



UNIVERSITE MOHAMMED V
FACULTE DES SCIENCES
RABAT



N° d'ordre : 3498

THESE DE DOCTORAT

Présenté par

Abdelaaziz NID-BAHAMI

Discipline : Science Physique.

Spécialité : Matière condensée et modélisation des systèmes

Étude des pérovskites et doubles pérovskites par les méthodes numériques et analytiques.

Soutenue le samedi 10 Juillet 2021

Devant le jury :

Youssef EL AMRAOUI	PES	Université Moulay Ismail de Meknès, ENSAM.	Président
Abdallah EL KENZ	PES	Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.	Directeur de Thèse
Mohammed LOULIDI	PES	Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.	Rapporteur/Examineur
Abdeljalil RACHADI	PES	Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.	Rapporteur/Examineur
Abdelmajid AINANE	PES	Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences de Meknès.	Rapporteur/Examineur
Ahmed HOURMATALLAH	PES	Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fes, ENS.	Examineur
Abdelilah BENYOUSSEF	PES	Membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques, Rabat.	Invité d'honneur
Halima ZAARI	PA	Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat.	Invitée

Dédicace

Dédicace

*Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une
immense joie, que je dédie mon travail à mes très
chers respectueux et magnifiques parents qui m'ont
soutenu tout au long de ma vie .*

*À toutes les personnes qui m'ont engagé ou aidé
le long de mes études.*

Remerciement

Remerciement

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaire (LaMCS*ScI*) du département de physique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur Abdallah EL KENZ, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur le professeur Youssef EL AMRAOUI, d'être président de jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Mohammed LOUILIDI (Rapporteur), pour ses remarques et ses conseils très constructifs qui m'ont beaucoup aidé et pour avoir accepté de faire un rapport.

Je remercie également Monsieur le Professeur Abdeljalil RACHADI (Rapporteur) pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de recherche et pour avoir accepté de faire un rapport.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur le professeur Abdelmajid AINANE, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à monsieur le professeur Ahmed HOURMATALLAH, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examineur.

Mes remerciements les plus profonds vont à Monsieur le Professeur Abdelilah BENYOUSSEF pour l'intérêt qu'il a toujours montré envers mon travail de thèse et pour ses conseils et ses encouragements, et d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'invité d'honneur.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur Halima ZAARI, d'avoir acceptée de participer à ce jury en tant qu'invitée.

Toute ma gratitude et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Abdallah EL KENZ, pour m'avoir guidée, encouragée, conseillée et pour

Remerciement

le formidable encadrement qu'ils m'ont accordé tout au long de ce travail. Leurs disponibilités, leurs expériences et leurs sens de transmission des connaissances scientifiques m'ont permis de mener à bien ce travail. Je ne peux que leurs remercier, non seulement pour leurs compétences scientifiques, mais aussi pour leurs qualités humaines, leurs conseils judicieux et leurs attentions au détail.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à Monsieur Hamid EZ-ZAHRAOUI, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son enseignement durant la préparation du Master avec un très grand compétence. Son aide et l'enseignement de haut niveau que j'ai reçu auprès de lui durant ma formation de Master m'ont été d'un grand intérêt.

Mes vifs remerciements et mes amitiés les plus sincères s'adressent à tous les professeurs qui m'ont enseigné lors de cette formation.

Je tiens à remercier spécialement tous les membres du Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaire de la Faculté des Sciences de l'Université Mohamed V, RABAT, pour l'ambiance scientifique et amicale régnant au sein de ce laboratoire.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à ma famille et à tous mes amis qui m'ont soutenu et supporté tout au long de cette période.

NID-BAHAMI Abdelaziz

Abstract

This thesis work is devoted to the study of magnetic and electronic properties for double perovskites, using a numerical simulation methods. We started by introducing the most sophisticated simulation and computational methods, such as: ab-initio computation based on the density functional theory, implemented in the Wien2k programs, the Monte Carlo method and the mean field theory. We then studied the magnetic and electronic properties of these materials. Then, we have detailed the phase diagrams as a function of exchange couplings and crystal fields. We discussed the sizes and the crystal field effect on the thermodynamic properties of these materials using the Ising model for the compound $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ and the Heisenberg model for the compound Sr_2CoUO_6 . We also report the values of critical exponents.

Keywords:

Double Perovskites, Monte Carlo simulation, mean field theory, crystal field, density functional theory, the Wien2k program, magnetic properties, electronic properties.

Résumé

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des propriétés magnétiques et électroniques pour les doubles pérovskites, par les méthodes de simulation numérique. Nous avons commencé par introduire les méthodes de simulation et de calcul les plus sophistiquées, telles que : le calcul ab-initio en basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, implémentée dans les programmes Wien2k, la méthode Monte Carlo et la théorie du champ moyen. Par la suite, nous avons étudié les propriétés magnétiques et électroniques de ces matériaux. Ensuite, nous avons détaillé les diagrammes de phase en fonction des couplages d'échange et des champs cristallins. Nous avons débattu de l'effet des tailles et du champ cristallin sur les propriétés thermodynamiques de ces matériaux en utilisant le modèle d'Ising pour le composé $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ et le modèle d'Heisenberg pour le composé Sr_2CoUO_6 . Nous rapportons aussi les valeurs des exposants critiques. Enfin, nous avons terminé par la conclusion et des perspectives.

Mots clés :

Doubles pérovskites, simulation Monte Carlo, théorie du champ moyen, champ cristallin, théorie de la fonctionnelle de la densité, le programme Wien2k, les propriétés magnétiques, les propriétés électroniques.

Listes des figures

Figure1.1: La structure cristalline cubique des généraux pérovskite ABO_3 , où A et B sont des cations et X est un anion. Les anions sont liés aux deux cations.....	6
Figure1.2: Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.....	7
Figure1.3: La trajectoire des électrons autour du noyau	8
Figure1.4: Mécanisme du double échange entre l'ion Mn^{3+} et l'ion Mn^{4+}	10
Figure1.5: Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.	16
Figure1.6: Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.	16
Figure1.7: Représentation du courbe du première aimantation et d'un cycle d'hystérésis traduisant le retournement des parois séparant les domaines magnétiques.	17
Figure1.8: Schéma de principe de la magnétorésistance géante dans une multicouche. À gauche, avec une configuration ferromagnétique des aimantations et, à droite, avec une configuration antiferromagnétique. Les figures du haut illustrent la trajectoire des électrons, plus fortement diffusés quand leur direction de spin est antiparallèle à la direction locale de l'aimantation. Les figures du bas illustrent la représentation équivalente à l'aide du modèle à deux courants, où les résistivités propres à chaque canal varient selon la configuration des aimantations.....	19
Figure1.9: Une jonction tunnel magnétique peut stocker l'information sur l'orientation de sa couche et sa résistance est différente selon cette orientation.....	20
Figure1.10: Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique.	21
Figure1.11: Structure d'une vanne de spin.....	22
Figure1.12: Structure d'une jonction tunnel magnétique.	22
Figure1.13: La structure cristalline du Sr_2RuHoO_6	23
Figure1.14: Configurations électroniques des cations Ru et Ho.	24
Figure1.15: La structure cristalline du Sr_2CoUO_6	25
Figure2.1: Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF.	38
Figure2.2: Système d'Ising à deux et trois dimensions où le spin central S_c interagit uniquement avec les spins proches voisins.....	41
Figure2.3: Système de Potts à deux dimensions où le spin central S_c interagit uniquement avec les différents spins proches voisins.....	42
Figure2.4: Critère d'acceptation de la méthode de Metropolis.	48
Figure2.5: L'énergie d'un système évolue vers l'équilibre.	49
Figure2.6: Organigramme d'un programme Monte Carlo.	50

Figure 3.1: Densité d'états pour $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$. Le niveau de Fermi est symbolisé par la ligne pointillée en vert à $E=0$	60
Figure 3.2: Densité d'états total et partielle pour tous les éléments du composé $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$. Le niveau de Fermi est symbolisé par la ligne verticale passé à $E=0$	62
Figure 3.3: La structure de bande pour $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$	63
Figure 3.4: Diagramme de phases de l'état fondamental pour : a) $s = J_3/J_2 = 0$; b) $s = J_3/J_2 = 0.5$; c) $s = J_3/J_2 = 1$; d) $s = J_3/J_2 = 1.5$	66
Figure 3.5: Diagramme de phases de l'état fondamental pour $s = J_3/J_2 = 2$	67
Figure 3.6: Diagramme de phases T_c/J_2 en fonction de $\Delta\text{Ru}/J_2 = \Delta\text{Ho}/J_2$ pour : $s = J_3/J_2 = 0.5$	68
Figure 3.7: Diagramme de phases T_c/J_2 en fonction de $r = J_1/J_2$ pour : $s = J_3/J_2 = 0.5$ et $\Delta\text{Ru}/J_2 = \Delta\text{Ho}/J_2 = -8 ; -5 ; -3$	69
Figure 3.8: Diagramme de phases T_c/J_2 en fonction de $\Delta\text{Ru}/J_2 = \Delta\text{Ho}/J_2$ pour : $s = J_3/J_2 = 1$ et $r = J_1/J_2 = -1$	70
Figure 3.9: Diagramme de phases T_c/J_2 en fonction de $r = J_1/J_2$ pour : $s = J_3/J_2 = 1$ et $\Delta\text{Ru}/J_2 = \Delta\text{Ho}/J_2 = -8$	70
Figure 3.10: Diagramme de phases T_c/J_2 en fonction de $r = J_1/J_2$ pour : $s = J_3/J_2 = 1$ et $\Delta\text{Ru}/J_2 = \Delta\text{Ho}/J_2 = -2$	71
Figure 3.11: Les indices des positions des atomes sur le réseau.....	72
Figure 3.12: L'énergie moyenne en fonction de température.....	73
Figure 3.13: L'aimantation moyenne en fonction de température.....	74
Figure 3.14: La chaleur spécifique en fonction de température.....	75
Figure 3.15: La susceptibilité en fonction de température.....	75
Figure 3.16 : a) Aimantation et b) susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 0,25$).....	77
Figure 3.17: a) Energie et b) chaleur spécifique en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 0,25$).....	78
Figure 3.18: a) Aimantation et b) susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 2$).....	78
Figure 3.19: a) Energie et b) chaleur spécifique en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 2$).....	79
Figure 3.20: a) Aimantation et b) susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 4$).....	79
Figure 3.21: a) Energie et chaleur spécifique (en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 4$).....	80

Figure 3.23: La température critique réduite en fonction de $L - 1^V$	83
Figure 3.24: a) La variation de la température de transition réduite en fonction de s , b) l'aimantation partielle en fonction de s pour $\Delta/J_2 = -8; -2$ et $r=1$	85
Figure 3.25: a) La variation de la température de transition réduite en fonction de Δ/J_2 , b) l'aimantation partielle en fonction de s pour Δ/J_2 pour $r=1$ et $s=-1$	85
Figure 3.26: La variation de la température de transition réduite a) en fonction de s pour $\Delta/J_2 = -8; -5; -2$ et $r=0.5$, b) en fonction de s pour Δ/J_2 pour $s=-0.5; -2$ et $r=0.5$	85
Figure 3.27: a) Courbe de l'aimantation partielle du sous-réseau de Ho (spin 2) en fonction de la température ; b) Courbe de l'aimantation partielle du sous-réseau de Ru (spin 3/2) en fonction de la température.....	90
Figure 3.28: Courbe de l'aimantation totale d'un système de taille $24 M = (mI - mII)/2$ en fonction de la température à partir de la configuration $(-2, 3/2)$	90
Figure 3.29: Courbe de l'aimantation totale d'un système de taille $24 M = (mI + mII)/2 $ en fonction de la température à partir de la configuration $(-2, 3/2)$	91
Figure 3.30: Cycle d'hystérésis pour un couplage ferromagnétique.....	92
Figure 3.31: Cycle d'hystérésis pour un couplage antiferromagnétique.....	92
Figure 4.1: Structure de bande de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 pour les spins up et down.	96
Figure 4.2: Densités totales et partielles d'états (DOS) de la double pérovskite ordonnée Sr_2CoUO_6 . Les valeurs positives et négatives du DOS représentent respectivement les spins up et down ; le niveau de Fermi est réglé à une énergie nulle et est indiqué par la ligne verticale noire en pointillés.	98
Figure 4.3: a) L'aimantation et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour $L = 20$	101
Figure 4.4: Composantes de l'aimantation totale en fonction de la température pour un système $L = 4$ pour $J = 0,567$ meV et $\Delta = 0,559$ meV.....	101
Figure 4.5: Composantes de l'aimantation (a) direction y, (b) direction z en fonction de la température pour différentes tailles du système pour $J = 0,567$ meV et $\Delta = 0,559$ meV.	102
Figure 4.6: L'aimantation et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles de système allant de $L = 4$ à $L = 20$	102
Figure 4.7: Variation du binder cumulant en fonction de la température pour différentes valeurs de taille allant de $L = 4$ à $L = 20$ pour $J = 0,567$ meV et $\Delta = 0,559$ meV.	103

Listes des tableaux

Tableau 1.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	8
Tableau 1.2: Exemples des températures de Curie de quelques matières [11].....	13
Tableau 1.3: Exemples des températures de Néel de quelques matières [25].	14
Tableau 1.4: Les positions des atomes dans la structure [38].	23
Tableau 1.5: Les positions des atomes dans la structure [40].	25
Tableau 3.1: Les états ferromagnétiques.	65
Tableau 3.2: Les états antiferromagnétiques.	65
Tableau 3.3: Variation des exposants critiques et de la température critique en fonction de la variation des champs cristallins.	83
Tableau 4.1: Les valeurs expérimentales et calculées de la constante de réseau.	96
Tableau 4.2: Les moments magnétiques calculés de chaque élément et moments magnétiques totaux pour le DP Sr_2CoUO_6 , avec approximations GGA.	97

Liste des abréviations

Acronyme	Mot complet
DP	D ouble P érovskite
SRHO	Sr ₂ RuHoO ₆
SCUO	Sr ₂ CoUO ₆
Ru	R uthénium
Ho	H olmium
SMC	S imulation M onte C arlo
MCS	M onte C arlo S imulation
ACM	A pproximation du C hamp M oyen
MFA	M ean F ield A pproximation
PPV	P remiers P roches V oisins
DFT	D ensity F unctional T heory
LDA	L ocal D ensity A pproximation
GGA	G eneralized G radient A pproximations
FP-LAPW	F ull- P otential, L inearized A ugmented P lane W ave
RKKY	R uderman- K ittel- K asuya- Y osida
GMR	M agnéto- R ésistance G éante
DOS	D ensités d'états
LAPW	L inearized A ugmented P lane W ave
SCF	C alcul S elf- C onsistent

Table des matières

ABSTRACT	I
RÉSUMÉ	II
LISTES DES FIGURES.....	III
LISTES DES TABLEAUX	VI
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉROVSKITES ET LES DOUBLES PÉROVSKITES	4
INTRODUCTION	5
1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DES PÉROVSKITES ABO_3 ET DES DOUBLES PÉROVSKITES $A_2B'BO_6$	5
1.1. Généralités	5
1.2. Structure cristalline et stabilité	6
2. LE MAGNÉTISME.....	8
2.1. Le moment magnétique	9
2.2. Interactions magnétiques (Couplages magnétiques).....	9
2.2.1. Les interactions d'échange direct	9
2.2.2. Échange indirect : Le super échange	9
2.2.3. Les interactions double échange	10
2.2.4. Les interactions d'échange dans les métaux	11
3. LES DIFFÉRENTES FORMES DE MAGNÉTISME	11
3.1. Diamagnétisme	11
3.2. Paramagnétisme	12
3.3. Ferromagnétisme.....	12
3.4. Antiferromagnétisme	12
3.5. Ferrimagnétisme.....	12
4. LES DIFFÉRENTS TYPES DE TEMPÉRATURE	13
4.1. Température de Curie.....	13
4.2. Température de Néel	13
4.3. Température de Compensation	14
4.4. Température de blocage	14
4.5. Température de déblocage.....	15
5. CHAMP CRISTALLIN.....	15
6. CYCLES D'HYSTÉRÉSIS.....	16
7. LA SPINTRONIQUE	18
7.1. LA MAGNÉTORÉSISTANCE GÉANTE (GMR)	18
	IX

7.2. LA MAGNÉTORÉSISTANCE TUNNEL (TMR)	19
8. DOMAINE D'APPLICATIONS DES PÉROVSKITES ET DOUBLES PÉROVSKITES	21
8.1. TÊTES DE LECTURE DU DISQUE DUR	21
8.2. LES MÉMOIRES MAGNÉTIQUES (MRAM)	22
9. L'ÉTAT D'ART DES DOUBLES PÉROVSKITES Sr_2RuHO_6 ET Sr_2CoUO_6	22
9.1. Double pérovskite Sr_2RuHO_6	23
9.1.1. La structure cristalline	23
9.1.2. La structure électronique	24
9.2. Double pérovskite Sr_2CoUO_6	24
9.2.1. La structure cristalline	24
9.2.2. La structure électronique	25
CONCLUSION.....	26
CHAPITRE 2 : LES OUTILS DE MODÉLISATION ET SIMULATION	26
INTRODUCTION	28
1. APPROCHE AB-INITIO	28
1.1. L'Équation de Schrödinger	29
1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	30
1.3. L'approximation de Hartree-Fock.....	31
1.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	32
1.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn	32
1.4.2. Les équations de Kohn et Sham.....	32
1.5. Les principales méthodes de la DFT	33
1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	34
1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	34
1.6. Description générale et utilisation du code de simulation WIEN2k	35
1.6.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE DU CODE DE SIMULATION WIEN2K	35
1.6.2. LA MÉTHODE LINÉAIRE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES (LAPW ET FP-LAPW)	36
2. LES MÉTHODES MONTE CARLO.....	39
2.1. MÉTHODE MONTE CARLO POUR LES MODÈLES DE SPIN	39
2.1.1. Monte Carlo statique	39
2.1.2. Monte Carlo cinétique.....	40
2.1.3. Monte Carlo quantique	40
2.2. MODÈLES DE SPIN	40
2.2.1. Modèle d'Ising.....	40
2.2.2. Modèle de Potts	41
2.2.3. Modèle Blume-Emery-Griffiths	42
2.2.4. Modèles de spin continu.....	43

2.2.4.1. Modèle XY	43
2.2.4.2. Modèle d'Heisenberg	44
2.3. CHAÎNE DE MARKOV	44
2.5.1 EQUATION MAÎTRESSE	44
2.5.2 ERGODICITÉ-CRITÈRE DE BALANCE DÉTAILLÉE	45
2.5.3 PRINCIPE ERGODIQUE	46
2.5.4 ALGORITHME DE METROPOLIS	46
3. THÉORIE DU CHAMP MOYEN	50
3.1. DÉFINITION	51
3.2. PRINCIPE	51
3.3. LA MÉTHODE VARIATIONNELLE	51
3.4. LES TRANSITIONS DE PHASE	53
3.5. CLASSIFICATION DE EHRENFEST	54
3.5.1. Les transitions de phase du premier ordre	54
3.5.2. Les transitions de phase du second ordre	54
3.6. CLASSIFICATION DE L. LANDAU	54
3.7. PARAMÈTRE D'ORDRE	55
CONCLUSION	56
CHAPITRE 3 : LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE LA DOUBLES PÉROVSKITES Sr_2RuO_6	57
1. RÉSULTAT DE CALCUL AB-INITIO	59
1.1. LA STABILITÉ DE LA DOUBLE PÉROVSKITE	59
1.2. LES MOMENTS MAGNÉTIQUE	60
1.3. DENSITÉ D'ÉTAT TOTALE ET PARTIELLE	60
1.4. LA STRUCTURE DE BANDE	62
2. MODÈLE DU SYSTÈME	64
3. ETUDE D'ÉTAT FONDAMENTAL	64
4. RÉSULTATS DE LA SIMULATION MONTE CARLO	67
4.1. LES DIAGRAMMES DE PHASES	67
4.2. MODÈLE ET SYSTÈME	71
4.3. ALGORITHME DE SIMULATION	72
4.4. LES GRANDEURS PHYSIQUES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	72
4.4.1. L'énergie moyenne	73
4.4.2. L'aimantation moyenne	73
4.4.3. La chaleur spécifique	74
4.4.4. La susceptibilité	75
4.5. ANALYSE EN TAILLE FINIE	76
4.6. EXPOSANTS CRITIQUES ET TEMPÉRATURE DE TRANSITION	80

5. RÉSULTATS DE LA THÉORIE DU CHAMP MOYEN	83
5.1. LES DIAGRAMMES DE PHASE	83
5.2. FORMALISME	86
5.3. LES GRANDEURS PHYSIQUES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	89
5.4. CYCLE D'HYSTÉRÉSIS.....	91
CONCLUSION	93
CHAPITRE 4 : LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES DE LA DOUBLE PÉROVSKITE Sr_2CoO_6 :	
MODÈLE DE HEISENBERG	94
INTRODUCTION	95
1. RÉSULTATS DE CALCUL AB-INITIO	95
1.1. LES PARAMÈTRES STRUCTURAUX DU MATÉRIAU Sr_2CoO_6	95
1.2. STRUCTURES DE BANDES	96
1.3. CALCUL DES MOMENTS MAGNÉTIQUE	97
1.4. DENSITÉS D'ÉTATS TOTALE ET PARTIELLES.....	97
1.5. CALCUL DE COUPLAGE	98
2. RÉSULTATS DE LA SIMULATION MONTE CARLO	99
2.1. FORMALISME.....	99
2.2. ÉTUDE DE L'AIMANTATION ET DE LA SUSCEPTIBILITÉ TOTALE	100
2.3. LES COMPOSANTES DE L'AIMANTATION TOTALE.....	101
2.4. L'ANALYSE EN TAILLE FINIE	102
2.5. LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION	103
CONCLUSION.....	103
CONCLUSION GÉNÉRALE	105
<i>LA LISTE DES PUBLICATIONS.....</i>	107
<i>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i>	108

Introduction générale

Depuis les années 50, les pérovskites et les doubles pérovskites de formule générale ABO_3 ($A_2BB'O_6$) ont été étudiées de manière intensive et massivement utilisées dans de nombreuses applications en raison de leurs propriétés magnétiques.

Les doubles pérovskites en général ont une structure $A_2BB'O_6$, la flexibilité de la structure double pérovskite permet l'incorporation d'une unique large gamme de métaux et états d'oxydation.

Vers la fin des années 90, ces matériaux ont présenté des propriétés intéressantes, telles que la demi-métallicité, le haut ferrimagnétisme de température et une riche variété d'interactions magnétiques, qui ne peuvent être réalisés dans des matériaux simples. L'évolution des technologies de l'information demande dans l'évolution parallèle des ressources de stockage et de traitement numérique. Ces deux ressources appellent à des matières spécifiques avec des caractéristiques originales. Ces caractéristiques peuvent être atteintes grâce à des découvertes dans le domaine de la spintronique.

La révolution de l'informatique est aujourd'hui une partie de la suite de la découverte de la magnétorésistance géante (GMR). Citant par exemple, les disques durs, qui ont une capacité de stockage de plusieurs dizaines de méga-octets dans les années dernières. L'utilisation de la GMR permet d'augmenter la capacité des disques durs actuels à des valeurs de quelques centaines de giga-octets même téraoctets. Ce n'est pas le seul exemple, parce que l'impact de l'introduction de mémoire magnéto (Random Access Memory - MRAM magnétique) est encore plus grande.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés électroniques, magnétiques et le comportement critique des doubles pérovskites Sr_2RuHoO_6 (SRHO) et Sr_2CoUO_6 (SCUO) en utilisant le calcul ab-initio ensuite la simulation Monte Carlo avec l'algorithme de Metropolis moyen et on finira par la méthode du champ.

Dans un premier temps nous utilisons la méthode du champ moyen pour analyser les propriétés magnétiques, l'énergie libre et les équations d'état du système Sr_2RuHoO_6 .

Nous utilisons dans ce travail l'outil informatique de programmation Fortran90 sous Windows pour simuler le comportement magnétique et l'énergie des doubles pérovskites (SRHO et SCUO) à l'aide de la simulation la méthode Monte Carlo qui nous permet de partir d'un état initial « ordonné » du système à un état d'équilibre « désordonné ». Les états de départ sont pris à partir de l'étude des configurations possibles des diagrammes de phases en fonction des paramètres réduits des couplages d'échanges et des champs cristallins définis dans l'hamiltonien du modèle d'Ising. On a pris comme méthode de passage d'un état à un autre, l'algorithme de Metropolis, qui va être expliqué plus loin dans ce manuscrit.

Dans notre étude, nous cherchons alors les diagrammes de phases de l'état fondamental, pour simuler le comportement de l'aimantation, de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique vis-à-vis des différentes situations de départ. Nous étudions également les effets de la taille du système sur les propriétés magnétiques, ainsi nous rapportons les différents exposants critiques liés aux effets de taille. Une conclusion générale sera donnée à la fin de ce manuscrit.

D'où l'intérêt de ce travail de thèse qui a consisté à étudier les propriétés magnétiques et électroniques des doubles pérovskites par diverses techniques comme la simulation Monte Carlo, la méthode du champ moyen et le calcul ab-initio, à savoir les diagrammes de phases à l'état fondamental, l'aimantation, la susceptibilité magnétique, le cycle d'hystérésis, la densité d'état, la structure de bande et la température critique. Ce travail de recherche est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre nous décrirons les caractéristiques générales des pérovskites et les doubles pérovskites de type ABO_3 et $AB_2B'O_6$, respectivement, du point de vue de leurs structures cristalline et électronique, ainsi que leurs différents critères de stabilité. Nous présenterons brièvement un état de l'art des différentes types formes de magnétisme et différents types de température de transition, ainsi que les nombreux domaines d'application.

Dans le deuxième chapitre nous pouvons trouver des détails sur les principales méthodes numériques, telles que les méthodes ab initio (DFT), les différentes méthodes Monte-Carlo (MCS) et la théorie de champ moyen (ACM) que nous avons utilisées pour étudier les propriétés physiques des doubles pérovskites, telles que les propriétés magnétiques et électroniques.

Les chapitres trois et quatre sont consacrés aux résultats des mesures effectuées sur les doubles pérovskites et sur leurs interprétations. Dans le troisième chapitre nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ en utilisant les méthodes citées précédemment. Nous avons comparé les résultats trouvés entre elles et aussi avec littérature. Et dans le quatrième chapitre nous avons présenté les résultats des structures de bande, des densités d'états, le couplage d'échange et le champ cristallin de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 .

Enfin, nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats que nous avons obtenus lors de ce travail de recherche.

Chapitre 1 : Généralités sur les pérovskites et les doubles pérovskites

Introduction

Les composés de types pérovskites et doubles pérovskites intéressent la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Ils ont une large gamme de propriétés physico-chimiques intéressantes.

Dans cette partie, nous présenterons brièvement les caractéristiques générales de ces composés oxydes de type ABO_3 et $AB_2B'O_6$; les structures cristallines seront abordées, ainsi que les différents critères de stabilité connus. Par la suite, Nous fournirons des détails sur la spintronique, ainsi que la magnétorésistance puis nous citerons différents types formes de magnétisme et nous décrirons également différents types de température de transition. Avant de terminer cette partie en traitant les applications pratiques des demi-métaux.

1. Présentation générale des pérovskites ABO_3 et des doubles pérovskites $A_2B'BO_6$

1.1. Généralités

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins et désigne à l'origine le minéral $CaTiO_3$, décrit pour la première fois par Gustav Rose en 1839 et nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski.

Les pérovskites sont une classe de composés ayant des structures cristallines liées à celles de la pérovskite minérale de titanate de calcium, et peuvent être considérées comme étant dérivée d'une phase mère de formule générale ABO_3 . Les composés les plus connues avec cette structure sont des oxydes, mais nous avons également d'autres familles qui ont été identifiées tel que les halogénures, les cyanures, les oxynitrures et les sulfures.

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale ABX_3 . Ou A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition. Le site A est occupé par des cations de rayon ionique plus grand (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B (Fe^{3+} , Mn, ...). Le site X est occupé par les anions qui sont généralement l'ion oxygène O^{2-} , le soufre, fluorure F^- ou un halogène. Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$... [1]–[3].

Les pérovskites complexes, où les sites A et (ou) B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$,

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3\ldots$ Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes).

Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

1.2. Structure cristalline et stabilité

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BO_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordinence 6 et les cations A localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres d'oxygènes et au centre de chaque octaèdre d'oxygènes BO_6 . (Voir la Figure1.1)

Les pérovskites présentant une structure idéale cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [4]. La composition chimique des oxydes à structure pérovskite ABO_3 est généralement composée d'un cation alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare (A), B un cation de transition de rayon atomique plus petit que celle de site A. Les cations A sont situés au centre de la cavité cuboctaédrique formée par huit octaèdres d'oxygènes et les cations B sont situés au centre de chaque octaèdre d'oxygènes BO_6 [5], [6].

