442|17 August 2006|doi:10.1038/nature025023
- [33]E. Schrödinger, *Phys. Rev.* 28, 1049 (1926)
- [34]M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann.Phys.*87,457
- [35]V. Fock, *Z. Phys.* 61,126 (1930)
- [36]L. H. THOMAS. *Proc. Cambridge Philos.Soc.*,23,542-548,(1928)
- [37]E. FERMI, *Z.Phys.*,48,73(1928)
- [38]P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys.Rev .B* 864,136 (1964).
- [39]W. Kohn and L.J Sham,*Phys.Rev.*140,A 1133 (1965)
- [40]N. Helbig, I. V. Tokatly, and A. Rubio,*J. Chem. Phys.* 131, 224105 (2009)
- [41]KOHN, W., AND SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* 140, 4A (1965), A1133. 12, 16
- [42]R. G. PARR et W. YANG. *Density-Functional Theory of atoms and molecules.* OXFORD University PRESS,(1989)
- [43]S. A. Tolba, K. M. Gameel, B. A. Ali, H. A. Almossalami, and N. K. Allam, "The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications", in *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application.* London, United Kingdom: IntechOpen, 2018
- [44]Anisimov, Viadimir&Aryasetiawan, F & Lichtenstein, A.. (1997). *First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems: The LDA+ U Method.* *Journal of Physics: Condensed Matter.* 9. 767. 10.1088/0953-8984/9/4/002.
- [45]P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, << Wien2K>> , Vienna University of Technology (2001). [http:// www.wien2k.at/](http://www.wien2k.at/)
- [46]P. Blaha,K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz, << Wien2K-userguide>> , Vienna University of Technology (2001).
- [47]C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. *Phys. Rev. B*, 58:3641(1998).
- [48]P. Gianozzi et al. <http://www.quantum-espresso.org>
- [49]G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B. Cond. Matter. Mater. Phys.* 59 (1999), 3, 1758-1775.
- [50] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordstrom, *Phys. Rev. B. Cond. Matter. Mater. Phys.* 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [51]Niederreiter, H. *Random number generation and quasi-Monte Carlo methods.* Society for Industrial and Applied Mathematics (1992).

- [52]Geyer, C. J. Practical markov chain Monte Carlo. *Statistical science*, (1992) 473.
- [53]Marc Hayoun, LaMéthode Monte Calo Metroplis
- [54]Hukushima, K., Nemoto, K. Exchange Monte Carlo method and application to spin glass simulations. *Journal of the Physical Society of Japan*, **65**(6) (1996) 1604.
- [55]Green, P. J. Reversible jump Markov chain Monte Carlo computation and Bayesian model determination. *Biometrika*, 82(4) (1995)711.
- [56]Larget, B., Simon, D. L. Markov chain Monte Carlo algorithms for the Bayesian analysis
- [57]D. P. Landau et K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 2009.
- [58]Blasco J, Ritter C, Garcia J, de Teresa J M, Perez-Cacho J, et Ibarra M R (2000). ‘Structural and magnetic study of  $Tb_{1-x}Ca_xMnO_3$  perovskites.’ *Physical Review B*, 62, 5609–5618. doi:10.1103/PhysRevB.62.5609.
- [59]Kajimoto, R .Yoshizawa, H., Shintani, H., Kimura, T. ET Tokura, Y., *Physical Review B* 70(1), p. 012401 (2004).
- [60]Kimura, T., Goto, T., Shintani, H.,Ishizaka, Arima et Tokura, Y, Magnetic control of ferroelectric polarization, *letters to nature*, 2003
- [61]Quezel, S.,Tcheaou, F.,Rossat-Mignod J.,Quezel G. et Roudaut E. , *Physica B+C* , 86–88, Part 2, pp. 916–918 (1977)
- [62]Jin, J. L, Zhang, X. Q., Li, G. K, Cheing, Z. H, Zheng, L, Lu, Y, Giant anisotropy of magnetocaloric effect in  $TbMnO_3$  single crystals. *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 184431.
- [63]M. Balli, P. Fournier, S. Jandl, S. Mansouri, A. Mukhin, Yu. V. Ivanov, and A. M. Balbashov, Comment on “Giant anisotropy of magnetocaloric effect in  $TbMnO_3$  single crystal”, 2017, *Physical Review B*, 96(14), <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.146401>
- [64]D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Takahashi, K. Yamauchi, S. Picozzi, K. Sugimoto, H. Sakai, M. Takata, R. Shimano, Magnetically driven ferroelectric displacements in orthorhombic  $YMnO_3$ , *Physical review B* 84,054440(2011).DOI: 10.1103/PhysRevB.84.054440
- [65]A. Muñoz, J. A. Alonso, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. L. Martínez, & M. T. Fernández-Díaz, (2002). The magnetic structure of  $YMnO_3$  perovskite revisited. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(12), 3285–3294. doi:10.1088/0953-8984/14/12/315