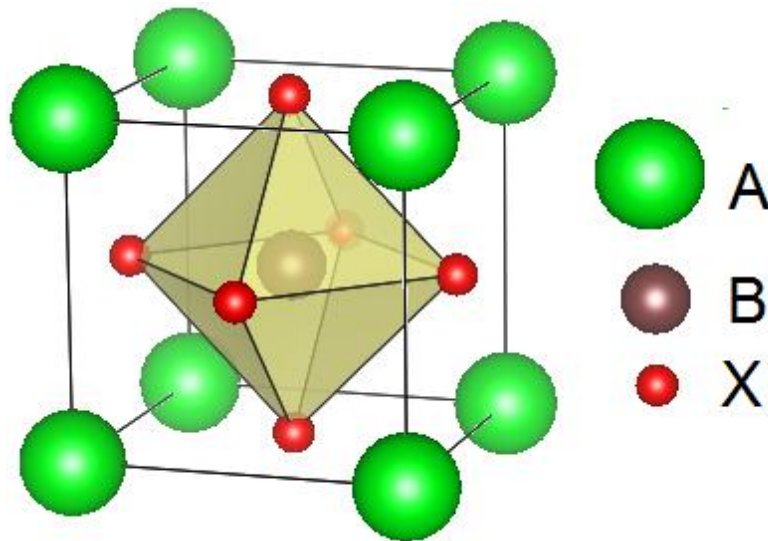


Figure1.1: La structure cristalline cubique des généraux pérovskite ABX_3 , où A et B sont des cations et X est un anion. Les anions sont liés aux deux cations.

La maille utilisée dans les descriptions cristallographiques de ABO_3 est un réseau tridimensionnel cubique sans déformation CFC.

En effet, la stabilité de la pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, dans ce cas est l'oxygène [7].

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (\text{Eq.1.1})$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés d'une structure pérovskite ABO_3 .

En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale (cubique), de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O (voir la Figure1.2).

Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordination 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle marqué sur la Figure1.2. La longueur du côté est $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$, avec r_B rayon de l'ion B et r_O rayon de l'oxygène et r_A rayon de l'ion A . On peut alors écrire : $2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$ soit $\sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$.

Le facteur de tolérance de Goldschmidt t rend compte de l'influence des rayons ioniques sur la structure cristalline adoptée par les composés du type ABO_3 [8]. Il est défini par la relation suivante : $t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ (Eq.1. 2)

La valeur du facteur de Goldschmidt, $t = 1$ correspond au cas d'une structure idéal où les ions A et O , B et O sont respectivement tangents entre eux.

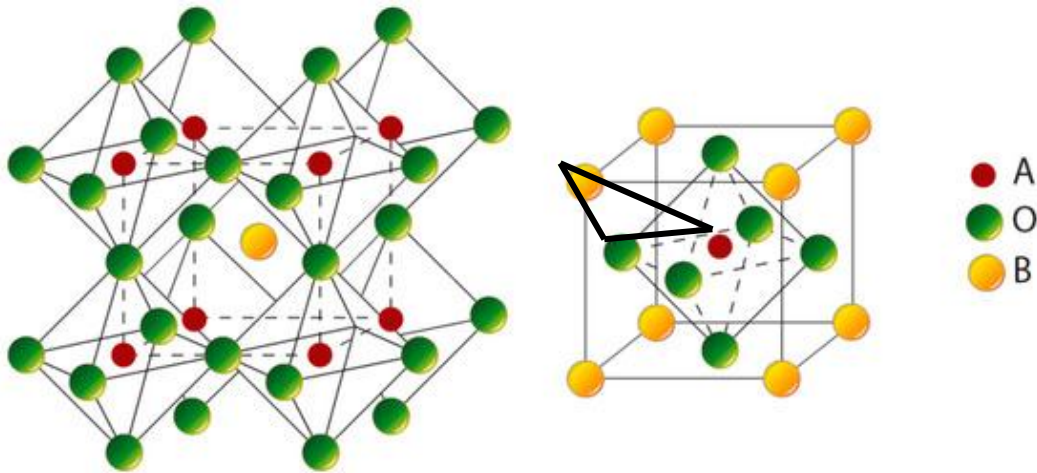


Figure1.2: Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

Ce facteur décrit l'écart à l'idéalité de la structure pérovskite, et implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles. Pour les doubles pérovskites, on remplace la valeur du rayon

r_B par la valeur moyenne des rayons cationiques de B et B' en fonction de la valeur du facteur de tolérance ; on peut distinguer plusieurs situations, schématisés dans le tableau suivant :

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$
Ilménite	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	
Symétrie	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hexagonal

Tableau 1.1 : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

2. Le magnétisme

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, ils sont présents partout en électromécanique, électricité et en électronique. Et pour comprendre l'origine du magnétisme atomique, il faut étudier le moment magnétique atomique provenant d'électrons non appariés occupant les orbitales localisées des couches incomplètes. Ce moment magnétique est déterminé par le mouvement de l'électron autour du noyau atomique. Plus explicitement, chaque électron unique dans un atome est caractérisé par un moment orbital (l) associé à son mouvement orbital et un moment intrinsèque ou de spin (s). Par conséquent, il existe deux sources de moment magnétique atomique ; la premier est le mouvement des électrons dans une orbite autour du noyau et la deuxième est le mouvement du spin des électrons autour de son axe [9], [10].

Pour cela, dans cette partie, nous allons aborder des notions en magnétisme et quelques définitions de différentes catégories de magnétisme pour faciliter la lecture de ce travail de thèse.

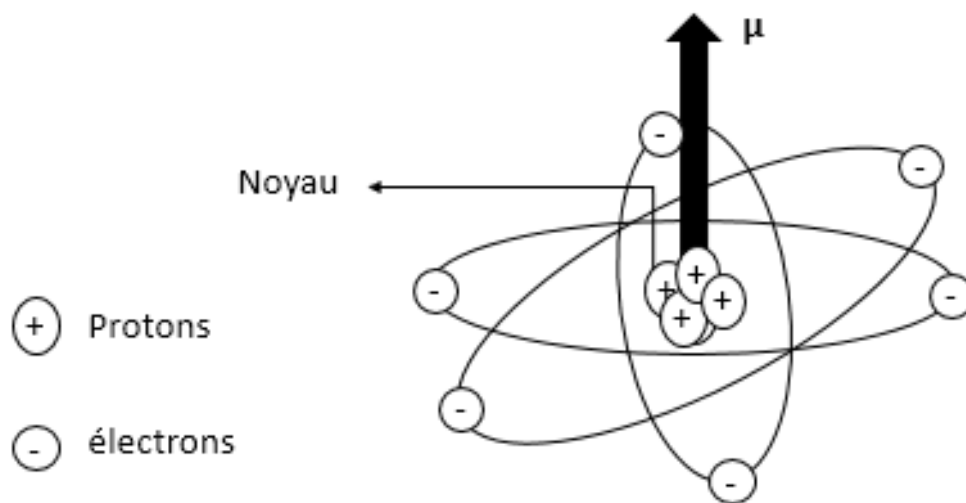


Figure1.3: La trajectoire des électrons autour du noyau

2.1. Le moment magnétique

L'origine du moment magnétique dans un atome est l'état quantique de spin des électrons et le mouvement orbital des électrons autour du noyau (Figure 1.3). Donc, 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 :

➤ Le moment magnétique orbital : où $\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$ est le magnéton de Bohr et $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054\,571\,818 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ la constante de Planck réduite.

➤ Le moment magnétique de spin : où g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron.

Dans le cas où tous les électrons sont appariés on dit que l'atome ou l'ion, est diamagnétique (la somme des moments magnétiques est nulle) et dans l'autre cas où les électrons non appariés on dit que l'atome ou l'ion est paramagnétique.

2.2. Interactions magnétiques (Couplages magnétiques)

Dans cette partie, nous étudions les différents types d'interactions magnétiques qui peuvent être importants et qui permet aux moments magnétiques dans un solide communiquer entre eux et potentiellement crée l'ordre à longue portée. Les interactions magnétiques peuvent être décrites par plusieurs modèles : super échange, double échange et interaction RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida).

2.2.1. Les interactions d'échange direct

Lorsque l'interaction se fait entre les électrons des atomes magnétiques voisins, l'interaction est appelée interaction d'échange direct. Souvent cette interaction est extrêmement faible et ne peut pas être un mécanisme important pour contrôler les propriétés magnétiques car il y a un chevauchement insuffisant entre les orbitales magnétiques voisines. Dans les solides, l'interaction d'échange est généralement liée à l'existence d'interactions indirectes entre électrons situés sur des atomes voisins.

2.2.2. Échange indirect : Le super échange

Ce type d'interaction d'échange indirect se produit dans les solides ioniques présentent une phase magnétique. L'interaction d'échange entre les ions magnétiques non-voisins s'effectue via l'intermédiaire d'un ion non magnétique situé entre les deux. Le cas le plus simple est celui où un seul électron d'orbitale d du métal de transition s'hybride avec les orbitales p . La distance entre les ions magnétiques doit être assez grande pour que l'échange direct puisse

avoir lieu. Ce mécanisme d'échange n'est pas suffisant pour expliquer la présence de la métallicité dans les composés à valence mixte tels que les manganites [11].

La théorie de super échange a été développée par Anderson et Goodenough [12]. Les interactions de super échange peuvent être décrites par l'Hamiltonien de Heisenberg, dans lequel le signe de couplage J_{ij} est déterminé par l'angle de lien du métal-intermédiaire-métal et la configuration d'électron de d sur 1^{er} métal de transition :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (Eq.1.3)$$

Où $\vec{S}_i, \vec{S}_j$ sont les spins localisés sur les sites i et j. J_{ij} est l'intégrale d'échange entre ces spins. Une intégrale d'échange positive est associée à un couplage ferromagnétique (FM). Dans ce cas tous les spins sont orientés dans la même direction et le même sens. Si l'intégrale d'échange est négative, le couplage entre les atomes sera antiferromagnétique (AFM). Dans ce cas les spins sont dans des sens opposés [13].

2.2.3. Les interactions double échange

En 1951, Zener a introduit un autre type de couplage d'échange dans certains oxydes pour expliquer le ferromagnétisme, l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage (c'est le cas par exemple d'alliage $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$), l'état Mn^{3+} avec un spin total $S = 2$, les autres ions Mn étant dans la configuration Mn^{4+} avec un spin total $S = 3/2$ [5,52]. Le processus du double échange prend en compte le saut des électrons e_g entre les sites des ions Mn^{3+} et des ions Mn^{4+} . Ce mécanisme d'échange, se produit comme le montre la Figure 1.4, ce processus comme le super échange, est un couplage indirect via les ions oxygène. Cependant, pour satisfaire la règle de Hund, l'électron supplémentaire e_g de l'ion Mn^{3+} ne peut se déplacer sur un site voisin Mn^{4+} que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur Mn^{3+} . La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire.

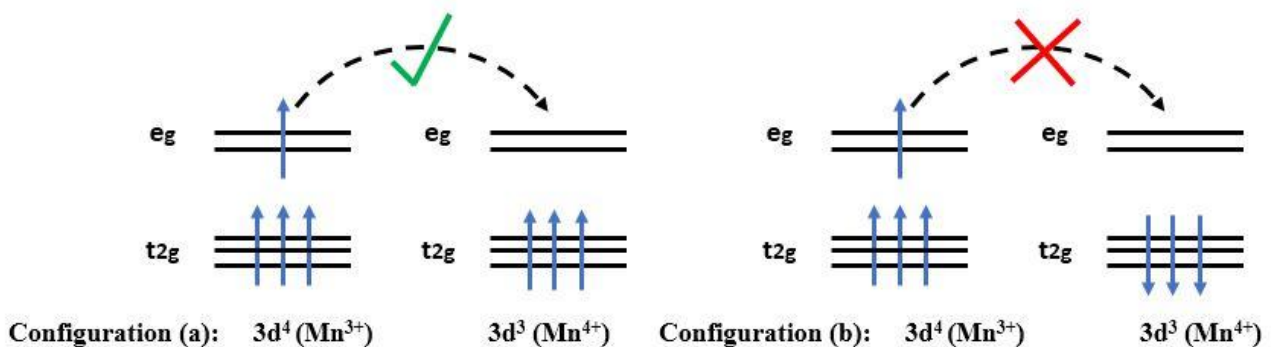


Figure 1.4: Mécanisme du double échange entre l'ion Mn^{3+} et l'ion Mn^{4+} .

2.2.4. Les interactions d'échange dans les métaux

Le mécanisme RKKY a été proposé la première fois comme interaction indirecte par Ruderman et Kittel et plus tard développé par Kasuya et Yosida [14]. Ce type a été introduit pour expliquer le couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique dans les terres rares. L'interaction de type RKKY est l'échange indirect entre deux spins locaux par l'intermédiaire de la polarisation de spin des électrons de conduction et cette polarisation se couple avec un moment magnétique voisin. En effet, le mécanisme RKKY est caractérisée par un coefficient de couplage J_{RKKY} , entre deux ions i, j on peut exprimer ce coefficient d'échange selon [15] :

$$J_{RKKY}(R_{ij}) = \frac{2mK_F^4}{\pi h^2} J_{ex}^2 F(2K_F R_{ij}) \quad (\text{Eq.1.4})$$

K_F : Le vecteur d'onde au niveau de Fermi.

R_{ij} : distance entre les deux ions i et j .

h : constante de Planck.

J_{ex} : l'intégrale d'échange de l'interaction entre les porteurs de spin et les moments localisés.

$$\text{Avec } F(x) = \frac{x \cos(x) - \sin(x)}{x^4} \quad (\text{Eq.1.5})$$

3. Les différentes formes de magnétisme

D'une façon générale les matériaux solides se divisent en deux grandes classes du point de vue magnétique :

Les matériaux magnétiques non ordonnés : qui correspondent au **magnétisme non coopératif**, une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques.

Les matériaux magnétiques ordonnés : correspondent au **magnétisme coopératif** où l'on trouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques.

Ces catégories sont définies comme suit :

3.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont composés d'atomes dont la configuration électronique ne laisse apparaître que des doublets ou des orbitaux vides. Donc, pas de moment magnétique de spin. Le magnétisme global du matériau est alors nul. Mais, s'il est soumis à un champ magnétique extérieur, le matériau s'aimante légèrement. Son moment magnétique est opposé à la direction du champ extérieur qui, de fait, le repousse. Le matériau est alors qualifié de diamagnétique. Il existe plusieurs matériaux diamagnétiques typiques. Les plus connus sont le bismuth, le cuivre, l'argent, l'or et les molécules organiques [16], [17].

3.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont composés d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons célibataires dans leur configuration électronique. Propriété des substances qui s'aimantent, généralement faiblement à température ambiante, lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique extérieur. Ces corps sont attirés par les aimants. Par exemple : le manganèse et le tungstène [9], [16], [18].

3.3. Ferromagnétisme

Dans les substances ferromagnétiques les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé *température de Curie ferromagnétique (T_c)* [19]. Un corps ferromagnétique prendre une forte aimantation spontanée (Les corps doués de ferromagnétisme sont des aimants), même en l'absence de champ magnétique extérieur. Par exemple : Fer, Cobalt, Nickel et ses alliages comme NiFe.

La température de Curie ferromagnétique T_c , est la température au-dessus de laquelle l'aimantation spontanée disparaît ; elle sépare la phase paramagnétique désordonnée pour $T > T_c$ de la phase ferromagnétique ordonnée pour $T < T_c$.

3.4. Antiferromagnétisme

Les substances antiferromagnétiques sont caractérisées par le fait que les moments magnétiques sont ordonnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, dont les moments magnétiques sont de sens opposé, produisant un champ magnétique global nul. Par exemple : les alliages FeMn et l'oxyde NiO. Généralement observé à basse température (température de Néel) [16], [18].

3.5. Ferrimagnétisme

Les propriétés magnétiques d'une substance sont le résultat de la somme de ses moments magnétiques. Dans un matériau ferrimagnétique, les directions des moments magnétiques sont parallèles et les sens des moments magnétiques voisins sont opposés, mais ne se compensent pas exactement car les amplitudes des moments magnétiques sont légèrement différentes. Ce qui devrait mener à un magnétisme global non nul même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué. Il tire son nom des ferrites, des corps cristallins à base d'oxyde de fer dont les propriétés magnétiques se situent entre celles des matériaux antiferromagnétiques et celles des matériaux ferromagnétiques. Par exemple des matériaux ferrimagnétiques : Fe_3O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

La température de Néel T_N , est la température au-dessus de laquelle un matériau Antiferromagnétique ou ferrimagnétique perd son aimantation spontanée et devient paramagnétique. En d'autres termes, il peut alors acquérir une aimantation sous l'effet d'un champ magnétique extérieur [16], [20].

4. Les différents types de température

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

Plusieurs types de températures sont fréquemment utilisés pour comprendre le comportement du matériau et choisir son domaine d'utilisation. Ces types d'ordres de température sont la température de Curie, la température de Néel, la température de compensation ainsi que la température de blocage.

4.1. Température de Curie

Les matériaux ferromagnétiques perdent leurs propriétés particulières au-dessus d'une température critique T_c appelée température de Curie (ou point de Curie). La température de Curie est la température à laquelle un matériau ferromagnétique perd son aimantation, il devient alors paramagnétique [21]. En d'autres termes, c'est la température qui sépare deux phases, la phase ferromagnétique et la phase paramagnétique. Si un matériau ferromagnétique a une température au-dessous de sa température critique, le matériau présente des interactions ferromagnétiques tendent à aligner parallèlement les moments magnétiques voisins [22]. Cependant, les spins fluctuent rapidement lorsque le matériau a une température supérieure à sa température de Curie, il devient alors paramagnétique. La valeur de la température de Curie varie d'un matériau à l'autre. Le tableau suivant donne les températures de Curie pour quelques matières.

Le matériau	Le gadolinium	Le nickel	La magnétite	Le fer	Le cobalt
T_c	292K	628K	856K	1044K	1388K

Tableau 1.2: Exemples des températures de Curie de quelques matériaux [11].

4.2. Température de Néel

Dans les matériaux antiferromagnétiques, la température à laquelle les matériaux présentent une transition de phase vers une autre phase (phase paramagnétique), appelée la température de Néel T_N . Cette température est similaire à la température de Curie concernant les matériaux ferromagnétiques.

Les matériaux présentent des propriétés antiferromagnétiques au-dessous de la température de Néel, cette dernière est celle qui distingue l'état antiferromagnétique de l'état paramagnétique et la transition entre ces phases se manifeste par l'apparition de pic dans le graphe de la susceptibilité. Cependant, au-dessus de la température de Néel, la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss [23], [24].

Le tableau suivant donne les températures de Néel pour quelques matières.

Le matériau	MnS	Cr-Fe	Cr-Mo	FeO	Cr	NiO
T_N	160K	181K	197K	198K	308K	525K

Tableau 1.3: Exemples des températures de Néel de quelques matériaux [25].

4.3. Température de Compensation

Les matériaux ferrimagnétiques peuvent avoir, dans certaines conditions, une température de compensation T_{comp} , contrairement aux matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques. La température de compensation T_{comp} est la température à laquelle, l'aimantation totale du système disparaît en dessous de la température de curie. Cela semble dû à la nature de l'interaction d'échange entre les deux moments inégaux des sous-réseaux A et B qui forment le matériau ferrimagnétique. À cette température, les moments magnétiques des deux sous-réseaux sont alignés antiparallèlement et ont la même valeur absolue du moment magnétique. Ainsi, on peut cette température de compensation par l'intersection des valeurs absolues des aimantations des deux sous-réseaux. Par conséquent, au point de compensation, nous devons avoir [21]:

$$|m_A(T_{com})| = |m_B(T_{com})| \quad (Eq.1.6)$$

$$sign|m_A(T_{com})| = -sign|m_B(T_{com})| \quad (Eq.1.7)$$

Ce type de matériaux est caractérisé au point de compensation par :

Un champ coercitif présente un pic, et la création de petits domaines magnétiques stables, ainsi, un petit champ est suffisant pour changer le signe de l'aimantation totale du système[23], [28].

4.4. Température de blocage

La température de blocage T_B est une grandeur physique qui dépend du matériau lui-même. Elle peut être obtenue à partir du pic de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ou d'un état où les moments sont désordonnés (superparamagnétisme) à un état où les moments sont orientés et bloqués (ferromagnétisme). La phase magnétique des

nanoparticules est déterminée par la température de blocage. En effet, au-dessus de cette température, un matériau ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique devient superparamagnétique. La température de blocage peut également être définie comme celle à laquelle le temps de relaxation devient égal au temps de mesure expérimentale [17]. Dans ce cas, la température de blocage T_B s'exprime comme :

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\frac{\tau}{\tau_0})} \quad (\text{Eq.1.8})$$

Où K et V sont respectivement, l'anisotropie magnétique de la nanoparticule et son volume, k_B est la constante de Boltzmann, τ est le temps de mesure et τ_0 est le temps d'essai d'une valeur comprise entre 10^{-9} et 10^{-10} seconde [30].

4.5. Température de déblocage

La température de déblocage est la température à laquelle une composante de l'aimantation d'un matériau devient thermiquement démagnétisée dans une expérience de laboratoire. Le déblocage se produit au cours du chauffage en laboratoire lorsque le temps de relaxation des nanoparticules portant l'aimantation devient équivalent à celui auquel le matériau est maintenu à une température élevée [31], [32].

5. Champ cristallin

Le champ cristallin est un champ électrique sphérique provenant des atomes voisins dans le cristal [33]. Dans la théorie du champ cristallin [34], les orbitales voisines sont modélisées comme des charges ponctuelles négatives [35]. Il a été montré que le champ cristallin détruit la symétrie sphérique des ions de la série des métaux de transition. Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la forme et de la symétrie du complexe où se trouve l'ion, comme on peut le voir sur la Figure 1.5, dans le cas d'une symétrie octaédrique, les orbitales situées le long des axes du référentiel cartésien (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) sont plus fortement repoussées que les orbitales dont les lobes se trouvent entre les axes (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}). Il en résulte un dédoublement en deux groupes notés e_g et t_{2g} .

Les orbitales (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) sont stabilisées, elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} .

Les orbitales (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Elles sont appelées e_g .

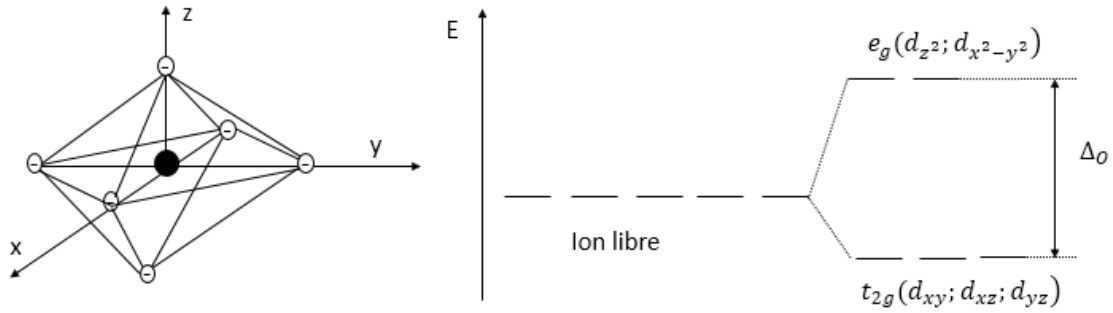


Figure1.5: Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d sont dégénéré et sous l'effet d'un champ électrique, les orbitales sont déstabilisées (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) appelées orbitales t_{2g} et les autres stabilisées sont (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), appelées orbitales e_g , comme on peut le voir sur la Figure1.6, dans le cas d'une symétrie octaédrique.

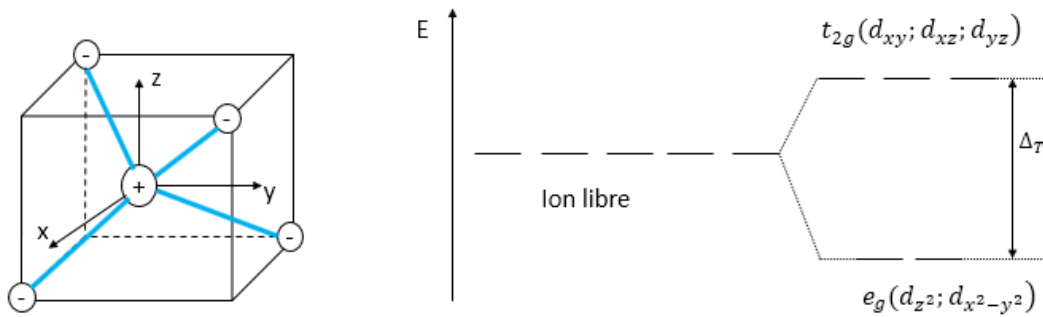


Figure1.6: Influence du champ cristallin tétraédrique sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique Δ_o [35].

6. Cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis magnétique désigne le phénomène d'hystérésis observé lors de l'aimantation d'un matériau comme celle de la Figure1.7 ; elle représente donc l'aimantation M d'un matériau ferromagnétiques et ferrimagnétiques au-dessous de leur température critique en fonction du champ magnétique H appliqué [11], [36].

Le cycle d'hystérésis est un moyen pour caractériser les matériaux magnétiques. Il nous fournit également des informations sur les comportements de l'aimantation M et le champ magnétique extérieur H [37].

Dans ce qui suit, nous définissons brièvement les paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis que nous retrouvons. La Figure1.7 présente le cycle d'hystérésis qui désigne le phénomène observé lors de l'aimantation d'un matériau polycristallin ferromagnétique par un champ magnétique extérieur.

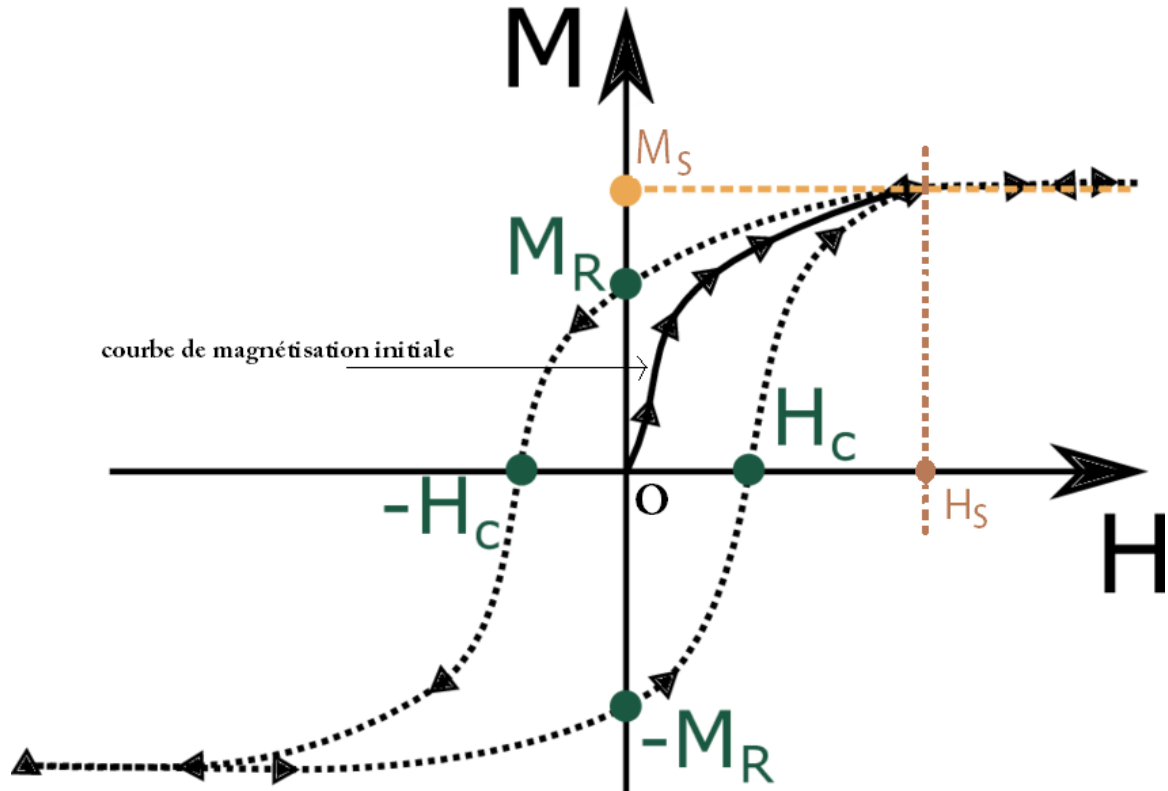


Figure1.7: Représentation du courbe du première aimantation et d'un cycle d'hystérésis traduisant le retournement des parois séparant les domaines magnétiques.

En effet, les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique sont décrites par des points caractéristiques de la courbe d'hystérésis magnétique :

Le point O est le point de départ de la courbe, le matériau contient des domaines magnétiques dont l'orientation est globalement nulle. Lorsque le champ H augmente jusqu'à la saturation au cours de la première aimantation, le matériau passe à travers la courbe d'aimantation initiale commencent par s'orienter pour prendre l'orientation facile la plus proche de celle du champ appliqué. Les domaines évoluent vers un seul domaine de même orientation et la saturation est atteinte quand l'aimantation devient constante, M_S , pour le champ $+H_S$. Puis Le champ décroît jusqu'à 0 . Les domaines réapparaissent mais la réorganisation n'est pas complète, Lorsque le champ devient nul, une aimantation rémanente subsiste qui se traduit par une aimantation rémanente M_R . Pour obtenir l'aimantation nulle, Il faut appliquer un champ de sens opposé. Ceci est atteint au point $-H_C$ pour la valeur du champ, dit champ coercitif.

Lorsque le champ continue vers les valeurs négatives, on atteint la saturation inverse – H_s . Un seul domaine magnétique s'est à nouveau formé mais il est orienté dans le sens contraire. Et par suite, si le champ évolue à nouveau vers les valeurs positives, on décrit une partie, symétrique par rapport à O de la courbe analysée [38].

7. La spintronique

La spintronique s'intéresse à l'étude du spin de l'électron dans les métaux et semi-conducteurs. Cette discipline est devenue l'un des principaux domaines de recherche liés surtout à l'enregistrement magnétique qui combinent la charge et le spin des porteurs.

La première manifestation d'un effet caractéristique de la spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR) dans les multicouches.

7.1. La magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance est la variation de la résistance d'un matériau lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Celui-ci peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique du système. Elle est observée dans les multicouches magnétiques composée d'un empilement de couches de métaux alternativement ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM) en 1988 simultanément par l'équipe du Pr Albert Fert de l'Université de Paris Sud Orsay [39], et par celle du Pr Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne. Dans les métaux ferromagnétiques massifs, on distingue la magnétorésistance normale des métaux qui est la conséquence directe de l'effet du champ magnétique sur la résistivité, et l'AMR (Anisotropic MagnetoResistance) qui résulte de la variation de la résistance avec l'angle entre le courant et l'aimantation du matériau. Le passage de la configuration antiparallèle ($\uparrow\downarrow$) à parallèle ($\uparrow\uparrow$) s'accompagne d'une forte baisse de la résistance électrique de la multicouche magnétique. Cette magnétorésistance a été qualifiée de géante car la réduction de la résistivité est importante pour ($\uparrow$) ou down ($\downarrow$).

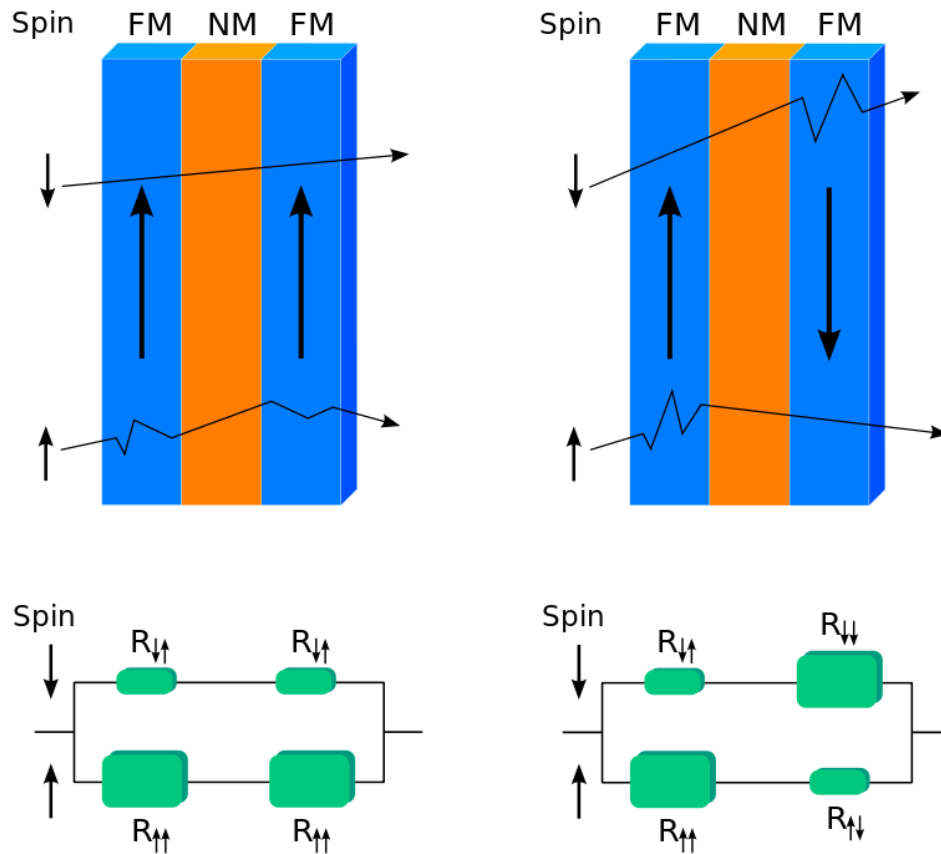


Figure1.8: Schéma de principe de la magnétorésistance géante dans une multicouche. À gauche, avec une configuration ferromagnétique des aimantations et, à droite, avec une configuration antiferromagnétique. Les figures du haut illustrent la trajectoire des électrons, plus fortement diffusés quand leur direction de spin est antiparallèle à la direction locale de l'aimantation. Les figures du bas illustrent la représentation équivalente à l'aide du modèle à deux courants, où les résistivités propres à chaque canal varient selon la configuration des aimantations.

7.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Les jonctions tunnel magnétiques (JTMs) se présentent aussi sous la forme des multicouches, sa forme est constituée de deux couches magnétiques séparées par une couche non magnétique, mais, à la différence des vannes de spin dans lesquelles la couche séparatrice non magnétique est métallique, la couche séparatrice est ici une fine couche de matériau isolant comme le montre la Figure1.9. Cet effet avait été observé pour la première fois en 1975 par Michel Jullière, à basse température dans des jonctions magnétiques semi-conductrices et développée par IBM-Amaden.

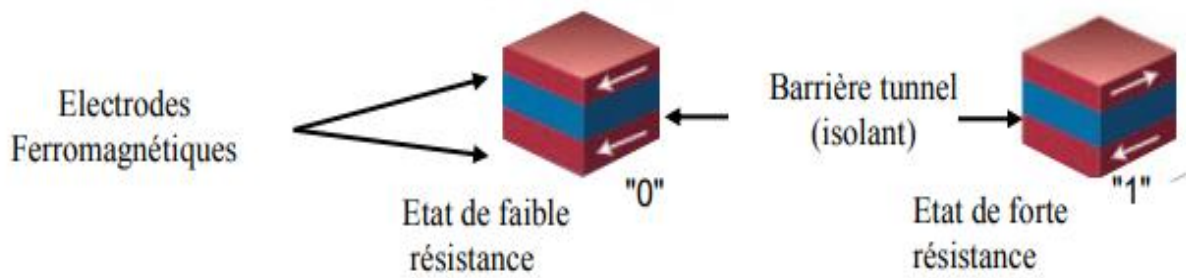


Figure1.9: Une jonction tunnel magnétique peut stocker l'information sur l'orientation de sa couche et sa résistance est différente selon cette orientation.

La particularité des jonctions tunnel magnétiques (JTM) est que l'intensité du courant tunnel, et par conséquent la résistance de la structure, est liée à l'orientation relative des aimantations des deux couches ferromagnétiques. Généralement, la résistance est minimale lorsque les aimantations sont en configuration parallèle et atteint une valeur maximale pour une configuration antiparallèle. Cet effet est quantifié à partir de la variation relative de résistance observée entre ces deux valeurs extrêmes :

$$TMR = \frac{R_{antiparallèle} - R_{parallèle}}{R_{parallèle}} \quad (\text{Eq.1. 9})$$

Le principe de TMR est illustré par Figure1.10. En premier lieu, il faut savoir que le processus conserve l'état de spin. Que les électrons aient un spin up ($\uparrow$) ou down ($\downarrow$) ils se retrouvent dans les mêmes états up ($\uparrow$) ou down ($\downarrow$) au cours du processus tunnel, ce qui implique que la conduction des spins up et spin down se fait selon deux canaux indépendants ; En second lieu, dans le cas de configuration parallèle les électrons de spin up est majoritaires et comme les électrons de spin down est minoritaires alors la conduction est possible. Inversement, le cas de configuration antiparallèle les électrons de spin up est majoritaires dans l'électrode de départ deviennent minoritaires de l'arrivée et vis-versa.

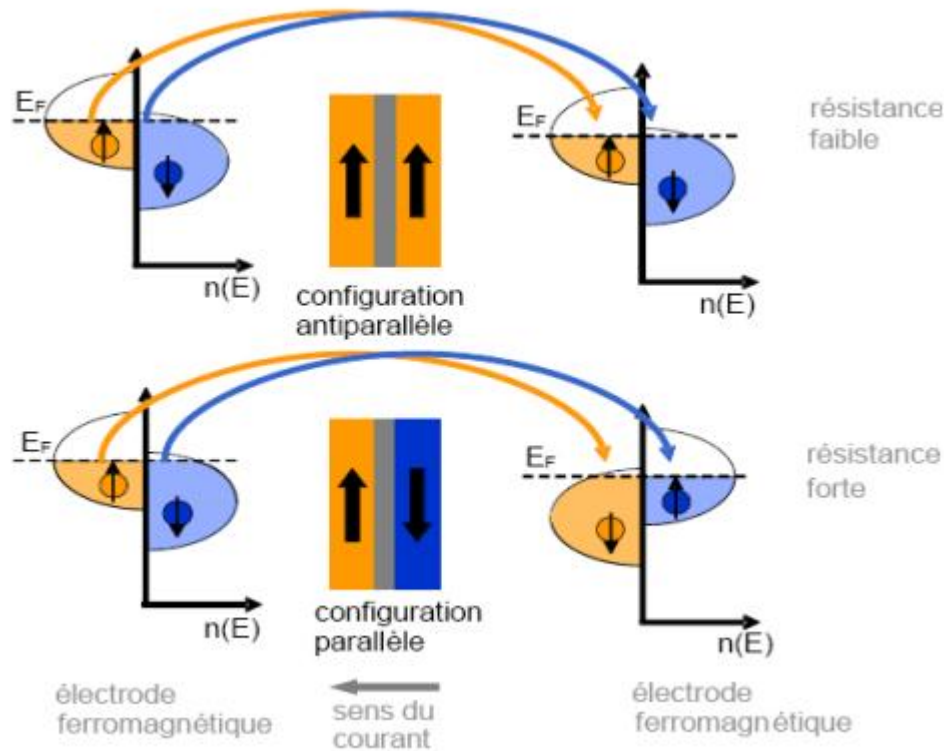


Figure1.10: Principe de la TMR pour une jonction tunnel magnétique.

8. Domaine d'applications des pérovskites et doubles pérovskites

Les applications principales des pérovskites et doubles pérovskites se trouvent dans le domaine de la spintronique, plus précisément dans les dispositifs magnétorésistifs. Nous présentons ici deux exemples d'application, les têtes de lecture des disques durs et les mémoires vives magnétiques.

8.1. Têtes de lecture du disque dur

La tête d'écriture magnétorésistive, principalement constituée de deux couches magnétiques séparées par une couche métallique non magnétique. L'introduction en 1992 de têtes d'écriture et de lecture séparées permet d'augmenter significativement la densité de stockage. Cette tête de lecture utilisait la magnétorésistance anisotrope (MR) caractérisée par une variation de la résistance électrique d'un matériau magnétique en fonction des orientations relatives de l'aimantation et du courant électrique. Lorsque le spin d'un électron est parallèle à l'orientation du champ magnétique du matériau dans lequel il se déplace, ici le disque dur, une faible résistance électrique est engendrée, par contre lorsque le spin est de direction opposée on observe une forte résistance.

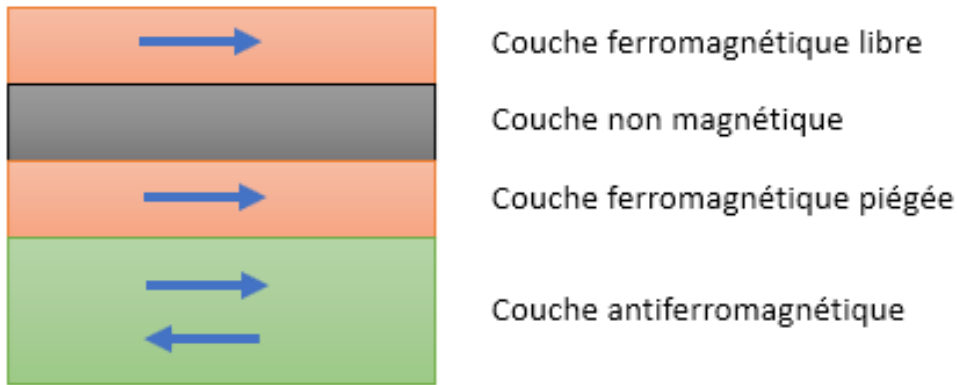


Figure1.11: Structure d'une vanne de spin.

8.2. Les mémoires magnétiques (MRAM)

Une MRAM (Magnetic Random Access Memory) est constituée d'un réseau de jonctions tunnel magnétiques (JTM) reliées par des lignes d'écriture et de lecture. La structure des jonctions tunnel magnétique est similaire à celle des "vannes de spin", mais la couche métallique non magnétique est remplacée par une couche isolante (Figure1.12).

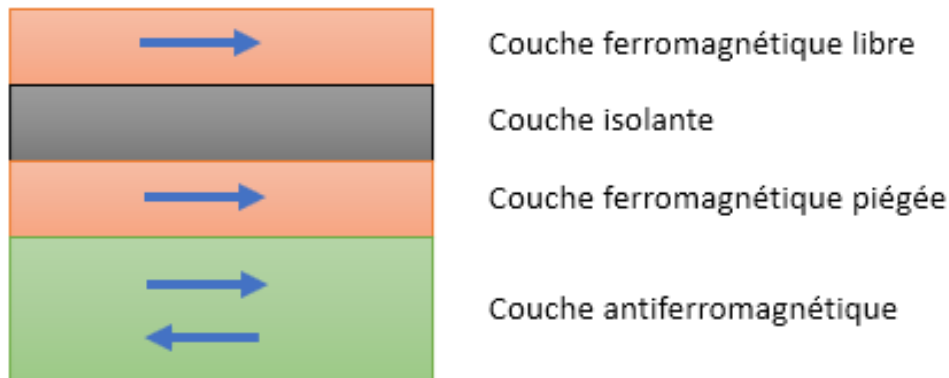


Figure1.12: Structure d'une jonction tunnel magnétique.

Ce type de mémoire permet de stocker l'information sous forme d'aimantation ne nécessite pas de courant. Elle est stockée sous une configuration parallèle ou antiparallèle d'une jonctions tunnel magnétique. De plus on obtient deux valeurs de résistance tunnel différentes auxquelles on associe les deux états logiques 0 et 1. Ainsi, même en l'absence d'alimentation, les données perdurent.

9. L'état d'art des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ et Sr_2CoUO_6

Cette partie présente un bref historique sur les propriétés magnétiques, et les paramètres caractérisant le comportement magnétique d'un matériau des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ et Sr_2CoUO_6 .

9.1. Double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

9.1.1. La structure cristalline

La structure électronique de base est composée des éléments $\text{Sr}([\text{Kr}] 5s^2)$, $\text{Ru}([\text{Kr}]5s^14d^7)$, $\text{Ho}([\text{Xe}]6s^24f^{11})$, et $\text{O}(2s^2 2p^4)$. Une étude expérimentale faite en 2012 par L.T. Corredor et ses collègues a permis, par le biais de la diffraction des rayons-x et de l'affinement de Rietveld, de déterminer pour ce composé sa structure cristalline, à savoir la symétrie cristalline monoclinique, qui appartient à un groupe d'espace ($N^\circ 14$)= $P2_1/n$, avec les paramètres du réseau $a= 5,7719\text{\AA}$, $b=5,8784\text{\AA}$, $c=8,1651\text{\AA}$ et l'inclinaison $\beta=90,2001^\circ$. Les mesures de la susceptibilité magnétique révèle l'apparition d'un ordre antiferromagnétique pour une température $T_N= 10.1\text{K}$ [40].

Les positions des atomes dans la structure est donnée dans le Tableau 1.4 ci-dessous :

Atome	Site	X	Y	Z
Sr	4 ^e	0.5195	0.5562	0.2525
Ru	2c	0.0000	0.5000	0.0000
Ho	2d	0.5000	0.0000	0.0000
O	4 ^e	0.1791	0.2268	-0.0480
O	4 ^e	0.2750	0.6640	-0.0480
O	4 ^e	0.4041	-0.0189	0.2722

Tableau 1.4: Les positions des atomes dans la structure [40].

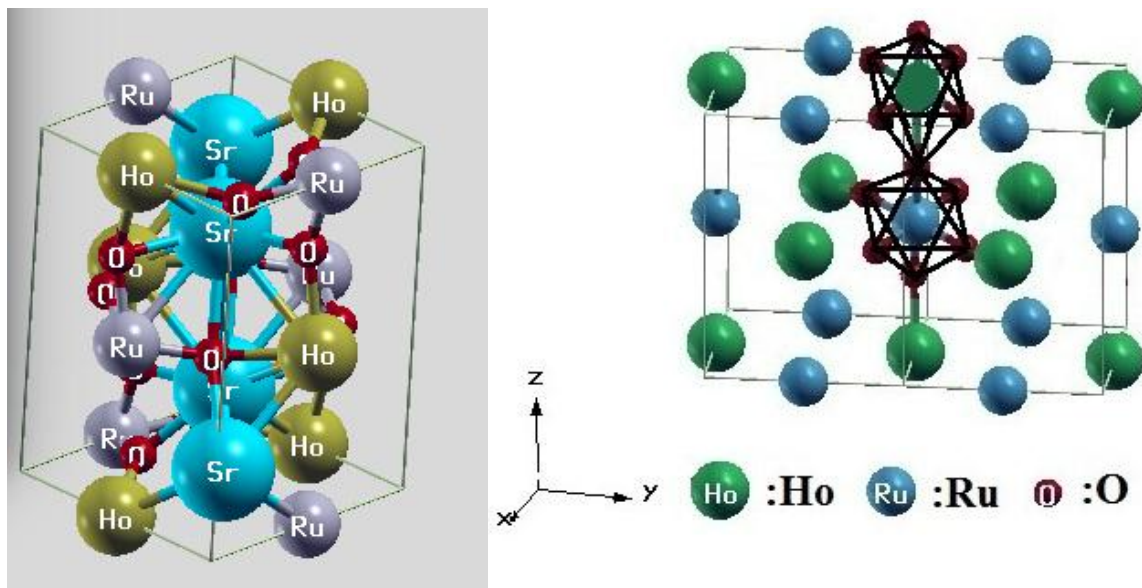


Figure 1.13: La structure cristalline du $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$.

9.1.2. La structure électronique

La structure électronique pour l'ensemble des atomes dans le DP SRHO montre que le Ho ($[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$, $S = 2$) et Ru ($[\text{Kr}]5s^1 4d^7$, $S = 3/2$) ayant leurs couches électroniques moins remplies.

La distribution de charges dans le DP SRHO est $\text{Sr}_2^{2+}\text{Ru}^{5+}\text{Ho}^{3+}\text{O}_6^{2-}$. Les ions Sr^{2+} et O^{2-} ayant leurs couches électroniques remplies donc ils n'ont pas de moment magnétique atomique. Seuls les ions Ru^{5+} et Ho^{3+} présentent un moment magnétique égal à $\mu = 11.31\mu_B$.

Pour le couple $\text{Ru}^{5+}/\text{Ho}^{3+}$ on s'attend à ce que la double pérovskite SRHO présentent un couplage de type antiferromagnétique entre les sous-réseaux des cations de Ruthénium et de Holmium chose qui a été proposée dans l'étude par diffraction des rayons-x [40]. Ce couplage antiferromagnétique est de type G pour les compositions SRHO.

Le problème qui se pose maintenant est de savoir dans laquelle des situations évoquées ci-dessus se trouvent réellement la double pérovskite. En effet, les résultats de la diffraction des rayons X mettent en évidence une valence +3 pour l'holmium et une valence +5 pour les cations ruthénium [40].

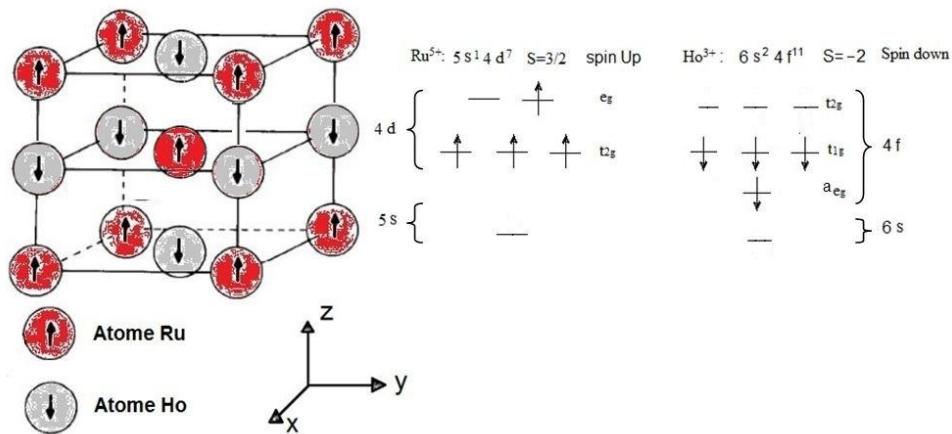


Figure1.14: Configurations électroniques des cations Ru et Ho.

9.2. Double pérovskite Sr_2CoUO_6

9.2.1. La structure cristalline

La structure cristalline de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 (SCUO) massif a une symétrie monoclinique qui peut être décrite par le groupe (N° 14) $P2_1/n$, avec les paramètres de réseau $a = 5,7916 \text{ \AA}$, $b = 5,8034 \text{ \AA}$, $c = 8,1790 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,1455^\circ$.

Les positions atomiques de SCUO sont indiquées dans le Tableau 1.5. Ce composé montre l'ordre ferromagnétique à basse température 9 K [41].

Atome	X	Y	z
Sr	0.9939	0.0271	0.2511
Co	0.5000	0.0000	0.0000
U	0.5000	0.0000	0.5000
O ₁	0.0677	0.4864	0.2481
O ₂	0.7144	0.2852	0.0360
O ₃	0.2135	0.2136	0.9620

Tableau 1.5: Les positions des atomes dans la structure [42].

La structure du DP SCUO est constituée de plusieurs éléments chimiques (Sr, Co, U et O), leur structure est représentée sur la Figure1.15.

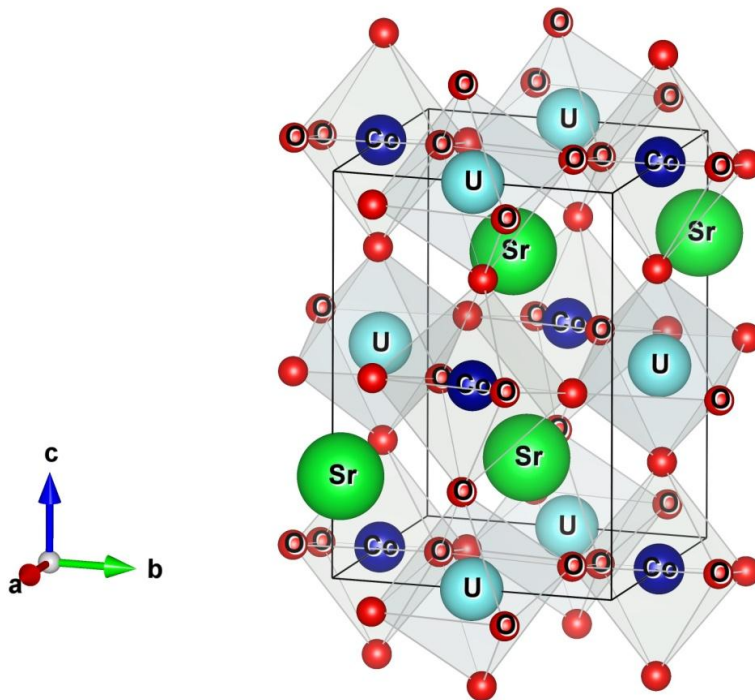


Figure1.15: La structure cristalline du Sr_2CoUO_6 .

9.2.2. La structure électronique

Les structures électroniques éléments chimiques (Sr, Co, U et O) sont Sr ([Xe] $6s^2$), Co ([Ar] $3d^7 4s^2$), U [Rn] $7s^2 5f^3 6d^1$) et O ($2s^2 2p^4$).

La distribution de charge dans le DP SCUO est $\text{Sr}_2^{2+} \text{Co}^{2+} \text{U}^{6+} \text{O}_6^{2-}$ [43]. Les Sr_2^{2+} et U^{6+} ayant leurs orbitales d'électrons complètement remplies de sorte qu'ils n'ont pas de moment magnétique atomique. Seul le Co^{2+} a un moment magnétique égal à 2,49 μB fermé aux valeurs expérimentales $\mu=2,44 \mu\text{B}$ [42], [44].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités concernant les pérovskites et les doubles pérovskites, leurs propriétés et leurs comportements. Les bases de magnétisme nécessaires à la compréhension des phénomènes magnétiques et magnétorésistifs. Et d'autres paramètres tels que les différentes types de températures, champ cristallin et les cycles d'hystérésis, la présentation des systèmes $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ et Sr_2CoUO_6 .

Chapitre 2 : Les outils de modélisation et simulation

Introduction

Ce chapitre a pour but de détailler les principales méthodes numériques (DFT, MCS, ACM) que nous avons utilisées pour étudier les propriétés physiques des matériaux de type pérovskite et double pérovskite en général.

La première partie détaillera les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

La deuxième partie décrira les différentes étapes des méthodes Monte-Carlo qui sont une classe d'algorithmes quantitatifs qui comptent sur l'échantillonnage au hasard répété pour calculer leurs résultats.

La troisième partie sera consacrée à la théorie de champ moyen qui vient d'être présentée au mérite d'être relativement simple et d'expliquer qualitativement l'existence d'une transition de phase dans le modèle d'Ising.

Ces méthodes numériques sont essentielles pour comprendre les propriétés physiques des matériaux telles que (propriétés magnétiques, électroniques, thermoélectriques etc).

1. Approche ab-initio

L'approche ab-initio est l'une des méthodes théoriques les plus importantes et récentes offrant de nouvelles méthodes d'analyse, son objectif est la prédiction des propriétés des matériaux tels que les propriétés magnétiques, électroniques, optiques et thermoélectriques. Ces propriétés sont déterminées en résolvant l'équation de la mécanique quantique sans utiliser les variables ajustables. Pour résoudre cette équation, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [45], a été utilisée. La DFT est actuellement l'approche la plus réussie et la plus prometteuse basée sur la densité électronique. Jusqu'à présent, c'est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques des structures électroniques des atomes, des molécules et des solides. Il permet également aux scientifiques de comprendre les propriétés des matériaux à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique. En utilisant cette théorie pour calculer l'état fondamental d'un système à

plusieurs électrons. C'est une méthode choisie pour étudier les propriétés physiques de l'état fondamental du solide.

Toutefois, la faiblesse des méthodes de simulation Monte-Carlo, dynamique moléculaire ou champ moyen qu'elles supposent que les potentiels d'interaction soient connus et modélisables avec une précision suffisante. Il arrive que ce ne soit pas le cas, simplement parce que l'on ne dispose pas d'expression analytique valide dans un domaine suffisant de distances interatomique, ou bien que l'interaction soit modifiée par l'environnement :

- Quand on simule une surface, le nombre de voisins d'un type d'atome donné n'est pas le même selon que l'atome considéré est dans le cœur de l'échantillon ou en surface : la forme de l'interaction de cet atome avec ces voisins peut en être effectuée.
- Des atomes ou des molécules dont les nuages électroniques sont fortement modifiés par la présence ou non d'autres atomes.
- Si l'on comprime le milieu de façon que les noyaux se rapprochent suffisamment pour modifier les nuages électroniques.

On peut introduire des potentiels à trois corps, voire plus, afin de tenir compte l'effet que la présence d'un troisième atome peut avoir l'interaction deux autres atomes, on peut également introduire des charges qui peuvent se déplacer dans certaines conditions : tous ces modèles restent cependant assez phénoménologiques.

Toutefois, dès que l'on s'intéresse, par exemple, aux liens entre propriétés structurales et propriétés électroniques d'un matériau, on peut aussi tenter de revenir aux principes fondamentaux et faire ce qu'on appelle calcul ab-initio à partir du début). Dans ce cas on ne fait pas l'hypothèse sur la forme des interactions mais on considère un ensemble de noyaux avec leurs nuages électroniques. En principe, on doit alors résoudre l'équation de Schrödinger de n noyaux de numéro atomique Z_i et $\sum_i^n Z_i$ électrons en interactions [46].