- [66]B. Lorenz, Y.-Q. Wang, & C.-W. Chu, (2007). Ferroelectricity in perovskite  $\text{HoMnO}_3$  and  $\text{YMnO}_3$ . *Physical Review B*, 76(10). doi:10.1103/physrevb.76.104405
- [67]S. Ishiwata, Y. Tokunaga, Y. Taguchi, & Y. Tokura, (2011). High-Pressure Hydrothermal Crystal Growth and Multiferroic Properties of a Perovskite  $\text{YMnO}_3$ . *Journal of the American Chemical Society*, 133(35), 13818–13820. doi:10.1021/ja205408m .
- [68]N. Kumar Swamy, N. Pavan Kumar, P. Venugopal Reddy, Manish Gupta, S. Shanmukhararao Samatham, D. Venkateshwarulu, V. Ganesan, Vikas Malik, B. K. Das, specific heat and magnetocaloric effect studies in multiferroic  $\text{YMnO}_3$
- [69]P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN 2k, Augmented Plane Wave p Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna, Austria, 2001.
- [70]J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [71]N.P. Kumar, P.V. Reddy, Magnetocaloric effect in  $\text{RMnO}_3$  (R=Gd, Tb and Dy) multiferroics, *Materials Letters*, 122, 292–295. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.045>
- [72]H. J. Xiang, Su-H Wei, M-H Whandgo, and J. L. F. Da Silva, Spin-orbit coupling and Ion Displacement in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$ , 2008, *Physical Review Letter*, 101(3). <http://doi.org/10.1103/Physrevlett.101.037209>.
- [73]V. Dyakonov, A. Szytuła, R. Szymczak, E. Zubov, A. Szewczyk, Z. Kravchenko, W. Bazela, K. Dyakonov, A. Zarzycki, V. Varyukhin, and H. Szymczka, Phase transitions in  $\text{TbMnO}_3$  manganites, 2012, *Low Temperature Physics*, 38(3), 216-220, <https://doi.org/10.1063/1.3691530>.
- [74]Radwanski, R. J., and Z. Ropka. "On the crystal field in the modern solid-state theory." arXiv preprint cond-mat/0504199 (2005).
- [75]M. Mochizuki and N. Furukawa, Microscopic Model and Phase Diagrams of the multiferroic Perovskite Manganites, 2009, *Physical Review B*, 80(13), <http://doi.org/10.1103/physrevb.80.134416>
- [76]M. Balli, S. Mansouri, S. Jandl, P. Fournier, D. Z. Dimitrov, Large rotation magnetocaloric effect in the orthorhombic  $\text{DyMnO}_3$  single crystal, 2016, *Solid State Communications*, 239, 9–13, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.04.002>

- [77]S. X. Lin, X. G. Fang, A. H. Zhang, X. B. Lu, J. W. Gao, X. S. Gao, M. Zeng, and J.-M. Liu ,Uniaxial strain-induced magnetic order transition from E-Type to A-type in orthorhombic  $\text{YMnO}_3$  from first-principals, *Journal of Applied Physics* 116,163705(2014), doi : 10.1063/1.4899484
- [78]H. P. Martins, R. J. O. Mossaneck, X Marti, F. Sánchez, J. Fontcuberta and M. Abbate ,Mn 3d bands and Y-O hybridation of hexagonal and orthorhombic  $\text{YMnO}_3$  thin films
- [79]Spaldin, Nicola A. A beginner's guide to the modern theory of polarization,2012, *Journal of Solid State Chemistry*
- [80]Fatima ZahraeKassimi , Halima Zaari , Abdelilah Benyoussef ,AbdeljalilRachadi ,Mohamed Balli , Abdallah El Kenz , A theoretical study of the electronic, magnetic and magnetocaloric properties of the  $\text{TbMnO}_3$  multiferroic,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 543, 168397. August 2021
- [81]Fatima ZahraeKassimi , Halima Zaari , Abdelilah Benyoussef ,AbdeljalilRachadi, Abdallah El Kenz.Electronic, Magnetic, Electric and Magnetocaloric Properties of the Multiferroic Orthorhombic  $\text{YMnO}_3$ . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. June 2022.
- [82]S. Naji, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraouy, M. Louilidi, Monte Carlo study of phase transitions and magnetic properties of  $\text{LaMnO}_3$ : Heisenberg model, *Physica A* 391 (15) (2012) 3885–4389, <https://doi.org/10.1016/j.physa.2012.03.003>