1.1. L'Équation de Schrödinger

Le problème général d'un système constitué par N électrons en interaction avec M noyaux atomiques, en mécanique quantique, l'état du système est décrit par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps, elle s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Eq.2.1})$$

$$\text{Avec} \quad \hat{H} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{Eq.2.2})$$

$\hat{H}$ L'opérateur d'énergie appelé hamiltonien. Lorsque cet opérateur ne dépend pas explicitement du temps, la fonction d'onde du système Ψ se décompose sur la base des états propres de l'hamiltonien.

$$\Psi = \Psi_e(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) \Psi_n(\vec{u}_1 \dots \vec{u}_M) \quad (\text{Eq.2.3})$$

Ψ : représente la fonction d'onde totale du système. T_n et T_e sont les énergies cinétiques des noyaux, l'énergie cinétique des électrons.

$$T_n = -\sum_K^M \frac{\hbar^2}{2m_K} \nabla_K^2 \quad ; \quad T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (\text{Eq.2.4})$$

V_{ee} : l'énergie potentielle répulsive entre les électrons.

$$V_{ee} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_i; \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Eq.2.5})$$

V_{ne} : l'énergie d'attraction électrons-noyaux.

$$V_{ne} = \sum_{i < j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{Eq.2.6})$$

V_{nn} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$V_{nn} = \sum_{i < j} U(\vec{R}_i; \vec{R}_j) = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{Eq.2.7})$$

En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation (Eq.2.1) et le recours à des approximations s'impose. Il faut donc chercher une approximation très utile qui est l'approximation de Born-Oppenheimer [47].

1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs Born et Oppenheimer supposent que les noyaux sont très lourds, c'est-à-dire que la masse des noyaux étant très importante devant celle des électrons et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes donc leur énergie cinétique devient nulle et leur énergie potentielle une constante. C'est l'approximation dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [48]. Cette approximation permet de séparer les variables associées aux noyaux de celles des électrons dans la fonction d'onde. Alors l'équation (Eq.2.2) devient :

$$\hat{H} = \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{Eq.2.8})$$

Le problème est maintenant purement électronique. Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques. Les électrons et noyaux n'échangent pas d'énergie dans le cadre de cette approximation. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Mais plusieurs méthodes existent pour la résolution de cette l'équation (Eq.2.8) les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres [49].

1.3. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants. De ce fait, la fonction d'onde ψ à n électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\Psi(r_1, r_2 \dots \dots r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{Eq.2. 9})$$

Ce système revient à écrire un ensemble de N équations de type Schrödinger pour une particule que l'on résout de manière autocohérente.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\vec{r}) + V_{eff} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{Eq.2.10})$$

Ce sont les équations de Hartree, dont ε_i représente le niveau électronique correspondant à $\psi_i(\vec{r})$.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta : \text{Énergie cinétique de l'électron}$$

$\hat{V}_{eff}$: Potentiel effectif que subit l'électron sous l'influence du noyau ainsi que celle des autres électrons et prend en compte l'interaction électron-noyau.

Pour l'interaction électron-électron, on considère que l'électron se déplace dans un potentiel $V_{ee}(\vec{r})$ tel que :

$$V_{ee}(\vec{r}) = -e \int \frac{d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') \quad (\text{Eq.2. 11})$$

Les fonctions propres de la solution permettent de calculer la nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{Eq.2.12})$$

Introduisant l'équation de poisson qui permet de faire le lien entre le potentiel de Hartree et la densité électronique. C'est un processus auto cohérent puisque la fonction

d'onde, la densité électronique et le potentiel sont interdépendants. Ce processus est aussi utilisé dans les autres approches.

1.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), leur idée principale est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité $\rho(\vec{r})$ et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron. Elle a été formellement établie par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [50] [51].

1.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E = E [\rho(\vec{r})] \quad (\text{Eq.2.13})$$

Puis, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{Eq.2.14})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{Eq.2.15})$$

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{Eq.2.16})$$

Le premier théorème constitue, juste, une déclaration de l'existence de la fonctionnelle, sans donner aucune information concernant sa forme. Si cette fonctionnelle est connue, alors la densité électronique des états fondamentaux peut être obtenue en utilisant le second théorème.

1.4.2. Les équations de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [50] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour déterminer

l'état fondamental de n'importe quel système. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{\text{Vext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{\text{Vext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{en}[\rho] \quad (\text{Eq.2. 17})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction (On utilise les unités atomiques de Hartree $m_e = \hbar = e = 1$), V_{ee} désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{en} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et 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 de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{en} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{Eq.2.18})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{Eq.2.19})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{Eq.2.20})$$

Le potentiel effectif V_{eff} ne dépend que r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

$$\text{Avec } V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{en}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{Eq.2. 21})$$

1.5. Les principales méthodes de la DFT

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs)

dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation.

1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans l'espace et par conséquent les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est ainsi remplacée par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (Eq.2.22)$$

Avec $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -34 \left(3\pi\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}}$ (Eq.2. 23) d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [52].

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d'étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques [53].

1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé apporte une amélioration par apport 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 $\nabla\rho(\vec{r})$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (Eq.2.24)$$

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

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et

des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits [53].

1.6. Description générale et utilisation du code de simulation WIEN2k

1.6.1. Description générale du code de simulation Wien2k

Le code de simulation WIEN a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche). Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Le code a été distribué pour la première fois en 1990 et fonctionne sous une plateforme LINUX [5].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2k) [54]. Nous avons utilisé la version WIEN2k15 (année 2015) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multi-plateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [55].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version UBUNTU 14.04 disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi, la densité d'électrons.
- La densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isométriques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

1.6.2. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW et FP-LAPW)

On va présenter les méthodes qui sont implémentées dans le code de calcul wien2K, en l'occurrence, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW.

En 1975, Anderson et al [56] ont proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin-tin et leurs dérivées par rapport à l'énergie sont continués à la surface de la sphère atomique. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW [57]. Elle est qualifiée de tous-électrons et de potentiel complet. Tous-électrons veut dire qu'il s'agit de prendre en considération la totalité des électrons ; cela se justifie par le besoin d'informations contenues dans la région autour du noyau, ce qui n'est le cas pour les méthodes de pseudo-potentiel qui s'intéressent uniquement aux électrons de valence. Le potentiel complet veut dire qu'aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel.

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [58] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » [55].

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [35]. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (*Figure 2.1*: Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF.) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour la prochaine itération.

Le déroulement des différents programmes est illustré dans le diagramme de la Figure2.1.

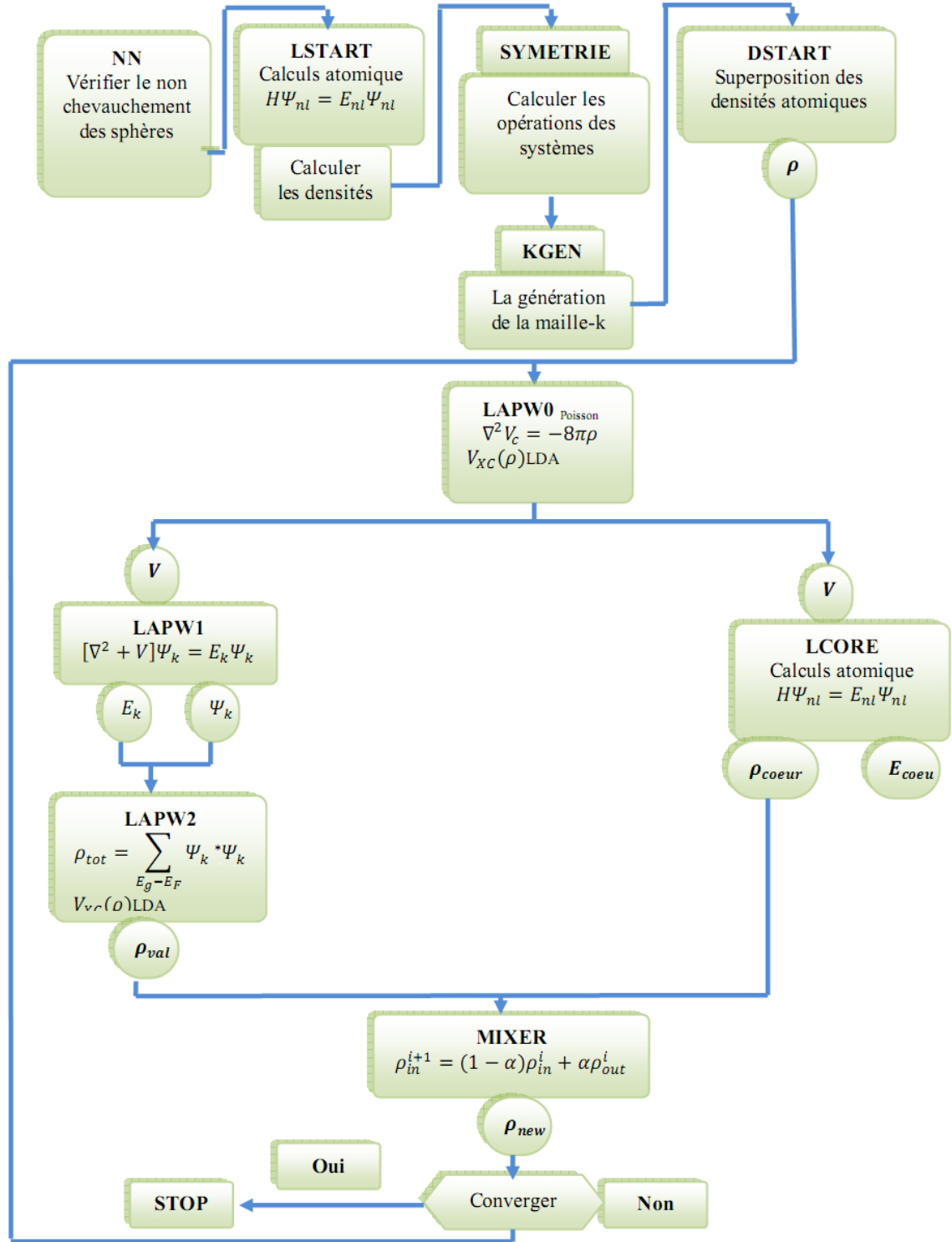


Figure2.1: Déroulement des programmes d'initialisation et de cycle SCF.

2. Les méthodes Monte Carlo

Depuis les années 1950, une nouvelle approche a été introduite en physique de la matière condensée par Nicholas Metropolis et coll. Cette approche permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques de la mécanique statistique. Il s'agit des méthodes de simulations numériques qui viennent aujourd'hui compléter l'expérimentation et la théorie.

Les méthodes de Monte-Carlo désignent toutes méthodes visant à calculer des grandeurs à l'aide d'un modèle stochastique, c'est-à-dire des techniques probabilistes. Ces méthodes sont une classe d'algorithmes quantitatifs qui comptent sur l'échantillonnage au hasard répété pour calculer leurs résultats. Elles sont souvent utilisées dans les simulations informatiques de système physique dans des champs d'applications aussi variés et complexes, tels que physique nucléaire, magnétisme, métallurgie, biologie, finances, physique statistique.

La principale difficulté liée à l'étude de la physique de la matière condensée par ces méthodes est due au grand nombre de particules qui composent les systèmes. L'idée repose alors sur la connaissance de la fonction de partition dans un ensemble statistique donné à l'équilibre thermodynamique qui permet d'accéder à toutes les fonctions thermodynamiques pertinentes pour l'étude du système. Une fois que la modélisation des interactions d'un système est décrite par un hamiltonien H , il reste à déterminer les propriétés statistiques de ce modèle et d'en déduire les propriétés thermodynamiques.

Cette partie vise à présenter la méthode Monte Carlo statique que nous allons appliquer par la suite de cette thèse. Nous commençons par introduire quelques modèles de spin. Ensuite, nous décrirons les principes de base du Monte Carlo statique. Enfin, nous étalerons les grandes lignes de quelques algorithmes permettant de générer numériquement de différentes configurations du modèle d'Ising et d'Heisenberg.

2.1. Méthode Monte Carlo pour les modèles de spin**2.1.1. Monte Carlo statique**

La technique de Monte Carlo Statique est la plus utilisée en physique statistique de la matière condensée pour simuler des phénomènes physiques très complexes dans

plusieurs domaines scientifiques et appliqués. Par exemple, physique des hautes énergies, radioactivité, réseaux, économétrie et logistique [59]–[61].

2.1.2. Monte Carlo cinétique

Cette méthode est utilisée pour simuler les phénomènes physiques tels que la diffusion de surface, l'épitaxie, l'évolution et la croissance de domaines ou la mobilité des agrégats. Cette méthode permet d'étudier l'évolution des systèmes au cours du temps [62], [63].

2.1.3. Monte Carlo quantique

Cette méthode est une méthode de simulation probabiliste de l'équation de Schrödinger. À son tour, elle comporte différents types utilisés pour les calculs de structure électronique tel : le Monte Carlo variationnel [64], le Monte Carlo diffusionnel [65], [66] le Monte Carlo de la fonction de Green [59], [67], et le Monte Carlo pour les intégrales de chemin [68].

2.2. Modèles de spin

Les modèles de spins ont initialement été introduits pour la description du magnétisme dans les matériaux magnétiques. C'est les modèles d'interaction spin-spin sur réseaux. C'est une approximation et représentation d'une collection d'atomes dans un matériel en plaçant les atomes sur les nœuds de tel réseau. Beaucoup de modèles sont introduit, et chaque model traite les phénomènes qui leur sont associés un problème physique qui lui associé. Dans ce contexte, on cite quelques exemples.

2.2.1. Modèle d'Ising

Le modèle d'Ising a été originairement proposé par Lenz à son étudiant Ising (1925) pour donner une description simple du ferromagnétisme. Le modèle d'Ising représente un système d'atomes, On parle en général de spins. Ce modèle est l'un des modèles les plus simples qui permet de modéliser des systèmes physiques trop complexes à analyser de façon exacte [60]. En raison à la fois de sa simplicité et de sa richesse de son comportement [69]. Ce modèle d'apparence très simple permet pourtant de rendre compte des effets collectifs des particules. Le modèle d'Ising est constitué d'une distribution d'atomes dans un plan (2D) ou dans un cube (3D). Chacune de ces atomes porte un moment magnétique orienté aléatoirement en spin up ou en spin down suivant la direction Z. on ne s'intéresse

qu'aux interactions entre les atomes interagissent entre eux deux à deux, entre paires de plus proches voisins, uniquement entre premiers voisins ($\langle i, j \rangle$) et non à leurs interactions avec l'environnement. Chacun de ces spins possédant deux niveaux d'énergie.

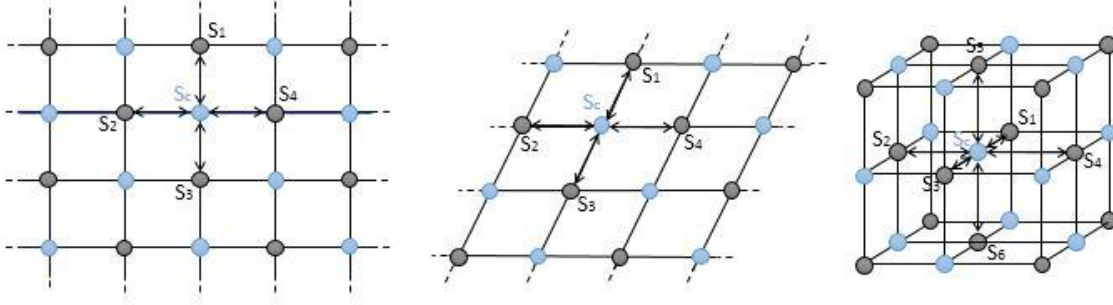


Figure 2.2: Système d'Ising à deux et trois dimensions où le spin central S_c interagit uniquement avec les spins proches voisins.

L'hamiltonien du système d'Ising dans le cas le plus général est donné par :

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} S_i S_j - B \sum_i S_i \quad (\text{Eq.2.25})$$

Où $\langle i, j \rangle$ désigne les sites qui sont les plus proches voisins, B est le champ magnétique extérieur, S_i représente le spin au site i , S_j représente le spin au site j et J_{ij} est l'interaction d'échange (les constantes de couplage). Les signes (-) dans l'équation (Eq.2.25) sont classiques. Ils dictent simplement le choix du signe pour le paramètre d'interaction J en favorisant les états où les spins sont alignés (si $J > 0$, cas ferromagnétique), ou les états où les spins sont alternés (si $J < 0$, cas antiferromagnétique) et le champ externe B . La simulation d'un système d'Ising de taille finie par la méthode Monte Carlo exactement soluble d'une et deux dimensions, et que des très précises simulations en trois dimensions existent (A trois dimensions, il n'existe que des solutions approchées). En plus le fait MCS permet de calculer les valeurs des grandeurs physiques telles que l'aimantation, l'énergie, la chaleur spécifique et la susceptibilité.

2.2.2. Modèle de Potts

En physique statistique, le modèle de Potts est une généralisation du modèle d'Ising. C'est un modèle de spins interactifs sur un réseau cristallin [69]. Ce modèle est un bon modèle pour étudier et comprendre le comportement des matériaux telles que les transitions de

phase, le comportement critique, les propriétés magnétiques des structures périodiques en couches et les transitions du 1^{er} et du 2^{ème} ordre. Ce modèle est similaire au modèle d'Ising, hormis le fait que le spin S_i sur chaque site du réseau peut prendre plus de deux valeurs discrètes différentes [70],[71] (voir Figure2.3). Ce modèle n'est pas résolu analytiquement dans le cas de dimension $D > 1$, et habituellement étudié numériquement en utilisant des méthodes de Monte-Carlo. Dans le modèle de Potts sur chaque site se trouve une variable S_i qui peut prendre des nombres entiers à partir de 1 à q états, c'est-à-dire $S_i = 1 \dots q$. L'hamiltonien du système de Potts dans le cas le plus général s'exprime comme suit :

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \delta_{S_i S_j} - B \sum_i \delta_{S_i} \quad (\text{Eq.2.26})$$

Où $\langle i, j \rangle$ désigne les sites qui sont les plus proches voisins, B est le champ magnétique extérieur, J_{ij} est l'interaction d'échange et δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui satisfait $\delta = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$ et Par exemple, pour $q = 2$, nous obtenons exactement le modèle Ising [59].

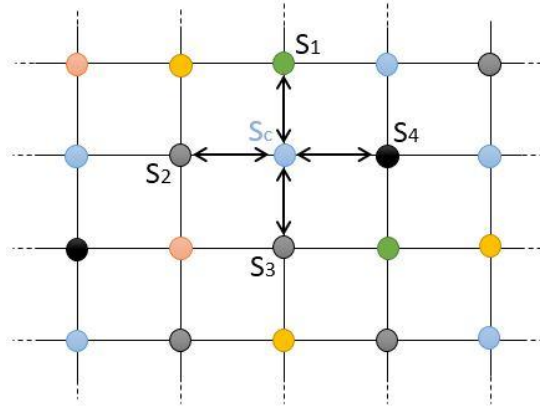


Figure2.3: Système de Potts à deux dimensions où le spin central S_c interagit uniquement avec les différents spins proches voisins.

2.2.3. Modèle Blume-Emery-Griffiths

Le modèle Blume-Emery-Griffiths (BEG) est un modèle de réseau simple qui présente une grande variété de phénomènes critiques [67], [72]. Ce modèle a été introduit au début en 1971 sous la forme d'un modèle de type Ising pour décrire la séparation de phase et la superfluidité dans les mélanges $3\text{He}^4\text{He}$ [73], [74]. Par la suite, le modèle a été largement utilisé pour décrire les systèmes caractérisés par trois états de spin. Il est l'un

des modèles simples qui présente à la fois la transition de phase du premier ordre et du second ordre [74].

Le hamiltonien en général pour le modèle Blume-Emery-Griffiths est défini par :

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 - \Delta \sum_i S_i^2 - B \sum_i S_i \quad (Eq.2.27)$$

Où $\langle i, j \rangle$ indique que la somme est restreinte aux sites des plus proches voisins, J_{ij} est l'interaction bilinéaire et K est l'interaction biquadratique. Δ et B sont le champ cristallin et le champ magnétique extérieur, respectivement [75].

2.2.4. Modèles de spin continu

En physique statistique, les modèles de spin continu constituent une autre famille importante de modèles. Dans ces modèles, les spins sur le système ont une gamme continue de valeurs, plutôt qu'un spectre discret comme dans les modèles cités auparavant [59]. Les deux modèles les plus fréquents sont : le modèle XY classique et le modèle d'Heisenberg.

2.2.4.1. Modèle XY

Dans le modèle XY classique, les spins sont des vecteurs ($\vec{S}$) à deux composantes (S^x et S^y) de norme unité $\|\vec{S}\| = 1$, qui peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction dans un plan à deux dimensions (x, y) [76]. L'hamiltonien H est défini par :

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) - \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (Eq.2.28)$$

Où J_{ij} est la constante d'échange, B est le champ magnétique externe et S_i est un opérateur de spin.

Les spins peuvent être représentés soit par leurs composantes S^x et S^y qui satisfont la contrainte $(S^x)^2 + (S^y)^2 = 1$, soit par une variable angulaire qui indique la direction de spin [59], ces variables varient continument dans l'intervalle $[0; 2\pi]$. Il convient donc de réécrire l'hamiltonien H en fonction des variables angulaires :

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j) - \sum_i (B^x \cos(\theta_i) + B^y \sin(\theta_i)) \quad (Eq.2.29)$$

Où les angles θ_i et θ_j sont des variables angulaires locales qui spécifient les orientations des spins. Le modèle XY s'étale aussi à l'étude des systèmes tridimensionnels en dépit du fait que les spins sont à deux dimensions.

2.2.4.2. Modèle d'Heisenberg

Si l'on considère des spins vectoriels tridimensionnels, on obtient le modèle classique de Heisenberg. Dans ce modèle les spins sont des vecteurs unitaires ($\|\vec{S}\| = 1$) à trois dimensions (x, y et z). En effet, les spins d'Heisenberg sont représentés soit par des vecteurs ($\vec{S}$) à trois composantes S^x , S^y et S^z tel que $(S^x)^2 + (S^y)^2 + (S^z)^2 = 1$, ou bien par deux angles variables θ et φ en coordonnées sphériques [76], ces variables sont variées continument dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2}]$ et $[0; 2\pi]$, respectivement. Dans ce cas, l'hamiltonien H prend la forme :

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j) - \vec{B} \sum_i \vec{S}_i \quad (\text{Eq.2.30})$$

On peut écrire l'hamiltonien en fonctions des composants des spins, l'équation (Eq.2.29) devient :

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) - \sum_i (B^x S_i^x + B^y S_i^y + B^z S_i^z) \quad (\text{Eq.2.31})$$

Où J_{ij} est la constante d'échange et B^x , B^y et B^z sont les composantes du champ magnétique suivant l'axe x, y et z respectivement.

Le modèle d'Heisenberg est un modèle de spin qui permet de traiter directement la dépendance en spin d'un système de plusieurs électrons.

2.3. Chaîne de Markov

2.5.1 Equation maîtresse

L'équation maîtresse c'est une équation qui donne la variation de la probabilité de chaque état. C'est l'évolution de la probabilité. Soit $P(\{\mu\}, i)$, la probabilité pour le système de se trouver dans la configuration $\{\mu\}$ à l'itération i . Pour échantillonner l'espace des configurations, on choisit une marche dirigée stochastique markovienne. L'évolution de cette probabilité est donnée par l'équation maitresse :

$$P(\{\mu\}, i + 1) = \sum_v W(\{v\} \rightarrow \{\mu\}) P(\{v\}, i) - P(\{\mu\}, i) \quad (\text{Eq.2.32})$$

Avec $W(\{v\} \rightarrow \{\mu\})$ est appelé taux de transition. Il correspond à la probabilité conditionnelle que le système soit dans la configuration $\{\mu\}$ à l'itération $i + 1$ alors qu'il se trouvait dans l'état $\{v\}$ à l'itération i . Cette définition pour l'équation (Eq.2.32) signifie que l'évolution de $P(i, \{\mu\})$ à une itération i ne dépend que de la probabilité à l'instant $i-1$ et non de toute l'histoire du système. Toutefois, toutes les probabilités restent corrélées

entre elles. L'avantage de cette technique est qu'on peut avoir une bonne estimation des grandeurs physiques à partir de petits échantillons mais cette technique donne des erreurs statistiques.

En pratique, la procédure consiste, à partir d'une configuration v , de déterminer aléatoirement la configuration suivante de telle sorte qu'après un certain nombre d'itérations (en partant de n'importe quelle configuration initiale), la simulation produise une succession de configurations avec la distribution d'équilibre de Boltzmann et donc ses dérivés sont mal calculés c.-à-d. il existe d'un bruit dans Z [77].

$$Z = \text{Tr}_{\{\sigma_i, S_i\}} e^{-\beta H} \quad (\text{Eq.2.33})$$

On essaie de simuler les processus physiques qui donnent l'équation maîtresse :

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = \sum_\beta p_\beta(t) w_{\beta\alpha} - p_\alpha(t) w_{\alpha\beta} \quad (\text{Eq.2.34})$$

Où nous avons défini $p_\alpha(t)$ comme la probabilité d'observer le système dans la configuration α à l'instant t connaissant la distribution des probabilités à l'instant initial et $w_{\alpha\beta}$ comme la probabilité de passer de la configuration α à β par unité de temps. Les $w_{\alpha\beta}$ sont choisis de façon que la solution d'équilibre de l'équation maîtresse soit la distribution de Boltzmann.

$$p_\alpha = \frac{e^{-E_\alpha/K_B T}}{Z} \quad (\text{Eq.2.35})$$

Il est préférable de calculer plusieurs moyennes. Par exemple les fluctuations de l'énergie (chaleur spécifique) $C = \frac{K\beta^2}{N} (< E^2 > - < E >^2)$ (Eq.2.36) au lieu de calculer

$C = \frac{dE}{dT}$ (Eq.2.37). La même chose pour les fluctuations de l'aimantation (susceptibilité)

$$\chi = \frac{K\beta}{N} (< M^2 > - < M >^2) \quad (\text{Eq.2.38}) \quad \text{au lieu de calculer } \chi = \frac{dM}{dT} \quad (\text{Eq.2.39})$$

2.5.2 Ergodicité-critère de balance détaillée

Peu de conditions sont exigées pour que la chaîne de Markov aboutisse à la distribution de Boltzmann. Tout d'abord, les taux de transition $W(\{v\} \rightarrow \{\mu\})$ doivent être indépendants de l'itération et sont par conséquent uniquement dépendants des configurations initiales et finales. Les taux de transition qui sont des probabilités conditionnelles doivent satisfaire, par définition, positivité et normation :

$$W(\{v\} \rightarrow \{\mu\}) \geq 0$$

$$\sum_{\{\mu\}} W(\{v\} \rightarrow \{\mu\}) = 1 \quad (Eq.2.40)$$

Les deux autres conditions sont le principe ergodique et le critère de balance détaillée.

2.5.3 Principe ergodique

Le principe ergodique signifie que toute configuration du système doit être accessible à partir de n'importe quelle autre configuration, en un nombre fini d'itération. C'est une condition nécessaire qui vient du fait que la probabilité d'apparition d'un état est non nulle. Elle s'exprime mathématiquement sous la forme :

$$\forall (v_i, \mu), \exists n, \{v_{i+1}, v_{i+2} \dots v_{i+n}\} /$$

$$W(v_i \rightarrow v_{i+1})W(v_{i+1} \rightarrow v_{i+2}) \dots W(v_{i+n} \rightarrow \mu) > 0 \quad (Eq.2. 41)$$

Les processus de Markov considèrent habituellement fixé à zéro une large majorité de probabilités de transition possibles ; la vérification de l'ergodicité n'est par conséquent pas toujours évidente. Si cette condition n'est pas satisfaite, les propriétés finales d'équilibre peuvent être modifiées dramatiquement.

2.5.4 Algorithme de Metropolis

L'algorithme de Métropolis a été proposé par Métropolis et al [78], Cet algorithme est l'une des plus utilisée pour une chaîne de Markov qui le principe de bilan détaillé. Et le plus efficaces et le plus simples. Nous utiliserons cet algorithme pour les problèmes de simulation en transition de phase et la mesure de valeurs moyennes et le calcul des erreurs des grandeur physiques.

Nous choisissons un ensemble de probabilités de sélection $\alpha(a \rightarrow b)$ pour chaque transition $(a \rightarrow b)$. La probabilité de sélection $\alpha(a \rightarrow b)$ doit être définie pour satisfaire à la condition d'ergodicité. On considère la dynamique de retourner un seul spin à chaque étape alors pour N spins différents il y a N nouvelles états possibles b à atteindre à partir d'un état donné (initial a) donc N probabilités de sélection $\alpha(a \rightarrow b)$ Chacune prend la valeur de $1/N$, où N est le nombre de spins dans le système.

Avec ces probabilités de sélection, la condition de la balance détaillée [79], se révèle sous la forme suivante :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{\alpha(a \rightarrow b)\rho(a \rightarrow b)}{\alpha(a \rightarrow b)\rho(b \rightarrow a)} = \frac{\rho(a \rightarrow b)}{\rho(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (Eq.2.42)$$

Où nous choisissons :

$$\rho(a \rightarrow b) = \rho_0 e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{Eq.2.43})$$

La constante de proportionnalité ρ_0 est arbitraire et la plus grande valeur de $e^{-\frac{\beta}{2}(E_b - E_a)}$ est $e^{\beta z J}$. Ainsi, pour assurer $\rho(a \rightarrow b) \leq 1$ on détermine $\rho_0 = e^{-\beta z J}$.
L'algorithme est d'autant plus efficace que $\rho(a \rightarrow b)$ est grand. Cela nous donne :

$$\rho(a \rightarrow b) = e^{-\frac{\beta}{2}(E_b - E_a + 2zJ)}$$

La première étape de l'algorithme Metropolis consiste à générer un nouvel état b (*état final*) à partir de l'état a (*état initial*). Les deux états diffèrent par le retournement d'un seul spin. Il importe de choisir un spin k au hasard sur le réseau et de considérer son renversement $S_k \rightarrow -S_k$. Ensuite, on calcule à partir de l'expression de l'hamiltonien [17]. La variation d'énergie ΔE entre les deux états différents (a et b) est donc :

$$\Delta E = E_b - E_a = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^b S_j^b + J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^a S_j^a = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^a (S_k^b - S_k^a) \quad (\text{Eq.2.44})$$

Alors si $S_k^a = 1$, $S_k^b = -1$ donc $S_k^b - S_k^a = -2$ contrairement, si $S_k^a = -1$, $S_k^b = 1$ donc $S_k^b - S_k^a = 2$

A ce titre, nous pouvons écrire $S_k^b - S_k^a = -2S_k^a$ et donc la variation d'énergie ΔE devient $\Delta E = 2J S_k^a \sum_z S_i^a$ avec z est le nombre de proches voisins.

On travaille dans l'ensemble canonique à une température donnée T .

L'algorithme consiste donc à calculer la différence d'énergie ($\Delta E = E_b - E_a$) à partir de l'équation (Eq.2.44).

1. On choisit une configuration initiale, par exemple, tous les spins alignés ou spins aléatoirement distribués vers le haut ou vers le bas
2. On choisit un spin, au hasard (suivant une loi de distribution uniforme)
3. On envisage comme tentative de mouvement le retournement de ce spin
4. On calcule la différence d'énergie d'interaction des spins ΔE entre la nouvelle configuration avec un spin retourné et la configuration de départ.
5. Si $\Delta E \leq 0$ est négatif, on accepte le retournement, c'est à dire, on accepte la nouvelle configuration. ($S_k \rightarrow -S_k$).
6. Si $\Delta E > 0$ est positif, On tire un nombre ξ , au hasard, suivant une loi uniforme sur le segment $[0 ; 1]$, c'est-à-dire on admet le retournement $S_k \rightarrow -S_k$ avec la probabilité

$\rho(a \rightarrow b) \geq \xi$ sinon on ne fait rien (c'est-à-dire la configuration à l'étape suivante est identique à la configuration précédente.).

7. On calcule un certain nombre de variables telles que, l'énergie d'interactions (E), l'aimantation par spin (m), la susceptibilité (χ), la chaleur spécifique (C_v) ... etc.

8. On réitère un nouveau site au hasard et on recommence la procédure.

Dans la pratique, l'algorithme de Metropolis se présente de la manière suivante (voir la Figure2.4) :

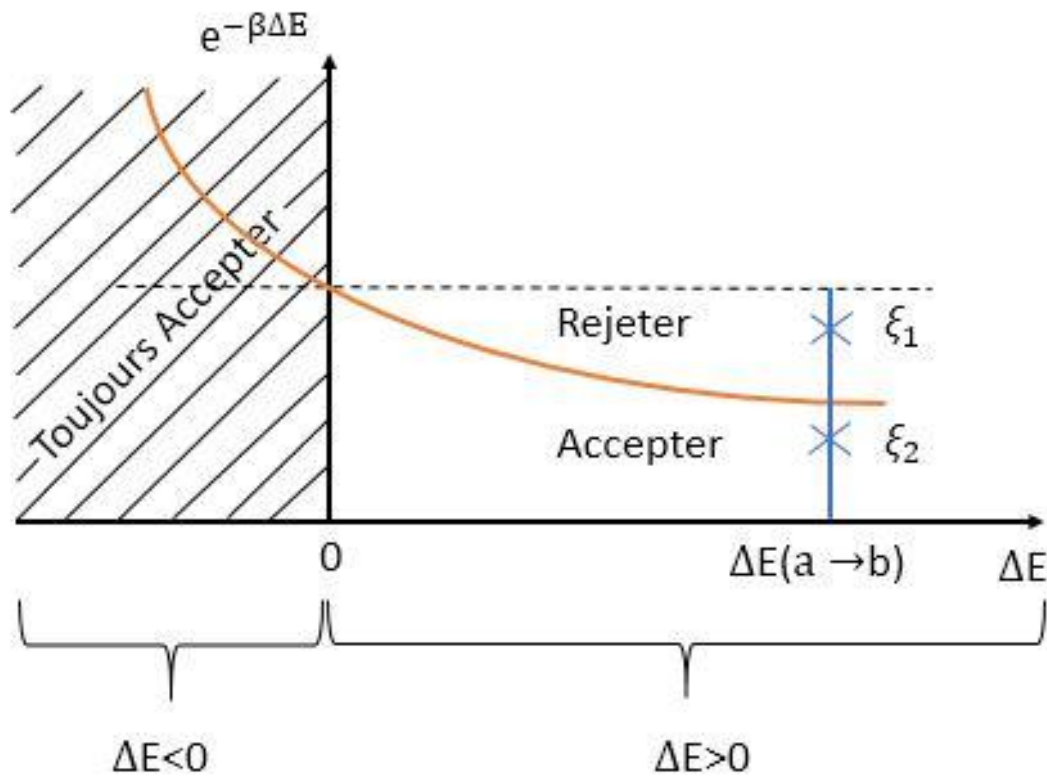


Figure2.4: Critère d'acceptation de la méthode de Metropolis.

Le calcul d'une moyenne thermique ne peut commencer que lorsque le système atteint l'équilibre. Ainsi, dans une simulation Monte Carlo, il y a généralement deux périodes (voir la Figure2.5) : la première, où partant d'une configuration initiale, on réalise une dynamique afin d'amener le système près de l'équilibre ; la seconde, où le système évolue au voisinage de l'équilibre et le calcul des moyennes est réalisé.

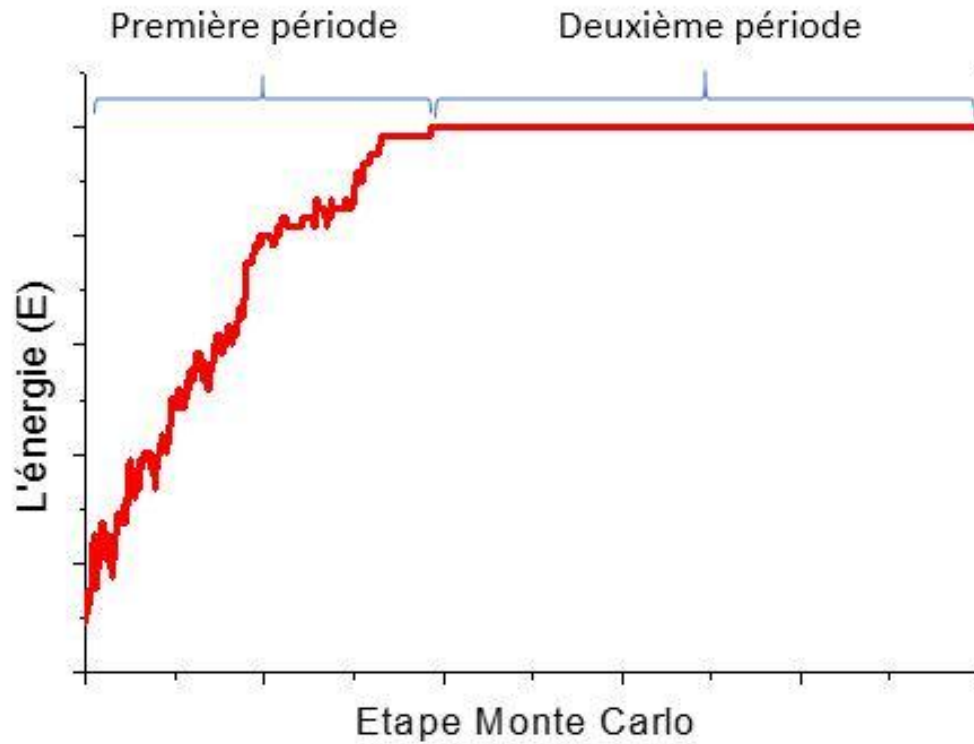


Figure2.5: L'énergie d'un système évolue vers l'équilibre.

Organigramme de l'algorithme de Metropolis

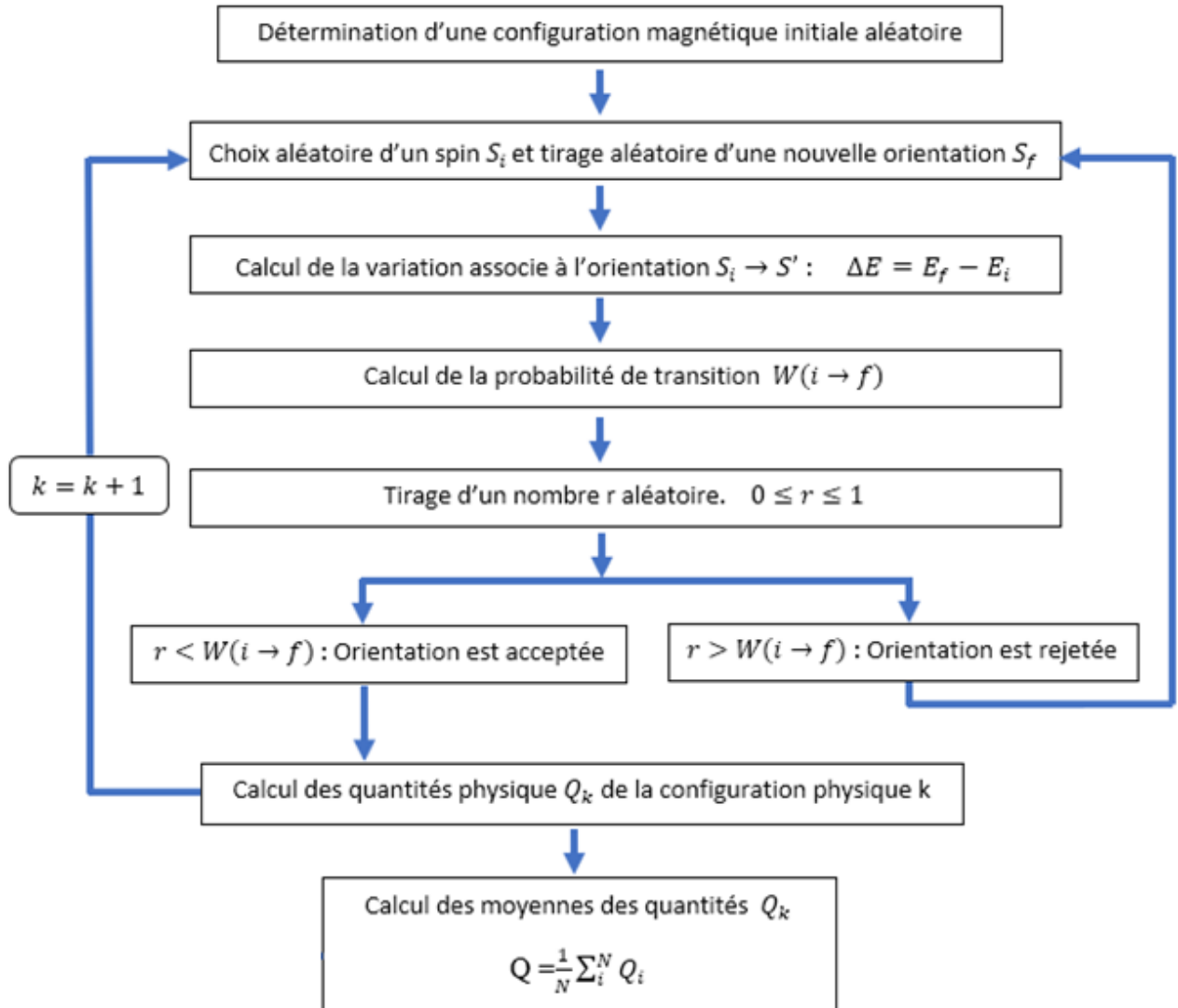


Figure2.6: Organigramme d'un programme Monte Carlo.

3. Théorie du Champ moyen

La plupart des transitions ne peuvent se décrire que dans le cadre de théories approchées. Très souvent, il s'agit d'une variante de la méthode du champ moléculaire. On peut développer une formulation de cette méthode qui met en lumière son caractère variationnel.

La théorie de champ moyen qui vient d'être présentée au mérite d'être relativement simple et d'expliquer qualitativement l'existence d'une transition de phase dans le modèle d'Ising.

3.1. Définition

Il n'existe virtuellement aucun modèle de N corps en interaction en plus que deux dimensions qui soient exactement soluble. Ceci est la raison pour laquelle les approches de champ moyen ont été développées. L'idée de l'approximation de champ moyen est de remplacer le problème à N corps avec un problème à un corps analytique approximativement équivalent.

L'approximation de champ moyen revient à négliger les corrélations à deux corps. Malgré que cette approximation néglige tout type de corrélations entre les spins, elle reste un moyen puissant pour l'étude des systèmes de spin complexes [80] comme les pérovskites et les doubles pérovskites.

3.2. Principe

L'approximation de champ moyen consiste à remplacer le problème à N corps avec un problème à un corps analytique approximativement équivalent.

3.3. La méthode variationnelle

La méthode variationnelle est une méthode d'approximation bien connue en mécanique quantique ; elle est fondée sur la propriété suivante : pour toute fonction d'onde d'essai $|\psi_\alpha\rangle$, la valeur moyenne de l'hamiltonien :

$$E_\alpha = \langle \psi_\alpha | H | \psi_\alpha \rangle \quad (Eq.2.45)$$

E_α est toujours supérieure ou égale à l'énergie du fondamental exacte E_0 . La meilleure estimation variationnelle de E_0 sera donc obtenue à partir de la fonction d'onde $|\psi_\alpha\rangle$ qui minimise E_α . Il existe un équivalent de cette méthode variationnelle en mécanique statistiques.

Si un système est en équilibre thermodynamique, la valeur moyenne d'une grandeur physique, représentée par un opérateur $\mathbf{A}$ est donnée par :

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{Tr} \rho \mathbf{A} \quad (Eq.2.46)$$

Où ρ est l'opérateur densité tel que $\text{Tr} \rho = 1$.

On s'intéresse aux systèmes en équilibre. L'expression de ρ s'obtient en minimisant l'énergie libre :

$$\beta F = \beta \text{Tr}(\rho H) + \text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad (Eq.2.47)$$

$$\text{On en déduit : } \rho = \frac{\exp(-\beta H)}{\text{Tr} \exp(-\beta H)} \quad (Eq.2.48)$$

$$F = - (1/\beta) \ln (Tr \exp(-\beta H)) / \beta Tr(\rho H) + Tr(\rho \ln \rho) \quad (Eq.2.49)$$

$$F = - (1/\beta) \ln Tr \exp(-\beta H) \quad (Eq.2.50)$$

Comme on ne sait pas calculer exactement la fonction de partition

$Z = Tr \exp(-\beta H)$, on se contente d'une expression approchée F_v de l'énergie libre obtenue à partir d'un opérateur densité approximatif ρ_0 :

$$\beta F_y = \beta Tr(\rho_0 H) + Tr(\rho_0 \ln(\rho_0)) \quad (Eq.2.51)$$

$$\text{En vertu de l'inégalité : } -Tr(\rho_0 \ln(\rho_0)) \leq -Tr(\rho_0 \ln(\rho)) \quad (Eq.2.52)$$

Valable quel que soit ρ_0 si ρ est l'opérateur densité exact, on a

$$-Tr(\rho_0 \ln(\rho_0)) \leq Tr(\rho_0 (\ln Z + \beta H)) \quad (Eq.2.53)$$

$$\text{D'où : } \beta F = -\ln Z \leq Tr(\rho_0 \ln(\rho_0)) + \beta Tr(\rho_0 H) = \beta F_v \quad (Eq.2.54)$$

Où F est l'énergie libre exacte et F_v l'énergie libre variationnelle :

$$\beta F \leq \beta F_v \quad (Eq.2.55)$$

L'énergie libre approximative est toujours plus grande que l'énergie libre exacte. La meilleure énergie libre approximative sera celle qui minimise $\beta F_v(\rho_0)$ par rapport aux paramètres de ρ_0 .

Au lieu de raisonner sur un opérateur densité approché ρ_0 , il est parfois plus commode de raisonner sur un hamiltonien approché H_a qui permet de définir un opérateur densité par la relation. Ce cas est bien sûr différent du cas précédent. En effet, ici on connaît de façon exacte l'hamiltonien H (alors qu'on ne connaissait pas exactement ρ). Par contre, évidemment on ne sait pas le résoudre. C'est pourquoi nous allons utiliser un hamiltonien approché, qui lui sera exactement soluble. À cet hamiltonien approché, correspond un opérateur densité ρ_a , définit par :

$$\rho_a = \frac{1}{Z_a} \exp(-\beta H) \quad (Eq.2.56)$$

On définit F_a , l'énergie libre correspondant à cet hamiltonien approché :

$$F_a = -kT \ln(Z_a) \quad \beta F_a = -\ln(Tr(\rho_a)) - \beta H_a \quad (Eq.2.57)$$

Dans ce cas, on peut écrire :

$$-Tr(\rho_a \ln(\rho_a)) = \ln(Z_a) + \beta Tr(\rho_a H_a) \quad (Eq.2.58)$$

Notre énergie libre variationnelle ne sera pas F_a , mais F_v définie par :

$$\beta F_v = \beta F_a + \beta Tr(\rho_a (H - H_a)) \quad (Eq.2.59)$$

Ou de façon équivalente :

$$F_v = F_a + \langle H - H_a \rangle_a \quad (Eq.2.60)$$

Où $\langle A \rangle_a = \text{Tr}(\rho_a A)$ est défini comme la valeur moyenne de l'opérateur A calculée à partir de l'hamiltonien approché H_a et donc de l'opérateur densité correspondant ρ_a .

En effet ce choix de F_v permet de conserver la propriété $F_v \geq F$. Ceci peut se démontrer en utilisant la propriété vérifiée par tout opérateur hermétique X :

$$\langle \exp X \rangle \geq \exp \langle X \rangle \quad (Eq.2. 61)$$

Pour la démontrer, on peut partir de la définition de l'exponentielle d'un opérateur :

$$\exp (X - \langle X \rangle) = 1 + (X - \langle X \rangle) + \frac{(X - \langle X \rangle)^2}{2} \dots \quad (Eq.2. 62)$$

On en déduit, en prenant la valeur moyenne définie à partir de tout opérateur densité :

$$\langle \exp (X - \langle X \rangle) \rangle \geq \langle 1 + (X - \langle X \rangle) \rangle \quad (Eq.2. 63)$$

Inégalité vraie pour tout scalaire réel X, mais aussi, à condition de prendre la valeur moyenne des deux membres pour tout opérateur hermétique X) Donc

$$\text{Tr}[\rho_a \exp(-\beta(H - H_a))] \geq \exp[-\text{Tr}(\rho_a \beta(H - H_a))] \quad (Eq.2. 64)$$

Et en supposant pour simplifier que H et H_a commutent :

$$\ln \frac{\text{Tr}(\exp(-\beta H))}{\text{Tr}(\exp(-\beta H_a))} \geq -\text{Tr}(\rho_a \beta(H - H_a)) \quad (Eq.2.65)$$

D'où la propriété variationnelle annoncée :

$$F \leq F_v = F_0 + \text{Tr}(\rho_a(H - H_a)) \quad (Eq.2.66)$$

3.4. Les transitions de phase

Les transitions de phase de l'eau sont loin d'être un cas isolé et l'on observe une multitude de transitions de phase dans la nature. En particulier, la physique de la matière condensée est très riche d'exemples et on pourra citer les cas du ferromagnétisme, de la ferroélectricité, des liquides superfluides, de la supraconductivité, des transitions ordre-désordre dans les alliages ou encore des transitions de localisation d'Anderson ...etc.

De manière générale, toutes ces transitions de phase ne sont pas identiques et l'on peut dire schématiquement qu'il existe deux classes de transitions : les transitions avec chaleur latente d'une part et les transitions sans chaleur latente d'autre part.

3.5. Classification de Ehrenfest

Le physicien P. Ehrenfest, en 1933, proposa une classification des différentes transitions à partir du comportement du potentiel thermodynamique associé (enthalpie libre, énergie libre ...).

3.5.1. Les transitions de phase du premier ordre

Les transitions de phase du premier ordre s'accompagnent de discontinuités des grandeurs thermodynamiques, comme l'entropie et la densité, associées à des dérivées premières de potentiels thermodynamiques. (C'est le cas de transitions normales subit par l'eau par exemple)

3.5.2. Les transitions de phase du second ordre

Les transitions de phase du second ordre pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leur dérivées premières sont continués et qui s'accompagnent de certaines discontinuités des dérivées secondes de potentiels thermodynamiques (comme la capacité calorifique). Pour ces transitions, on passe de façon continue d'une phase à l'autre sans que l'on puisse parler de coexistence des deux phases. C'est le cas de beaucoup de transition en phase condensée comme le ferromagnétique.

On peut généraliser la classification de Ehrenfest est définir des transitions d'ordre supérieur (on parlera de transitions multi-critiques). Cependant, bien que la classification de Ehrenfest a le mérite de mettre en évidence des différences et des similitudes entre diverses transitions, elle se limite à des concepts thermodynamiques insuffisants pour bien comprendre la physique d'une transition.

3.6. Classification de L. Landau

C'est le physicien L. Landau qui a fait remarquer en 1937 qu'une transition de phase sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de la symétrie du système. Ainsi, si l'on prend l'exemple d'un matériau ferromagnétique, on sait que celui-ci ne possède pas d'aimantation spontanée à haute température. Par contre, en dessous de la température de Curie, il apparaît une aimantation permanente orientée dans une direction bien précise. On dit alors que **la symétrie du matériau a été brisée** à basse température car le milieu n'est plus qu'invariant par une rotation autour d'un axe parallèle à l'aimantation. A ces notions de brisure de symétrie, Landau a associé l'idée de paramètre d'ordre. Le paramètre d'ordre

est une grandeur physique qui est nulle dans la phase la plus symétrique (généralement la phase haute température) et qui devient non nulle dans la phase la moins symétrique (la phase ordonnée à basse température). Ainsi, Landau proposa la classification suivante :

Les transitions sans paramètre d'ordre qui sont toujours de premier ordre au sens de Ehrenfest.

Les transitions avec paramètre d'ordre, si le paramètre d'ordre est discontinu à la transition celle-ci est de premier ordre au sens de Ehrenfest. Elle est d'ordre supérieur si le paramètre d'ordre est continu à la transition.

Dans ce projet, nous nous intéresserons qu'au transitions avec paramètre d'ordre continu, dont l'exemple le plus familier est la transition ferromagnétique-paramagnétique, est dite transition critique.

3.7. Paramètre d'ordre

Avant d'étudier les propriétés thermodynamiques du modèle d'Ising, il convient de définir le paramètre d'ordre. Bien que cette opération ne soit pas toujours évidente, elle apparaît relativement simple dans la situation qui nous préoccupe. En effet, à température nulle, l'énergie libre de Helmholtz associée au modèle d'Ising sera entièrement caractérisée par la partie énergie interne, c'est à dire par l'énergie fondamentale de l'Hamiltonien. Celui-ci favorise une structure ordonnée dans laquelle tous les spins du solide sont parallèles et orientés dans une même et unique direction. A l'inverse, à haute température, la contribution entropique dominera l'énergie libre. Cette contribution favorisant un désordre total, l'orientation des spins, gouvernée par l'agitation thermique, sera aléatoire : il y aura autant de spins up que de spins down ! Pour distinguer la phase basse température de la phase haute température, le paramètre d'ordre choisi sera la magnétisation, c'est à dire la valeur moyenne F du spin total du système définie par :

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i \quad m_i = \langle S_i \rangle \quad (\text{Eq.2.67})$$

$\langle \dots \rangle$ désigne une moyenne thermodynamique, la grandeur m_i sera appelée paramètre d'ordre local. Ainsi, si $m = 1$, tous les spins sont parallèles et si $m = 0$, les spins sont orientés de manière aléatoire.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon Sham, ainsi que les approximations LDA et GGA. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre les n équations de Khon Sham correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant (SCF). La mixture entre la base des fonctions LAPW et FP-LAPW permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. D'où notre choix de l'utiliser à travers le code Wien2k. Dans la suite, la méthode monte Carlo utilisée pour le calcul des propriétés magnétiques est présentée, en discutant les différents modèles de spin les différents algorithmes de simulation. Nous avons également décrit la théorie de champ moyen.

Chapitre 3 : Les
propriétés magnétiques
de la doubles
pérovskites
 $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite. Les calculs sont effectués par la méthode FP- LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nous avons calculé la variation de l'aimantation totale et la susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles en utilisant la méthode monte Carlo. En particulier, on y étudier aussi la température critique. Nous avons comparé les résultats avec littérature.

1. Résultat de calcul ab-initio

Les propriétés électroniques comprennent la structure de bande, et les densités d'états électroniques (DOS) totale et partielle, que nous avons tenté de calculer par la méthode FP- LAPW.

Nous avons utilisé l'approximation GGA implémenté dans le code Wien2k. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un cut-off $l=10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans ces calculs, on a utilisé un rayon R_{mt} (rayon minimum de la sphère atomique) pour Sr, Ru, Ho et O respectivement égale à 1.78 u.a, 1.72 1.91 u.a et 1.6 u.a. Pour le paramètre $R_{MT}.K_{max}$ (K_{max} : le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) permettant de contrôler la taille des bases (k_x, k_y, k_z), une valeur égale à 9 a été considérée. Les densités de charges et le potentiel sont développés en série de Fourier dans les sites interstitiels, avec un paramètre de coupure des ondes planes $G_{max}=12$.

1.1. La stabilité de la double pérovskite

Nous avons utilisé l'approximation GGA pour calculer les énergies des états ferromagnétique (2;3/2) et antiferromagnétique (-2; 3/2) ou (2 ; -3/2), grâce a GGA on obtient les énergies des états suivantes:

$$E (\pm 2; \pm 3/2) = -95888.3852 \text{ Ry}$$

$$E (2; -3/2) = -95888.3983 \text{ Ry}$$

$$E (-2; 3/2) = -95888.4008 \text{ Ry}$$

L'énergie la plus basse correspondant à l'état la plus stable. Parmi les trois énergies précédentes. L'état la plus stable est $(-2; 3/2)$ c'est-à-dire l'atome Ho possède un spin down et l'atome Ru un spin up qui correspond à une stabilité ferrimagnétique.

1.2. Les moments magnétique

Les moments magnétiques des différents atomes dans ce composé sont :

- $M(\text{Sr}) = 0.0$
- $M(\text{Ru}) = 1.72$
- $M(\text{Ho}) = 3.40$
- $M(\text{O}) = 0.12$

Alors le moment magnétique total est $M_{\text{Total}} = 11.68$ est plus proche que celle trouvé par la diffraction des rayons X qui vaut $11.31 \mu_B$ [40].

1.3. Densité d'état totale et partielle

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique qui exprime une sorte de projection de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport électronique est déterminée sur la base de la densité d'états.

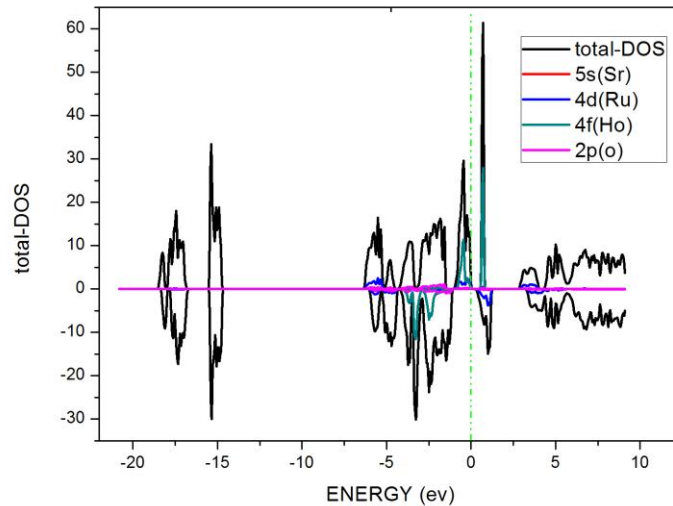


Figure 3.1: Densité d'états pour $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$. Le niveau de Fermi est symbolisé par la ligne pointillée en vert à $E=0$.

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques différente au niveau de Fermi (E_F) pour les électrons de spin “up” et de spin “down” (voir la Figure 3.1).

Le matériau est dit “demi-métallique”, c'est-à-dire métallique pour une direction de spin et isolant pour l'autre, lorsqu'il présente un seul type d'électrons (“up” ou “down”) au niveau de Fermi. Dans ce cas, la polarisation est totale et vaut 100% [81].

Le mécanisme responsable du couplage antiferromagnétique entre le spin $S=3/2$ localisé et $S=-2$ délocalisé n'est pas encore clairement identifié. De manière générale, deux mécanismes de couplage coexistent dans les oxydes : le double échange et le super-échange [82].

L'explication des interactions magnétiques dans les doubles pérovskites A_2RuHoO_6 doit rendre compte des couplages de type antiferromagnétique entre les cations ruthénium et holmium, ainsi que des propriétés de demi-métal du matériau (structure de bandes présentée ci-dessus, valeur entière du moment magnétique théorique, $3.9\mu\text{B}$ pour 1 atome de Ho et $1.72\mu\text{B}$ pour 1 atome de Ru).

Le calcul des densités d'états totales et partielles obtenu par l'approximation GGA est représenté dans la Figure 3.2.

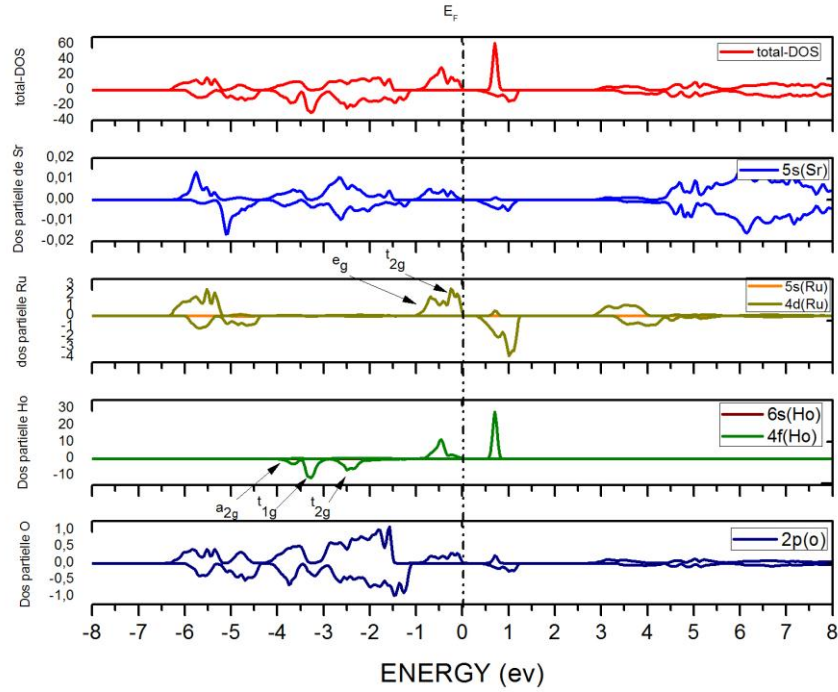


Figure 3.2: Densité d'états total et partielle pour tous les éléments du composé $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$. Le niveau de Fermi est symbolisé par la ligne verticale passé à $E=0$.

✓ L'analyse des densités totale et partielle, obtenues grâce à la méthode FP-LAPW, nous permet de distinguer :

✓ La région de la bande de valence pour $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ est principalement formée par les états 5s de Sr, 4d de Ru, 4f de Ho et 2p de O. ainsi par l'hybridation S—P entre s de Sr et p de O. Séparation des orbitales d de Ru par le champ cristallin pour une symétrie octaédrique.

✓ La région de conduction située au-dessus du niveau de Fermi est formée principalement des états 5s de Sr.

1.4. La structure de bande

La structure de bandes En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. À partir de l'équation de dispersion $E(k)$, on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence. Selon la valeur de l'énergie de gap, il est

possible de faire la distinction entre un isolant, un semi-conducteur, un demi-métal, un semi-métal et un conducteur.

Dans notre étude, nous avons calculé la bande d'énergie employant l'approche GGA à l'aide d'un calcul self-consistent (SCF), en injectant les paramètres structuraux trouvés dans littérature. Les résultats obtenus pour le composé cité plus haut sont présenté dans la figure suivante.

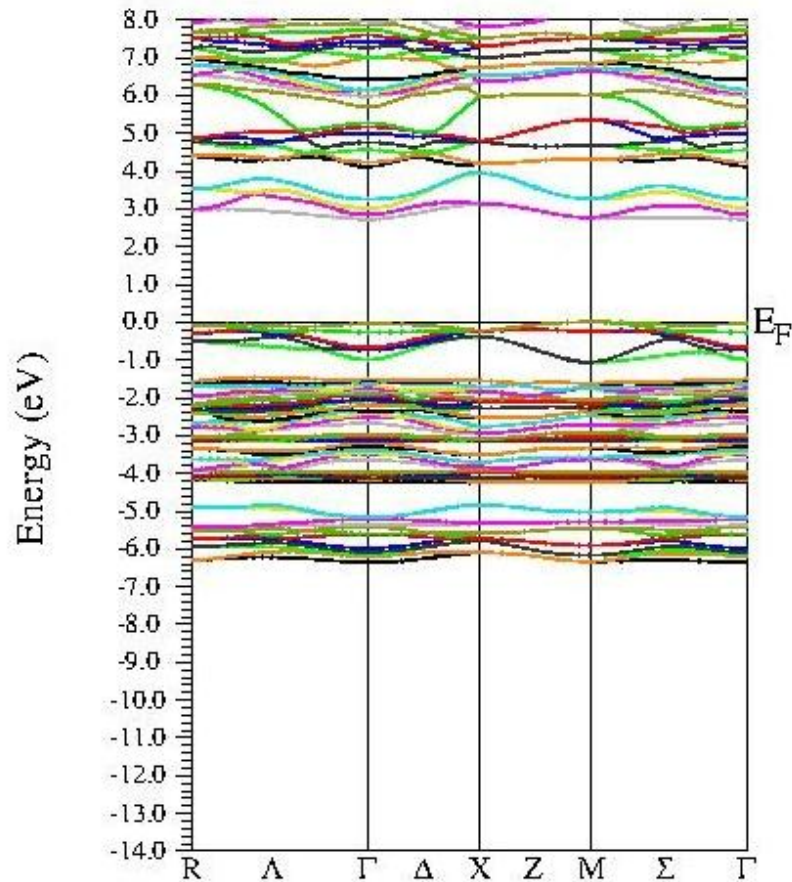


Figure 3.3: La structure de bande pour $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$.

Nous constatons (Figure 3.3) que le maximum de la bande de valence est situé au point M, et le minimum de la bande conduction est situé au même point M. Ceci est tout à fait conforme avec le fait que le matériau $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ à gap direct.

2. Modèle du système

En se basant sur la structure cristalline et électronique de ce système, plusieurs interactions de couplage peuvent être prises en considération dans cette étude théorique, à savoir :

J_1 : Couplage de l'interaction des atomes Ru (PPPV: Premières plus proches voisins) avec l'atome Ho et vice versa.

J_2 : Couplage de l'interaction des atomes Ho (PPPV) avec l'atome Ho.

J_3 : Couplage de l'interaction des atomes Ru (PPPV) avec l'atome Ru.

Ainsi que les champs cristallins Δ_{Ru}/J_2 et Δ_{Ho}/J_2 des deux sous réseaux respectives Ruthénium et Holmium.

Ainsi, le modèle l'hamiltonien de ce système peut être établi sous la forme suivante :

$$H = -J_1 \sum_{i \in I, j \in II}^{N/2} S_i^z \sigma_j^z - J_2 \sum_{i, j \in I}^{N/2} S_i^z S_j^z - J_3 \sum_{i, j \in II}^{N/2} \sigma_i^z \sigma_j^z - \Delta_{\text{Ho}} \sum_{i \in I}^{N/2} (S_i^z)^2 - \Delta_{\text{Ru}} \sum_{i \in II}^{N/2} (\sigma_i^z)^2 + h \sum_{i \in I, II}^N (\sigma_i^z + S_i^z) \quad (\text{Eq.3. 1})$$

Avec : * $\sigma_i^z = \pm 3/2$, $\pm 1/2$ est la composante z du spin $S = 3/2$ du Ru^{5+} .

* $S_i^z = \pm 2 \pm 1$, 0 est la composante z du spin $S = 2$ du Ho^{3+} .

* h le champ extérieur

3. Etude d'état fondamental

L'étude de l'état fondamental de la double pérovskite SRHO (à $T=0\text{K}$) consiste à établir le diagramme de phase en fonction de champ cristallin $\frac{\Delta_{\text{Ru}}}{J_2}$ et $\frac{\Delta_{\text{Ho}}}{J_2}$, Pour faciliter le calcul on considère $\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2$, pour différentes valeurs des couplages J_1 , J_2 et J_3 .

Dans cette étude de l'état fondamental de la DP SRHO, nous établissons les diagrammes de phases en fonction des couplages réduits $r = \frac{J_1}{J_2}$ et $s = \frac{J_3}{J_2}$ pour différentes valeurs des champs cristallins Δ_{Ru}/J_2 et Δ_{Ho}/J_2 .

La valeur réduite de l'énergie est donc :

$$H = -\frac{J_1}{J_2} \sum_{i \in I, j \in II} S_i^z \sigma_j^z - \sum_{i, j \in I} S_i^z S_j^z - \frac{J_3}{J_2} \sum_{i, j \in II} \sigma_i^z \sigma_j^z - \frac{\Delta_{\text{Ho}}}{J_2} \sum_{i \in I} (S_i^z)^2 - \frac{\Delta_{\text{Ru}}}{J_2} \sum_{i \in II} (\sigma_i^z)^2 + \frac{h}{J_2} \sum_{i \in I, II} (\sigma_i^z + S_i^z) \quad (\text{Eq.3. 2})$$

Puisque le Ru peut prendre les valeurs de spin $\pm 3/2$, $\pm 1/2$ et le Ho peut prendre les valeurs de spin $\pm 2 \pm 1$, 0, on a donc 14 phases possibles dans ce système comme représenté dans les tableaux suivants :

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

Les états possibles	Ferromagnétique "Ferro"
(2, 3/2)	Ferromagnétique → Fo1
(2, 1/2)	Ferromagnétique → Fo2
(1, 3/2)	Ferromagnétique → Fo3
(1, 1/2)	Ferromagnétique → Fo4
(0, 3/2)	Ferromagnétique → F1
(0, 1/2)	Ferromagnétique → F2

Tableau 3.1: Les états ferromagnétiques.

Les états possibles	Antiferromagnétique "Ferri"
(-2, 3/2)	Antiferromagnétique → Fi1 "Ferri"
(-2, 1/2)	Antiferromagnétique → Fi2 "Ferri"
(-1, 3/2)	Antiferromagnétique → Fi3 "Ferri"
(-1, 1/2)	Antiferromagnétique → Fi4 "Ferri"

Tableau 3.2: Les états antiferromagnétiques.

Nous analysons les deux cas (J_2 positifs et J_2 négatif) et nous rapportons sur les diagrammes les aires de dominance des phases en fonction des couplages réduits et des champs cristallins réduits.

Nous considérons dans ce diagramme tous les états d'aimantation possibles dans les deux sous-réseaux, nous calculons les énergies de ces états, et nous comparons ces énergies. Si l'énergie d'un état est la plus minimale par rapport aux autres énergies, alors cet état est considéré le plus dominant.

Ainsi, nous obtenons le diagramme de phases de l'état fondamental, La Figure 3.4 représentées plusieurs phases par rapport aux paramètres des couplages et des champs cristallins réduits, nous obtenons différents types de phases.

Les phases « Ferri » lorsque J_2 est négatif, ce couplage négatif caractérise l'interaction antiferromagnétique et les phases « Ferro » avec un couplage J_2 positif, et ce dernier caractérise le ferromagnétique, ce qui reste un résultat évident. La variation de couplage réduit $s = J_3/J_2$ comme on le voit de façon claire sur les graphes de la Figure 3.4, influence sur la qualité des diagrammes et introduit un changement de la position des lignes qui séparent les différentes phases, ainsi disparition et apparition des autres phases.

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

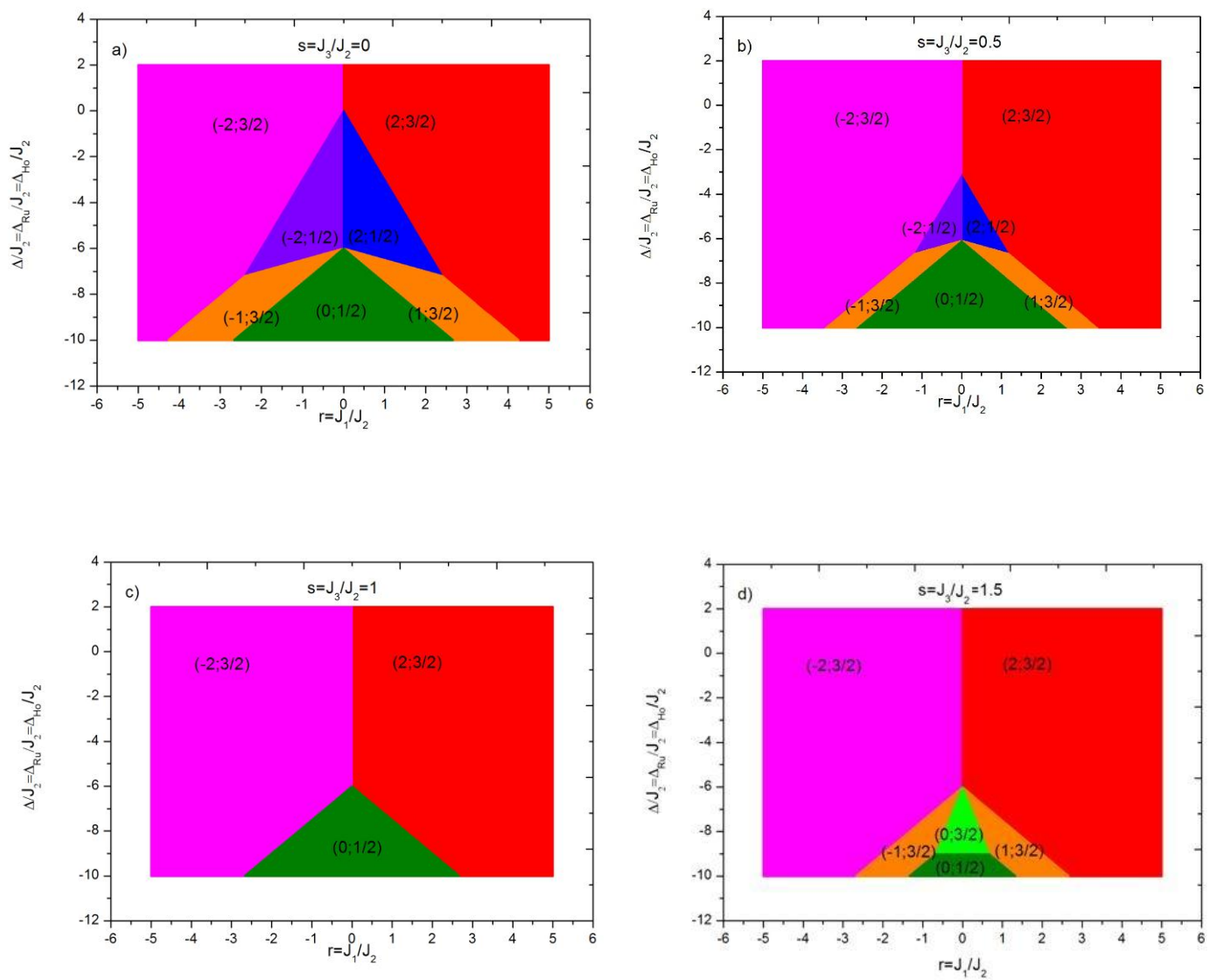


Figure 3.4: Diagramme de phases de l'état fondamental pour : a) $s = \frac{J_3}{J_2} = 0$; b) $s = \frac{J_3}{J_2} = 0.5$; c) $s = \frac{J_3}{J_2} = 1$; d) $s = \frac{J_3}{J_2} = 1.5$

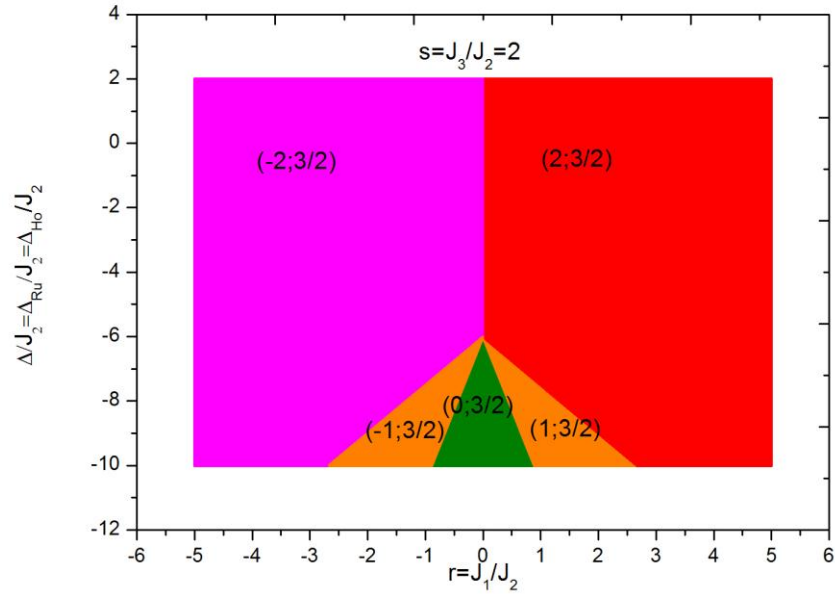


Figure 3.5: Diagramme de phases de l'état fondamental pour $s = \frac{J_3}{J_2} = 2$.

Notre analyse de ces diagrammes de phase Montre que le spin $\frac{1}{2}$ est disparaît lorsqu'on augmente le couplage $s = \frac{J_3}{J_2} = 2$ (voir la Figure 3.5), donc l'augmentation de couplage s favorise le spin $\frac{3}{2}$.

4. Résultats de la simulation Monte Carlo

4.1. Les diagrammes de phases

Les diagrammes qu'on a obtenus montrent tous différents types de phases. C'est-à-dire qu'on trouve toujours des phases différentes, avec la différence de trouver les phases antiferromagnétiques lorsque J_2 est négatif et les phases ferromagnétiques avec J_2 positif, ce qui reste un résultat évident, puisque le couplage négatif caractérise l'interaction antiferromagnétique et celui positif caractérise celle ferromagnétique. La variation de couplage $s = J_3/J_2$ comme on le voit de façon claire sur les graphes Figure 3.6 à Figure 3.10, influence sur la qualité des diagrammes et introduit un changement quantitatif dans les phases (apparition des phases et disparition des autres).

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

❖ 1^{er} Cas $s=J_3/J_2=0.5$

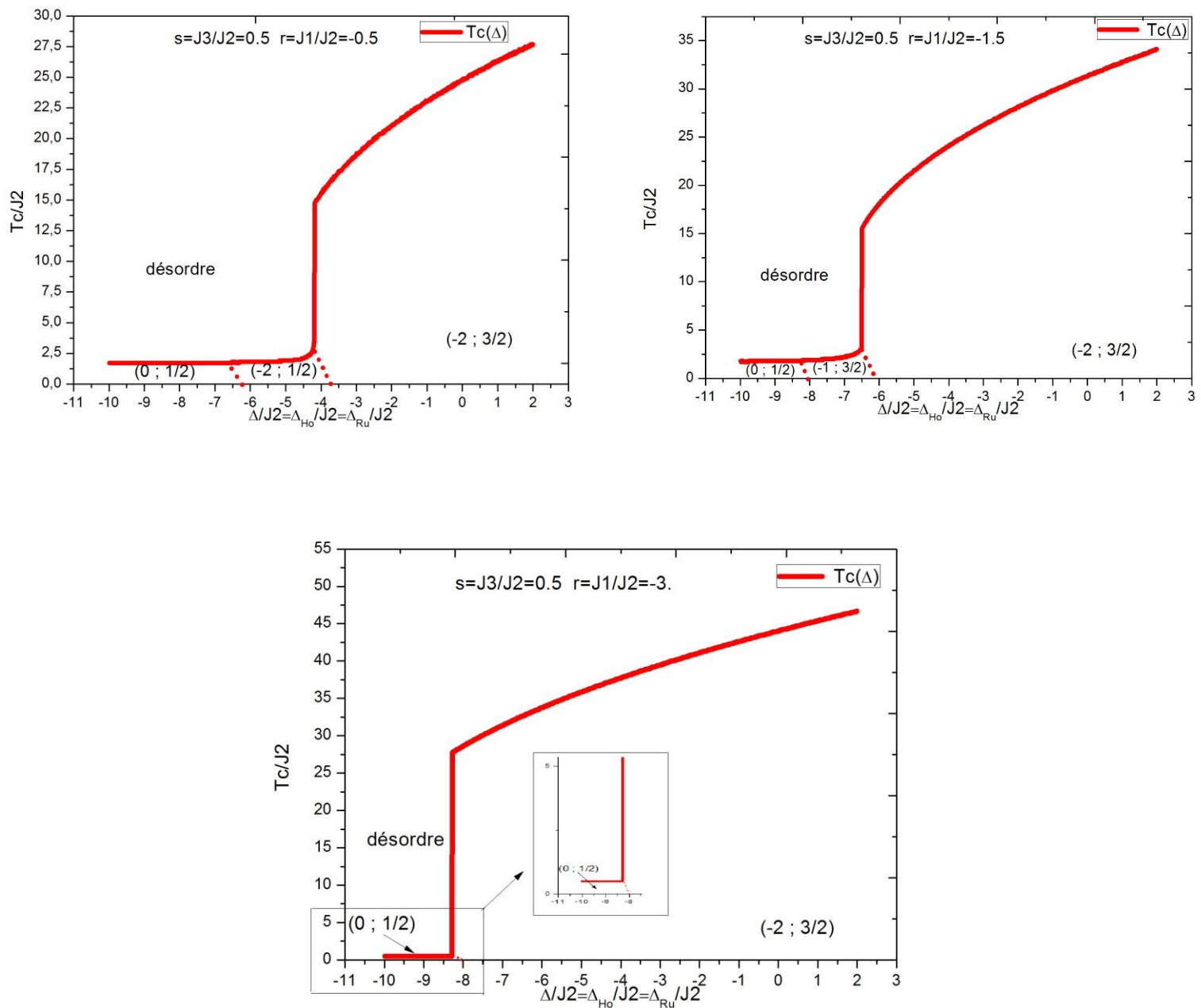


Figure 3.6: Diagramme de phases $\frac{T_c}{J_2}$ en fonction de $\frac{\Delta_{\text{Ru}}}{J_2} = \frac{\Delta_{\text{Ho}}}{J_2}$ pour $s = \frac{J_3}{J_2} = 0.5$ et

$$r = \frac{J_1}{J_2} = -3; -1.5; -0.5$$

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

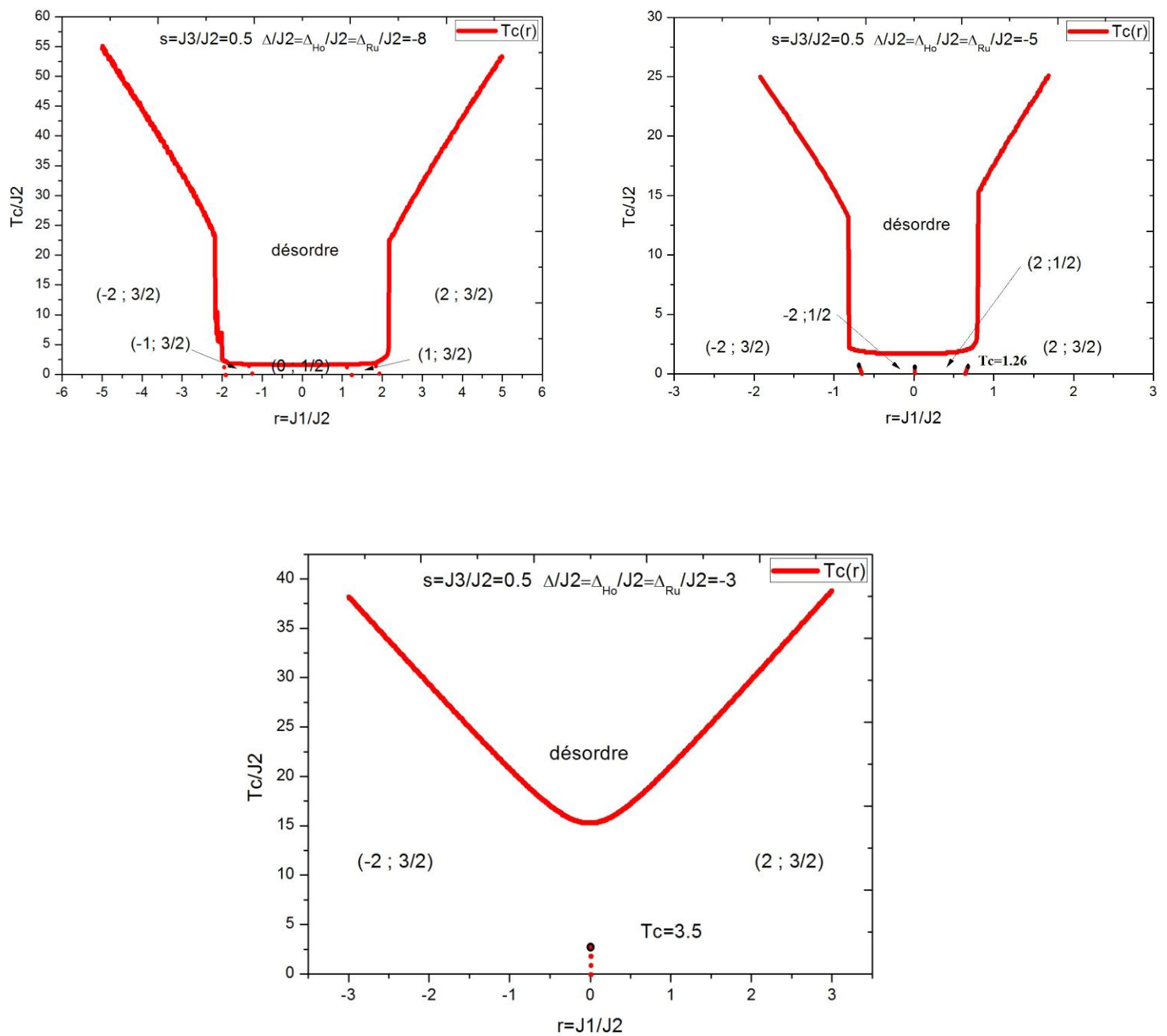


Figure 3.7: Diagramme de phases $\frac{T_c}{J_2}$ en fonction de $r = \frac{J_1}{J_2}$ pour $s = \frac{J_3}{J_2} = 0.5$ et $\frac{\Delta_{\text{Ru}}}{J_2} = \frac{\Delta_{\text{Ho}}}{J_2} = -8; -5; -3$.

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

❖ 2^{ème} Cas $s=J_3/J_2=1$

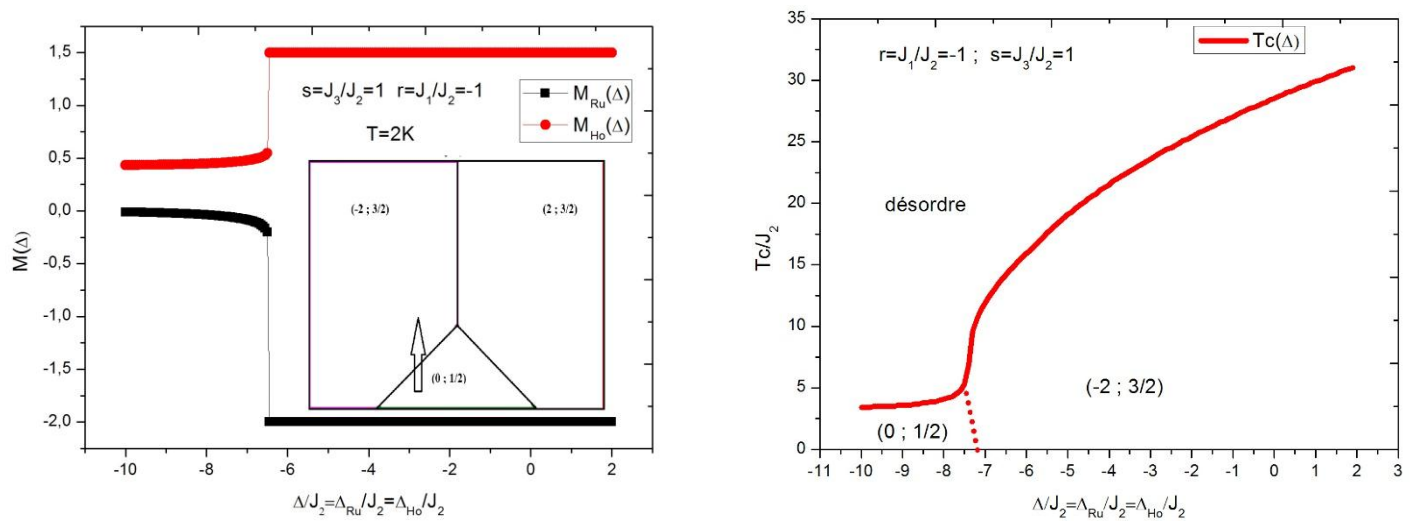


Figure 3.8: Diagramme de phases $\frac{T_c}{J_2}$ en fonction de $\frac{\Delta_{\text{Ru}}}{J_2} = \frac{\Delta_{\text{Ho}}}{J_2}$ pour : $s = \frac{J_3}{J_2} = 1$ et $r = \frac{J_1}{J_2} = -1$

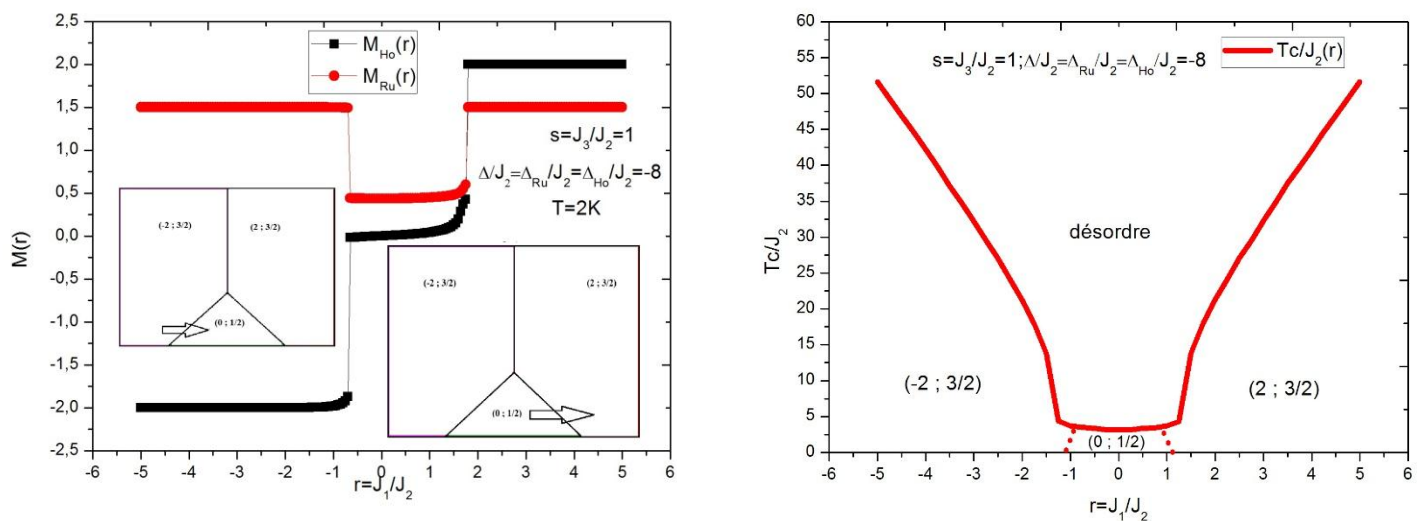


Figure 3.9: Diagramme de phases $\frac{T_c}{J_2}$ en fonction de $r = \frac{J_1}{J_2}$ pour : $s = \frac{J_3}{J_2} = 1$ et $\frac{\Delta_{\text{Ru}}}{J_2} = \frac{\Delta_{\text{Ho}}}{J_2} = -8$

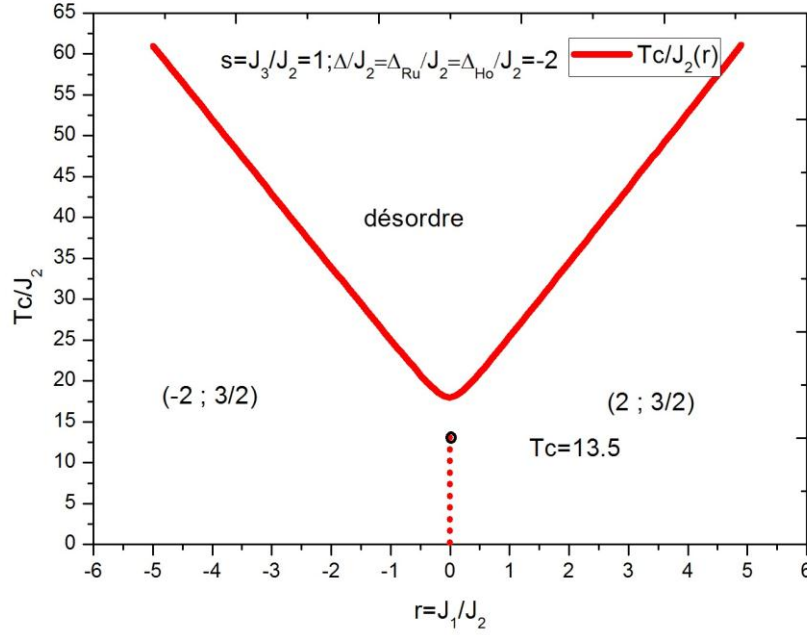


Figure 3.10: Diagramme de phases T_c/J_2 en fonction de $r = J_1/J_2$ pour $s = J_3/J_2 = 1$ et

$$\frac{\Delta_{\text{Ru}}}{J_2} = \frac{\Delta_{\text{Ho}}}{J_2} = -2$$

4.2. Modèle et système

Le but de cette simulation est de déterminer les propriétés magnétiques de la structure SRHO. Dans cette simulation, on va calculer l'aimantation totale, l'énergie moyenne, la susceptibilité (fluctuation de l'aimantation), la chaleur spécifique (fluctuation de l'énergie), les différents exposants critiques et la température critique du système.

Dans cette simulation on part des différentes phases déterminées sur les diagrammes de phases précédents pour étudier le comportement du système vis-à-vis des différentes valeurs réduites des couplages d'interaction. Et pour analyser l'effet de taille, on part d'une configuration initiale des sites dans laquelle le système est dans la phase antiferromagnétique $(-2, 3/2)$, c'est-à-dire que tous les sites du système occupés par des atomes auront un spin up ($\sigma^z = \frac{3}{2}$; $S^z = 2$). On a opté pour ce choix de configuration initiale, car l'étude par l'approximation Monte Carlo ainsi que différentes études prédisent cette phase au voisinage du zéro. Ainsi le programme de simulation commence par la création du réseau de spins caractérisant le système. Le réseau doit être constitué de sites

d'indices $(i+k)$ impairs occupés par des atomes Ru $(3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$ et des sites d'indices $(i+k)$ pairs occupés par des atomes Ho $(-2, -1, 0, 1, 2)$.

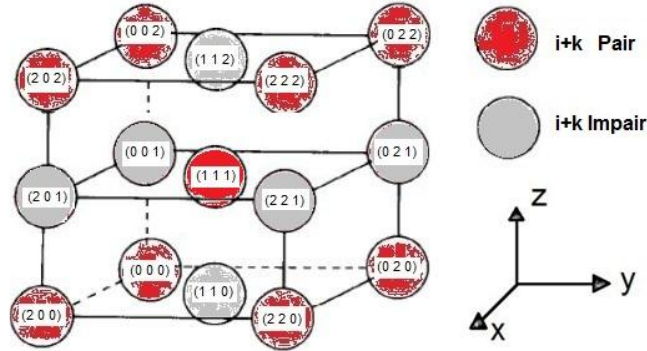


Figure 3.11: Les indices des positions des atomes sur le réseau.

4.3. Algorithme de simulation

La méthode utilisée est l'algorithme de Metropolis. Une idée simple de cette méthode est la suivante. Nous avons commencé à partir d'une configuration initiale aléatoire (et quand nous disons au hasard, nous pouvons orienter vers une configuration ferromagnétique ou anti ferromagnétique, selon le cas) et régler la température, et nous avons donc une énergie initiale E_i . On choisit au hasard un réseau et on change le spin, si ce changement entraîne une différence d'énergie négative $\Delta E < 0$ alors on accepte le changement et une nouvelle énergie est $E_f = E_i + \Delta E$ et si $E_f > 0$ on prend un nombre aléatoire $\varepsilon \in [0,1]$, si $\varepsilon < e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ accepter le changement. Si $\varepsilon > e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$ rejeter le changement.

4.4. Les grandeurs physiques en fonction de la température

Pour commencer, on a fait la simulation pour un système de taille 24. C'est à dire 24 atomes dans chaque direction. Ce qui fait un réseau tridimensionnel de 13824 atomes.

Nous détaillons dans ce paragraphe les différents résultats qu'on peut obtenir à partir du programme pour matrice de spins $(V = L \times L \times L)$ avec $L = 24$. On a obtenu les courbes de l'énergie moyenne (Figure 3.12) et de l'aimantation (Figure 3.13) ainsi que les courbes de la chaleur spécifique (Figure 3.14) et de la susceptibilité (Figure 3.15) qui illustre bien la forme gaussienne.

Pour un couplage d'interaction $J_1 = -0.5$ et $J_2 = J_3 = 0.5$ et un champ cristallin $\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 0.25$, on trace l'aimantation, l'énergie moyenne, la chaleur spécifique et la susceptibilité en fonction de la température.

4.4.1. L'énergie moyenne

Le programme calcule l'énergie moyenne par site du réseau à chaque température, ainsi que l'erreur relative de cette valeur. Nous pouvons donc tracer une courbe de l'énergie moyenne en fonction de température.

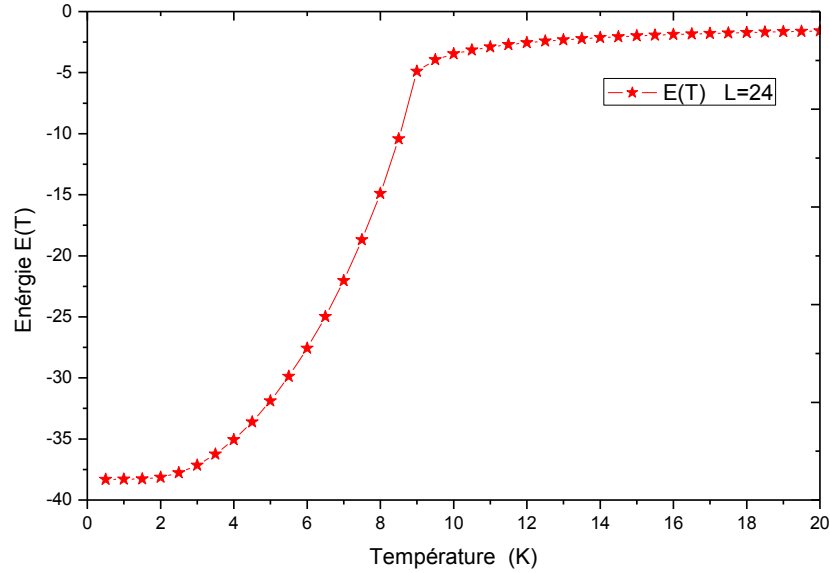


Figure 3.12: L'énergie moyenne en fonction de température.

La Figure 3.12 représente l'évolution de l'énergie moyenne en fonction de la température pour déterminer son comportement par rapport à cette grandeur physique. On observe que l'énergie augmente avec la température. On remarque un changement d'inflexion de la courbe à une température $T_c/J_2 = 9\text{K}$. Ce changement d'inflexion désigne la température critique du système.

4.4.2. L'aimantation moyenne

Le programme calcule l'aimantation moyenne par site du réseau à chaque température, ainsi que l'erreur relative de cette valeur. Nous pouvons donc tracer une courbe de l'aimantation moyenne en fonction de température.

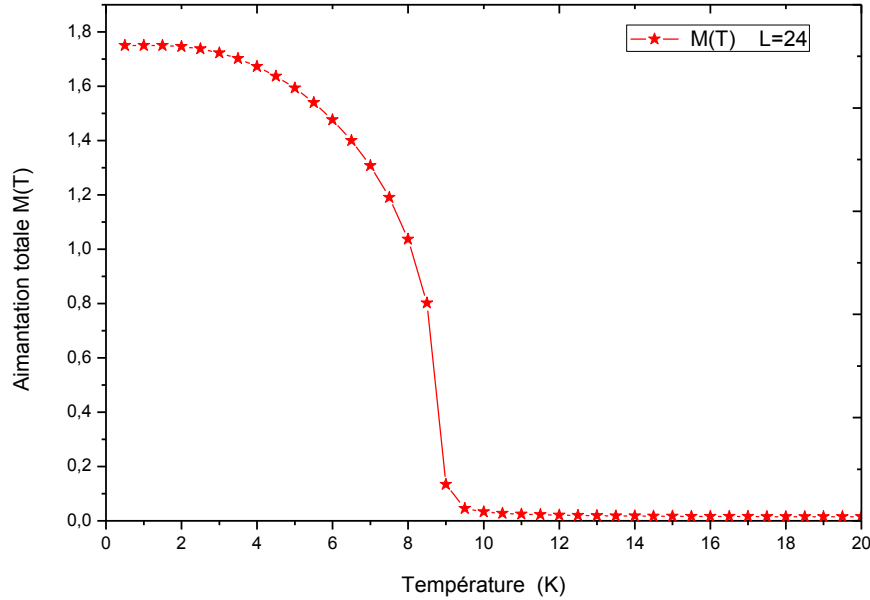


Figure 3.13: L'aimantation moyenne en fonction de température.

La Figure 3.13 illustre l'évolution de l'aimantation moyenne en fonction de température pour voir son comportement autour de la température de transition. On observe que l'aimantation diminue pour se rapproche de zéro aux alentours de la température de transition.

Au début, l'aimantation commence par un maximum, sa moyenne par site vaut 1,75 car le réseau choisit au départ est ferromagnétique, mais elle s'éloigne à partir de la température $T_c/J_2=9\text{K}$. On remarque un changement d'inflexion de la courbe. Si nous avions réalisé jusqu'à des températures plus importantes, la courbe finirait à $T=0\text{K}$.

4.4.3. La chaleur spécifique

Le programme calcule la chaleur spécifique du réseau à chaque température. Nous pouvons donc tracer une courbe de la chaleur spécifique en fonction de température.

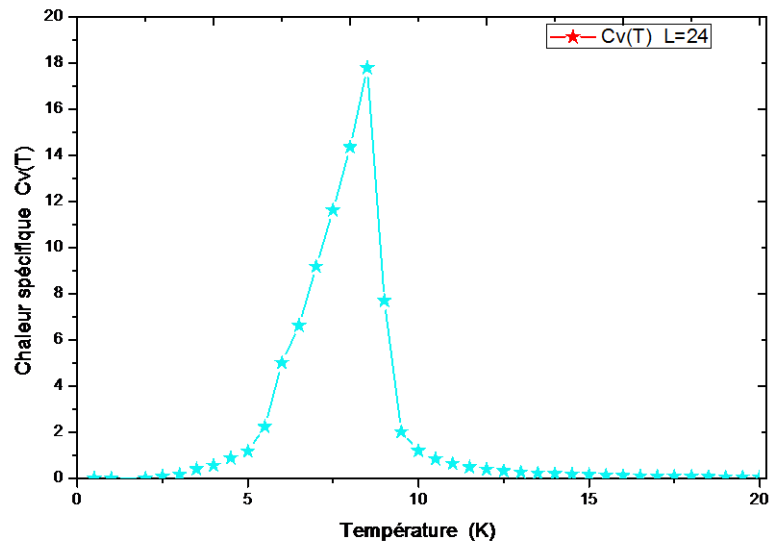


Figure 3.14: La chaleur spécifique en fonction de température.

La courbe commence à l'origine du repère, on remarque par la suite qu'il y a un pique aux environs de la température $T_c/J_2=9\text{K}$, cette température désigne la température critique du système.

4.4.4. La susceptibilité

Le programme calcule la susceptibilité du réseau à chaque température. Nous pouvons donc tracer une courbe de la susceptibilité en fonction de température.

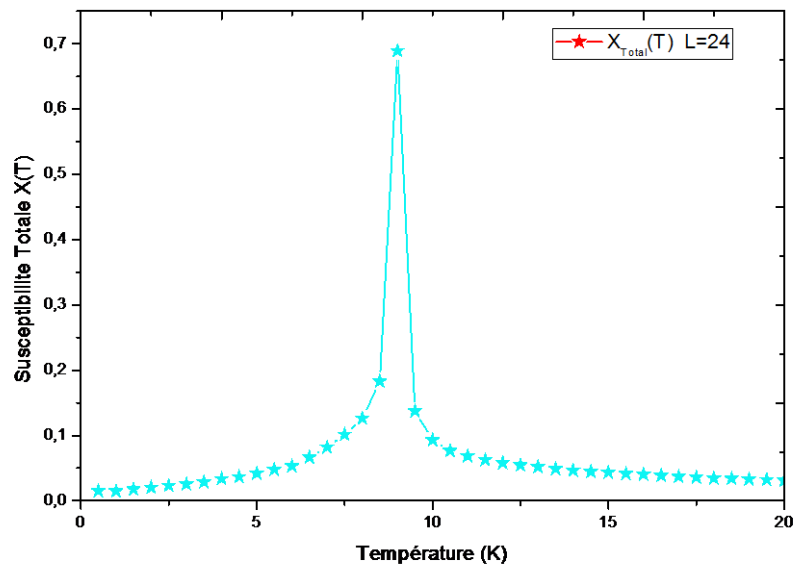


Figure 3.15: La susceptibilité en fonction de température.

Comme on peut le remarquer dans cette figure, la susceptibilité du système atteint le pique de la courbe aux alentours de la température $T_c/J_2=9\text{K}$, cette température désigne la température critique du système. Par la suite on remarque la diminution de cette grandeur après la température critique.

4.5. Analyse en taille finie

Pour étudier l'effet de taille de ce système sur les propriétés magnétiques, on a dû choisir la configuration initiale antiferromagnétique $(-2, 3/2)$ puisque l'étude par la méthode du champ moyen ainsi que l'étude [40] prédisent cette phase au voisinage du zéro. Et donc, le couplage J_1 est pris égale à -0.5 , $J_2 = J_3 = 0.5$ (valeurs prises dans le domaine de la phase antiferromagnétique $(-2, 3/2)$ dans les diagrammes de phases), quant aux champs cristallins Δ_{Ru}/J_2 , Δ_{Ho}/J_2 on a changé leurs valeurs pour voir leurs effets sur le comportement magnétique du système. Ainsi, au début on les a pris petits ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 0.25$) puis ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 2$) puis grands ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 4$).

Les propriétés magnétiques et le comportement critique de notre structure double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ sont analysés pour des systèmes avec une taille linéaire L qu'on fait varier de 4 à 32. La limite thermodynamique spécifique à ce modèle est aussi déterminée à $L=28$. Au-dessus de cette taille le comportement des grandeurs thermodynamiques et de la température critique ne change pas.

L'aimantation disparaît de façon continue à chaque fois qu'on dépasse la température de transition dans les trois cas ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 0.25, 2, 4$) et pour toutes les tailles du système. Cela indique qu'il s'agit d'une transition de second ordre. L'amplitude du pic de la susceptibilité augmente en augmentant la taille L du réseau dans les trois cas ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 0.25, 2, 4$), sauf que dans le premier cas ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 0.25$) on a le pic le plus grand à 0.9 et la valeur réduite de T_c/J_2 correspondante est 9K, dans le deuxième cas ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 2$) ce même pic augmente à 0.93 pour $T_c/J_2 = 10.5\text{K}$, et dans le troisième cas ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 4$) ce pic diminue d'amplitude à 0.7 pour $T_c/J_2 = 11.5\text{K}$. Quant au comportement de l'énergie on note une évolution quasi linéaire de l'amplitude en variant les valeurs des champs cristallins de 0.25 à 2 puis à 4. Par ailleurs, l'amplitude des fluctuations de la chaleur spécifique au voisinage du zéro augmente en augmentant les champs cristallins. La chaleur spécifique malgré que ses pics coïncident avec les T_c/J_2

correspondantes à chaque cas, elle ne montre pas un changement clair de l'amplitude des pics, suivent la variation des champs cristallins, comme dans le cas de la susceptibilité.

1^{er} Cas : ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 0,25$).

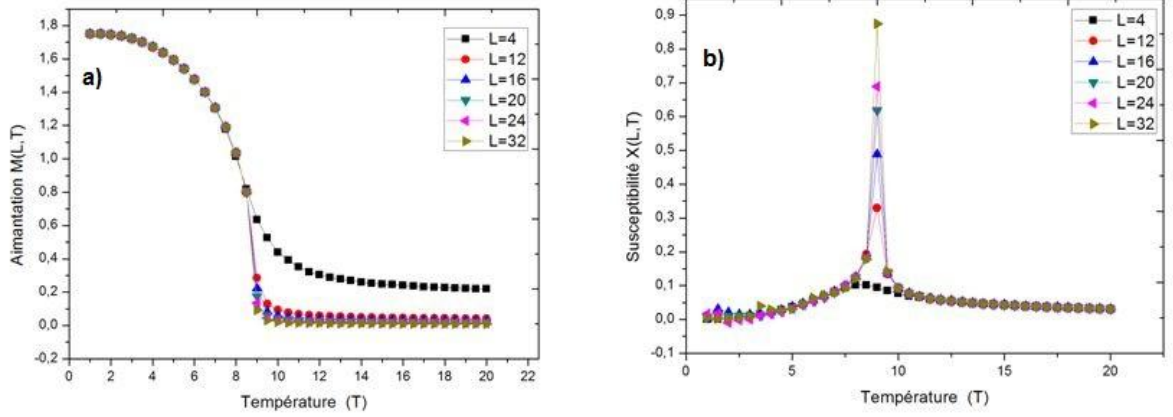


Figure 3.16 : a) Aimantation et b) susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 0,25$).

Les courbes de la Figure 3.16(a) ont la même allure. Elles partent du même point, mais ne finissent pas au même point. Si nous avions réalisé l'expérience jusqu'à des températures plus importantes, les courbes finiraient toutes à $T=0\text{K}$. Au début, les courbes sont confondues. Mais elles s'éloignent à partir de la température égale à 9K. On remarque un changement d'inflexion des courbes. Plus le réseau est grand, plus le point d'inflexion de la courbe est proche de la température critique.

La pente des courbes est d'autant plus élevée que le réseau est grand. Plus le réseau est petit, plus les erreurs sur les valeurs obtenues sont grandes. A partir d'une certaine température, le réseau a une aimantation quasiment nulle. Au début, l'aimantation moyenne par site égale à $m=1.75$, car le réseau choisit au départ est ferromagnétique.

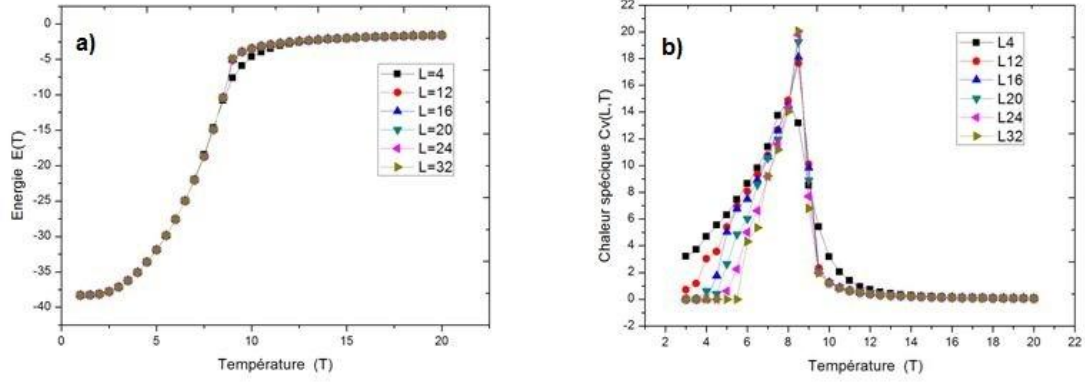


Figure 3.17: a) Energie et b) chaleur spécifique en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin $\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 0,25$.

Les courbes de la Figure 3.17(a) ont la même allure. Elles partent et finissent au même point. Elles sont aussi très proches les unes des autres, et les marges des erreurs ne permettent pas de les différencier. Les courbes sont confondues. On remarque un changement d'inflexion de la courbe à une température voisin de 9 K. Ce changement d'inflexion désigne la température critique du système. Plus le réseau est petit, plus les erreurs sur les valeurs obtenues sont grandes.

On observe un pic croît assez lentement lorsque la taille du réseau augmente. Cela est lié au fait que la divergence de la chaleur spécifique (ou la susceptibilité) à température critique.

2^{ème} Cas : ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 2$)

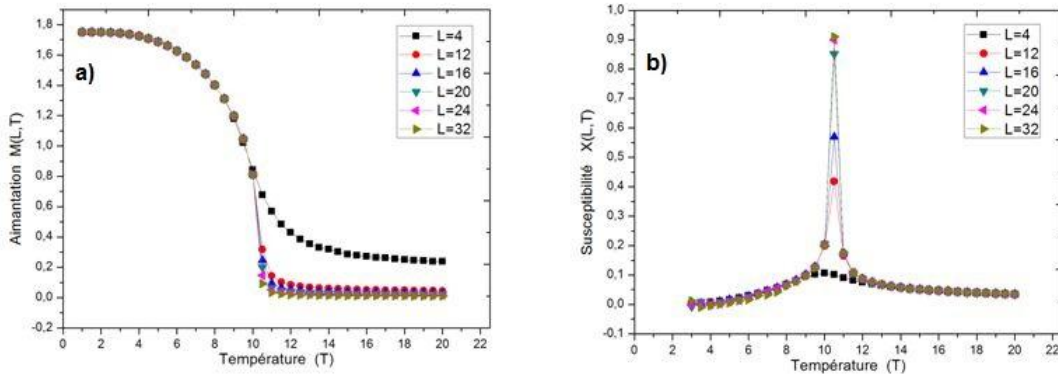


Figure 3.18: a) Aimantation et b) susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 2$).

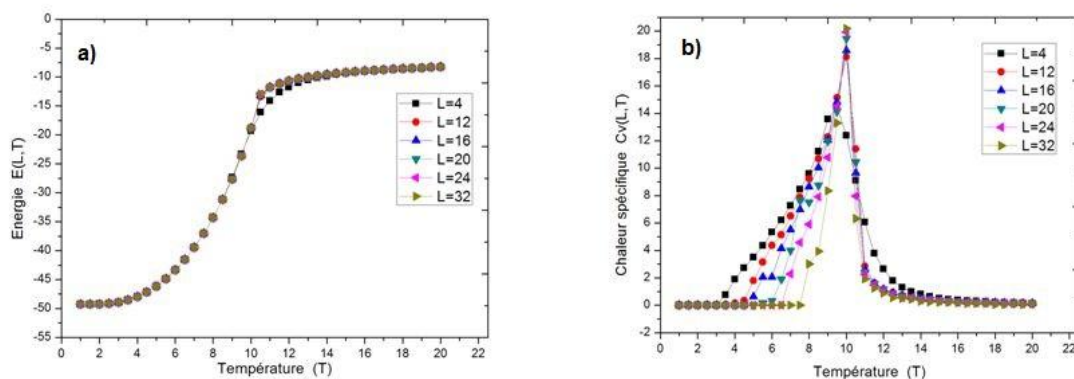


Figure 3.19: a) Energie et b) chaleur spécifique en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 2$).

3^{ème} Cas : ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 4$)

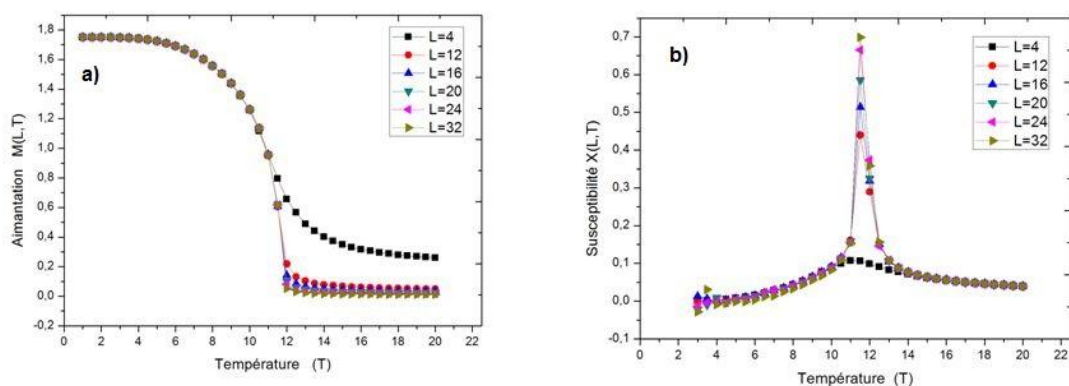


Figure 3.20: a) Aimantation et b) susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 4$).

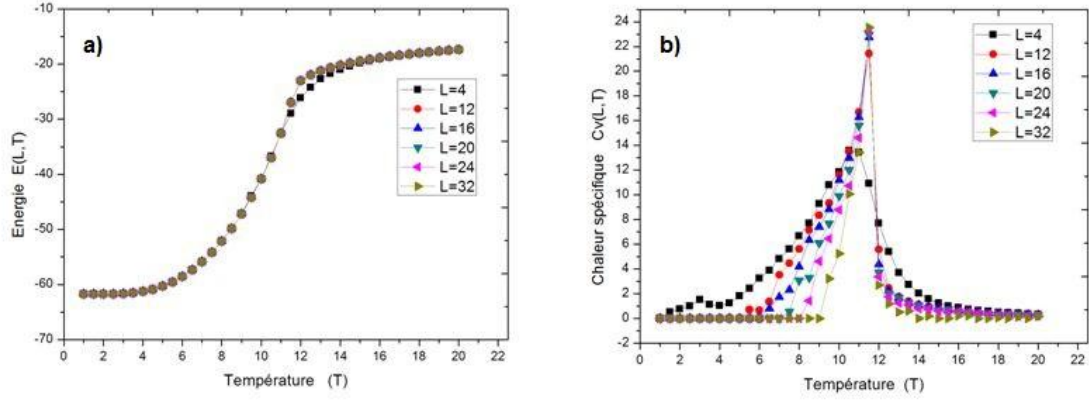


Figure 3.21: a) Energie et chaleur spécifique (en fonction de la température pour différentes tailles allant de $L=4$ à $L=32$ pour des valeurs de champs cristallin ($\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 4$).

Au début, les courbes sont confondues. Mais elles s'éloignent à partir de la température égale à 9K. On remarque un maximum des courbes. Plus le réseau est grand, plus ce maximum de la courbe est proche de la température critique. Le point critique est représenté par le maximum de la courbe.

On observe un pic croit assez lentement lorsque la taille du réseau augmente. Cela est lié au fait que la divergence de la chaleur spécifique à température critique.

4.6. Exposants critiques et température de transition

Pour calculer les exposants critiques, nous calculons les dérivées (équations suivantes (Eq.3.3 ; Eq.3.4) pour différentes tailles du système (allant de $L=4$ à $L=28$) en fonction de la température.

$$\frac{d\langle m \rangle}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} = N(\langle m e \rangle - \langle m \rangle \langle e \rangle) \quad (\text{Eq.3.3})$$

$$\frac{d(\ln \langle m \rangle)}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} = N \left(\frac{\langle m e \rangle}{\langle m \rangle} - \langle e \rangle \right) \quad (\text{Eq.3.4})$$

Avec K_B constante de Boltzmann, $N=L^3$ est le nombre de spins dans le système et $e = E/N$ est l'énergie interne par site.

Le comportement critique de ces quantités observables près de la température critique est donné par :

$$m \propto (T - T_c)^\beta \quad (\text{Eq.3.5})$$

$$\chi \propto |T - T_c|^\gamma \quad (\text{Eq.3.6})$$

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

Où β et γ sont les exposants critiques associés.

À la température critique, la plupart des grandeurs thermiques présentent des singularités dans des systèmes infinis, tandis que dans les systèmes finis la loi d'échelle est remplacée par des approches d'échelle de taille finie, et donc l'aimantation, la susceptibilité et les quantités (Eq.3.3 ; Eq.3.4) devraient évoluer asymptotiquement pour une taille (L) du réseau suffisamment grand comme suit :

$$m(L) = L^{-\frac{\beta}{\nu}} f_m \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (\text{Eq.3.7})$$

$$\chi(L) = L^{\frac{\gamma}{\nu}} f_{\chi} \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (\text{Eq.3.8})$$

$$\frac{d\langle m \rangle}{d\left(\frac{1}{K_B T}\right)} = L^{\frac{1-\beta}{\nu}} f'_m \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (\text{Eq.3.9})$$

$$\frac{d(\ln \langle m \rangle)}{d\left(\frac{1}{K_B T}\right)} = L^{\frac{1}{\nu}} f_{dm} \left(t L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (\text{Eq.3.10})$$

Où f_m, f_{χ}, f'_m et f_{dm} sont des fonctions d'échelle de taille finie avec $t = T - T_c$

La température critique T_c peut être obtenue à partir de la température de transition d'un système de taille L . $T_c(L)$ se déduit à partir de l'équation qui calcule la susceptibilité et de la quantité (Eq.3.11) comme dans les articles [83], [84].

$$\frac{1}{K_B T_c(L)} = \frac{1}{K_B T_c} + \alpha L^{\frac{1}{\nu}} \quad (\text{Eq.3.11})$$

Où α est une constante.

Pour calculer les exposants critiques ν, β et γ , nous traçons l'évolution en fonction de $\log(L)$ des maxima des dérivées des équations (Eq.3.3 ; Eq.3.4) et les logarithmes des maxima de la susceptibilité $\log(\chi_i)$. Ainsi, nous calculons l'exposant critique ν à partir de la pente ($1/\nu$). Puis, en utilisant la valeur de cet exposant critique, et en prenant en considération les logarithmes des équations (Eq.3.8 ; Eq.3.9) nous parvenons à calculer les exposants critiques β et γ à partir des pentes $(1 - \beta/\nu)$ et (γ/ν) des ajustements linéaires comme dans les figures suivantes. Les exposants critiques obtenus sont rapportés sur les figures respectives (Figure3.22 (a), (b) et (c)) et sur le Tableau 3.3.

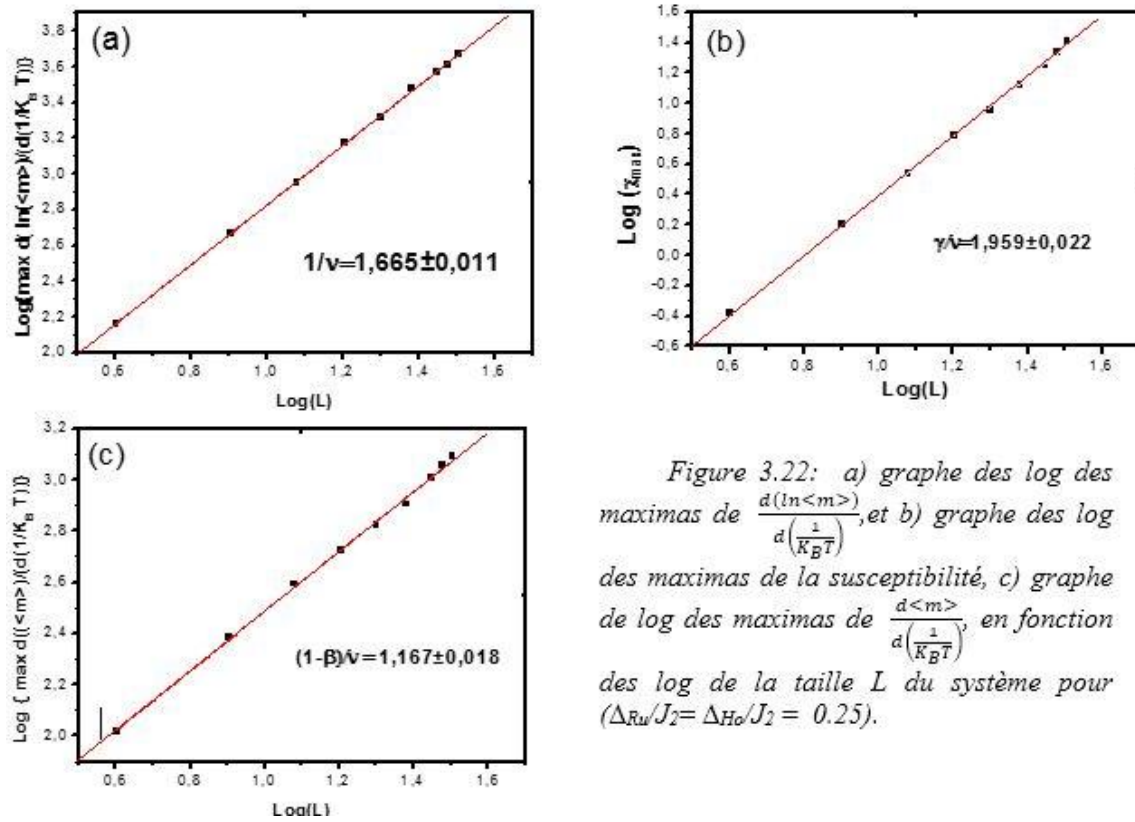


Figure 3.22: a) graphe des log des maximas de $\frac{d(\ln \langle m \rangle)}{d(\frac{1}{K_B T})}$, et b) graphe des log des maximas de la susceptibilité, c) graphe de log des maximas de $\frac{d \langle m \rangle}{d(\frac{1}{K_B T})}$, en fonction des log de la taille L du système pour $(\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 0.25)$.

Pour bien montrer l'effet des champs cristallins sur les différents exposants critiques et sur la température critique réduite, on a dû les regrouper dans le Tableau 3.3 en fonction des différentes valeurs des champs cristallins. Ce tableau montre que l'exposant critique ν diminue en augmentant les Δ/J_2 de 0.25 à 2, et reste inchangé lorsqu'on augmente les Δ/J_2 ($\Delta/J_2 = \Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2$) de 2 à 4, seule l'incertitude change. Quant aux exposants critiques β et γ , l'augmentation des Δ/J_2 de 0.25 à 2 les fait augmenter, pour qu'ils retournent à diminuer pour des Δ/J_2 égales à 4.

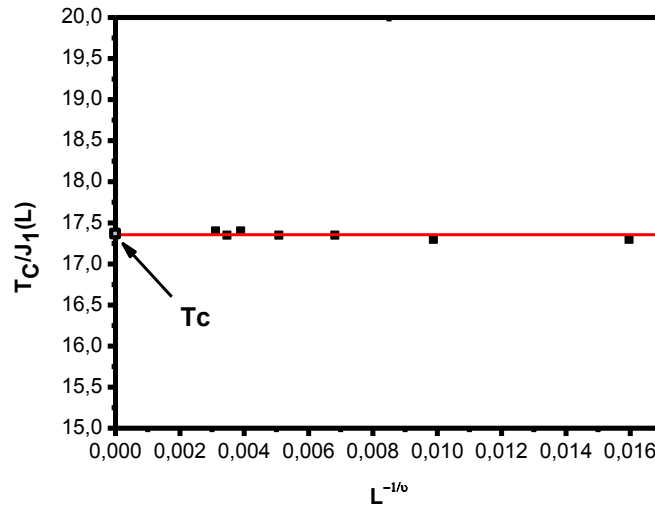


Figure 3.22: La température critique réduite en fonction de $L^{-\frac{1}{\nu}}$.

La température critique réduite T_c/J_2 maintient une augmentation quasi linéaire par l'augmentation des Δ/J_2 (Tableau 3.3). Ces exposants critiques comparés aux valeurs expérimentales correspondants au modèle d'Ising 3D [85], montrent qu'ils s'en approchent pour des valeurs des champs cristallins égales à deux. Le β , même s'il s'approche de la valeur expérimentale il reste inférieur. Le ν s'est stabilisé à une valeur très proche de celle expérimentale.

	ν	β	γ	T_c/J_2
$(\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 0.25)$	0.6659 ± 0.0086	0.3059 ± 0.0012	1.0119 ± 0.0061	$9. \pm 0.1$
$(\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 2)$	0.6302 ± 0.0098	0.3431 ± 0.0009	1.1988 ± 0.0007	10.5 ± 0.1
$(\Delta_{\text{Ru}}/J_2 = \Delta_{\text{Ho}}/J_2 = 4)$	0.6302 ± 0.0079	0.3350 ± 0.0010	1.0857 ± 0.0003	11.5 ± 0.1
Modèle d'Ising 3D	$\approx 0,632$	$\approx 0,325$	$\approx 1,23$	

Tableau 3.3: Variation des exposants critiques et de la température critique en fonction de la variation des champs cristallins.

5. Résultats de la théorie du champ moyen

5.1. Les diagrammes de phase

Nous commençons à analyser le premier cas de l'état fondamental pour $r = 1$. Sur la Figure 3.23(a) Nous notons que nous avons une transition de premier ordre entre les phases

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

ferromagnétique (2, 3/2) et antiferromagnétique (-2, 3/2) en dessous de $\frac{T_c}{J_2} = 13,5\text{K}$ (point final) pour $\frac{\Delta}{J_2} = -2$, et au-dessus de cette température il y a une transition continue entre ces phases ainsi qu'entre la phase ferromagnétique et paramagnétique. Pour la valeur du champ cristallin $\frac{\Delta}{J_2} = -8$, la nouvelle phase (0, 1/2) a été apparue. La Figure 3.23(b) présente l'aimantation en fonction de s pour $\frac{T_c}{J_2} = 2,5\text{K}$ et 10K qui vérifie le diagramme de phase de la Figure 3.23(a). La Figure 3.24(a) montre la variation de la température de transition réduite $\frac{T_c}{J_2}$ en fonction de $\frac{\Delta}{J_2}$ (ligne rouge) pour $r = 1$ et $s = -1$, augmente lorsque $\frac{\Delta}{J_2}$ augmente. La ligne en tirets présente la transition de premier ordre entre les phases (0, 1/2) et (-2, 3/2). La Figure 3.24(b) présente l'aimantation partielle du système en fonction de $\frac{\Delta}{J_2}$ pour $r = 1$ et $s = -1$ qui vérifie le diagramme de phase de la Figure 3.24(a).

Dans le second cas ($r = 0,5$), sur la Figure 3.25(a), nous avons tracé la température critique réduite en fonction de s pour différentes valeurs de champ cristallin réduit $\frac{\Delta}{J_2} = -2, -5$ et -8 . Dans le cas de couplage réduit $r = 0,5$, pour $\frac{\Delta}{J_2} = -2$ seulement deux phases entre ces phases était une transition du premier ordre en dessous du point final ($\frac{T_c}{J_2} = 3,5\text{K}$) et au-dessus de ce point il y a une continuation de l'aimantation. Pour $\frac{\Delta}{J_2} = -5$, nous avons vu apparaître deux autres phases, qui sont (-2, 1/2) et (2, 1/2). Dans le cas de $\frac{\Delta}{J_2} = -8$ il y a apparition de trois (-1, 3/2), (0, 1/2) et (1, 3/2), et on remarque que la disparition de deux phases (-2, 1/2) et (2, 1/2). La Figure 3.25(b) présente la température de transition réduite en fonction des champs cristallins réduits pour $s = -2$ et $-0,5$ pour une valeur fixe de couplage d'échange réduit $r = 0,5$.

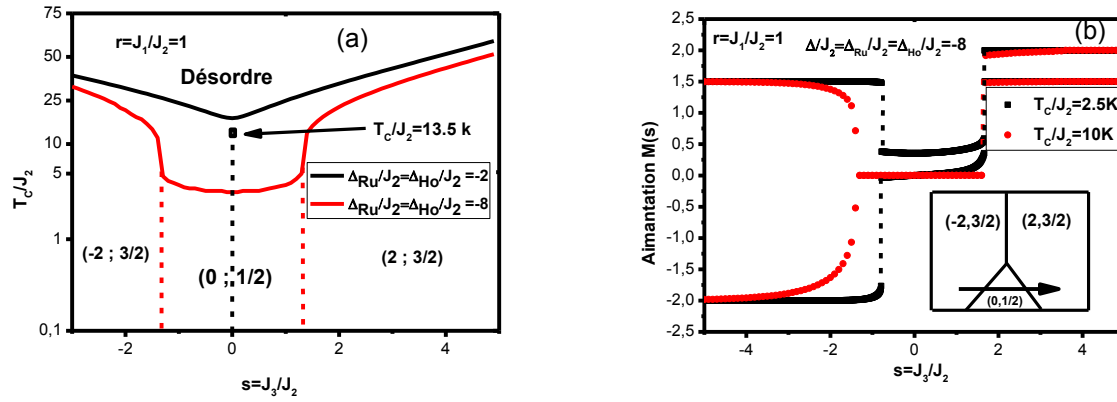


Figure 3.23: a) La variation de la température de transition réduite en fonction de s , b) l'aimantation partielle en fonction de s pour $\Delta/J_2 = -8; -2$ et $r=1$.

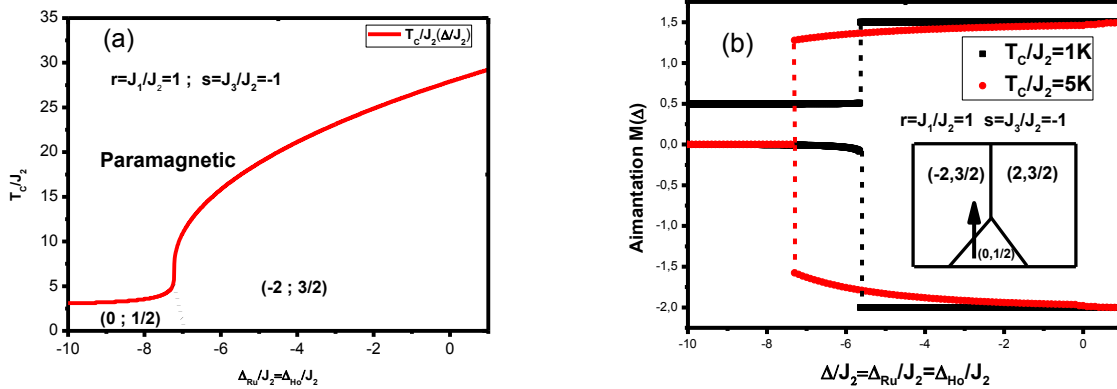


Figure 3.24: a) La variation de la température de transition réduite en fonction de Δ/J_2 , b) l'aimantation partielle en fonction de s pour Δ/J_2 pour $r=1$ et $s=-1$.

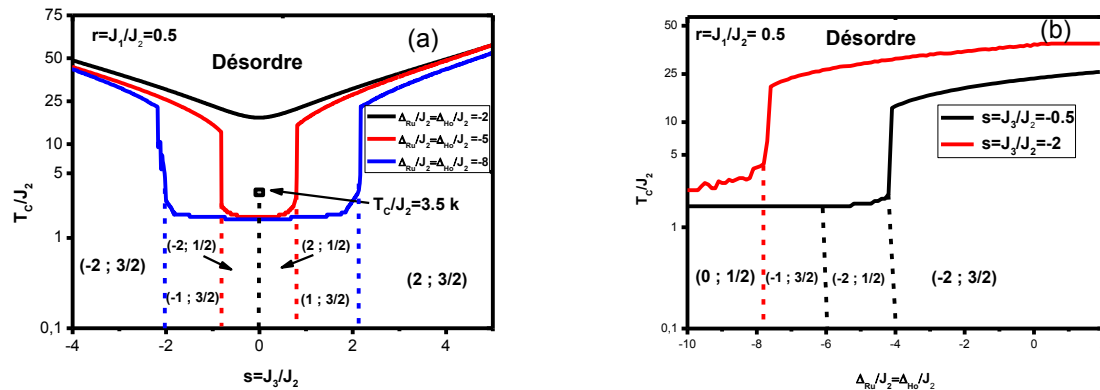


Figure 3.25: La variation de la température de transition réduite a) en fonction de s pour $\Delta/J_2 = -8; -5; -2$ et $r=0.5$, b) en fonction de s pour Δ/J_2 pour $s=-0.5; -2$ et $r=0.5$.

5.2. Formalisme

L'approximation de champ moyen, simple est puissante, permet de décrire qualitativement les propriétés des systèmes magnétiques complexes comme le SRHO. L'idée étant de remplacer le problème à N corps avec un problème à un corps analytique approximativement équivalent.

La méthode variationnelle basée sur l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov pour l'énergie libre par site d'un système à N corps est décrite par [3], [4] :

$$F \leq F_0 = \frac{-T}{N} \ln(Z_0) + \frac{1}{N} \langle H - H_0 \rangle_0 \quad (\text{Eq.3.12})$$

H est l'Hamiltonien du système, H_0 est l'Hamiltonien effectif qui tient compte des interactions de chaque spin S_i avec ses proches voisins, auxquels on associe un champ effectif et Z_0 est la fonction de partition associée. $\langle \dots \rangle_0$ Désigne la moyenne thermique obtenue avec H_0 .

Le paramètre variationnel est le « champ moyen » h . Il s'agit donc d'une méthode qui permet de séparer (découpler) les spins et par conséquent négliger toute corrélation, puisque l'hamiltonien à N corps est approché par une somme d'hamiltonien à un spin.

Les sous-réseaux du système SRHO s'interpénètrent de sorte que les ions Ru et Ho s'alternent et interagissent ferrimagnétiquement (antiferromagnétiquement).

Puisque le système SRHO est composé de deux types de métaux de transition formant deux sous-réseaux imbriqués, l'ensemble du réseau est divisé en deux sous-réseaux magnétiques, ainsi l'hamiltonien du système est écrit sous la forme :

$$H = -J_1 \sum_{i \in I, j \in II} S_i^Z \sigma_j^Z - J_2 \sum_{i, j \in I} S_i^Z S_j^Z - J_3 \sum_{i, j \in II} \sigma_i^Z \sigma_j^Z - \Delta_{Ho} \sum_{i \in I} (S_i^Z)^2 - \Delta_{Ru} \sum_{i \in II} (\sigma_i^Z)^2 \quad (\text{Eq.3.13})$$

Où $\sigma_i^Z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$ est la variable Z du spin $\sigma = \frac{3}{2}$ de l'ion Ru^{3+} et $S^Z = \pm 2, \pm 1, 0$ la variable Z du spin $S = 2$ de l'ion Ho^{5+} .

L'hamiltonien effectif du système est alors défini par la relation suivante :

$$H_0 = h_I \sum_{i \in I} S_i^Z + h_{II} \sum_{i \in II} \sigma_i^Z - \Delta_{Ho} \sum_{i \in I} (S_i^Z)^2 - \Delta_{Ru} \sum_{i \in II} (\sigma_i^Z)^2 \quad (\text{Eq.3.14})$$

h_I Est le champ effectif correspondant aux interactions entre les proches voisins (premiers proches voisins) des ions Ru, Et h_{II} est le champ effectif relatif aux interactions entre les proches voisins des ions Ho.

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

$$h_I = -J_1 \sum_j^{Z_1} \langle \sigma_j \rangle_0 - J_3 \sum_j^{Z_2} \langle S_j \rangle_0 = -J_1 \times Z_1 \times m_{II} - J_3 \times Z_2 \times m_I \quad (\text{Eq.3.15})$$

$$h_{II} = -J_1 \sum_j^{Z_1} \langle S_j \rangle_0 - J_2 \sum_j^{Z_2} \langle \sigma_j \rangle_0 = -J_1 \times Z_1 \times m_I - J_2 \times Z_2 \times m_{II} \quad (\text{Eq.3.16})$$

Où $m_I = \langle S_j \rangle_0$ et $m_{II} = \langle \sigma_j \rangle_0$ sont les paramètres d'ordre du système.

$Z_2=12$ désigne le nombre des premiers proches voisins pour le même type d'atomes (Ru----Ru ou Ho----Ho) et $Z_1=6$ pour les types différents d'atomes (Ru----Ho).

La fonction de partition correspondant à cet hamiltonien effectif s'écrit :

$$Z_0 = \text{Tr}(e^{-\beta H_0}) = \text{Tr}(e^{-H_0/T}) \quad (\text{Eq.3.17})$$

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

Dans l'hamiltonien H , le terme J_1 représente le couplage d'interaction de spins entre atomes Ru et Ho. Puisque ces atomes forment deux sous-réseaux imbriqués décalés de la moitié de l'arrêt, le champ moyen créé par les atomes Ru doit être égale au champ moyen créé par les atomes Ho. Cela mène à l'égalité $h_I = h_{II}$ qui sont les champs effectifs autour du Ru et du Ho et qui donnent $m_I = m_{II}$; et donc pour résoudre ce problème dans l'approximation du champ moyen, il faut mettre h_I différent de h_{II} . En réalité, il ne s'agit pas d'un problème dû au concept de l'approximation du champ moyen, mais au fait qu'on a négligé les interactions spin-orbitales dans notre modèle hamiltonien en ne prenant compte que des interactions de spins notés J_1 . Cela prouve encore une fois que l'approximation du champ moyen est plus proche de la réalité et permet de mieux comprendre les systèmes complexes.

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\{\sigma_i = \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}; S_i = \pm 3 \pm 2 \pm 1; 0\}} e^{-\beta h_I \sum_{i=1}^N S_i + \beta \Delta_{Ho} \sum_{i=1}^N S_i^2 - \beta h_{II} \sum_{i=1}^N \sigma_i + \beta \Delta_{Ru} \sum_{i=1}^N \sigma_i^2} \\ Z_0 &= \sum_{\{\sigma_i = \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\}} e^{-\beta h_{II} \sum_{i=1}^N \sigma_i + \beta \Delta_{Ru} \sum_{i=1}^N \sigma_i^2} \sum_{\{S_i = \pm 3 \pm 2 \pm 1; 0\}} e^{-\beta h_I \sum_{i=1}^N S_i + \beta \Delta_{Ho} \sum_{i=1}^N S_i^2} \\ Z_0 &= \sum_{\{\sigma_i = \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\}} \prod_{i=1}^{N/2} e^{-\beta h_{II} \sigma_i + \beta \Delta_{Ru} \sigma_i^2} \sum_{\{S_i = \pm 3 \pm 2 \pm 1; 0\}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta h_I S_i + \beta \Delta_{Ho} S_i^2} \\ Z_0 &= \prod_{i=1}^{N/2} \sum_{\{\sigma_i = \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\}} e^{-\beta h_{II} \sigma_i + \beta \Delta_{Ru} \sigma_i^2} \prod_{i=1}^N \sum_{\{S_i = \pm 3 \pm 2 \pm 1; 0\}} e^{-\beta h_I S_i + \beta \Delta_{Ho} S_i^2} \end{aligned}$$

$$Z_0 = \prod_{i=1}^{N/2} \left[\left(e^{-2\beta h_I + 9\beta \Delta_{Ho}} + e^{2\beta h_I + 4\beta \Delta_{Ho}} + e^{\beta h_I + \beta \Delta_{Ho}} + e^{\beta h_I + \beta \Delta_{Ho}} + 1 \right) \left(e^{-\frac{3}{2}\beta h_{II} + \frac{9}{4}\beta \Delta_{Ru}} + e^{\frac{3}{2}\beta h_{II} + \frac{9}{4}\beta \Delta_{Ru}} + e^{-\frac{1}{2}\beta h_{II} + \frac{1}{4}\beta \Delta_{Ru}} + e^{\frac{1}{2}\beta h_{II} + \frac{1}{4}\beta \Delta_{Ru}} \right) \right]$$

$$Z_0 = \prod_{i=1}^{N/2} \left[\left(2\cosh(2\beta h_I) e^{4\beta \Delta_{Ho}} + 2\cosh(\beta h_I) e^{\beta \Delta_{Ho}} + 1 \right) \left(2\cosh\left(\frac{3}{2}\beta h_{II}\right) e^{\frac{9}{4}\beta \Delta_{Ru}} + 2\cosh\left(\frac{1}{2}\beta h_{II}\right) e^{\frac{1}{4}\beta \Delta_{Ru}} \right) \right]$$

D'où :

$$Z_0 = \left[\left(2\cosh(2\beta h_I) e^{4\beta \Delta_{Ho}} + 2\cosh(\beta h_I) e^{\beta \Delta_{Ho}} + 1 \right) \left(2\cosh\left(\frac{3}{2}\beta h_{II}\right) e^{\frac{9}{4}\beta \Delta_{Ru}} + 2\cosh\left(\frac{1}{2}\beta h_{II}\right) e^{\frac{1}{4}\beta \Delta_{Ru}} \right) \right]^{N/2} \quad (\text{Eq.3.18})$$

L'énergie libre variationnelle donnée par l'équation (Eq.3.12) s'écrit :

$$F_0 = \frac{-T}{N} \ln(Z_0) + \langle H \rangle_0 - \langle H_0 \rangle_0 = -\frac{T}{N} \ln(Z_0) + \text{Tr}(\rho_0 H) - \text{Tr}(\rho_0 H_0) \quad (\text{Eq.3.19})$$

$$\text{Avec } \rho_0 \text{ l'opérateur densité approximatif tel que } \rho_0 = \frac{\exp(-\beta H_0)}{Z_0} \quad (\text{Eq.3.20})$$

On trouve alors :

$$F_0 = -\frac{T}{N} \ln(Z_0) - \frac{Z_1}{2} J_1 m_I m_{II} - J_2 \frac{Z_2}{2} m_I^2 - J_3 \frac{Z_2}{2} m_{II}^2 - h_I m_I - h_{II} m_{II} \quad (\text{Eq.3.21})$$

En minimisant cette énergie par rapport à h (h_I et h_{II}), on obtient les paramètres d'ordre m_I et m_{II} du système. Ils correspondent aux aimantations du sous-réseau (I) et (II).

En effet,

$$\frac{\partial F_0}{\partial h} = 0 \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial F_0}{\partial h_I} = 0 \Rightarrow -\frac{T}{N} \frac{\partial}{\partial h_I} \ln(Z_0) = m_I \\ \frac{\partial F_0}{\partial h_{II}} = 0 \Rightarrow -\frac{T}{N} \frac{\partial}{\partial h_{II}} \ln(Z_0) = m_{II} \end{cases} \quad (\text{Eq.3.22})$$

D'où les équations de self-consistance que doivent vérifier les champs effectifs h_I et h_{II}

$$m_I = \frac{4 \sinh\left(\frac{2h_I}{T}\right) \exp\left(\frac{4\Delta_{Ho}}{T}\right) + 2 \sinh\left(\frac{h_I}{T}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{Ho}}{T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{2h_I}{T}\right) \exp\left(\frac{4\Delta_{Ho}}{T}\right) + 2 \cosh\left(\frac{h_I}{T}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{Ho}}{T}\right) + 1} \quad (\text{Eq.3.23})$$

$$m_{II} = \frac{3 \sinh\left(\frac{3h_{II}}{2T}\right) \exp\left(\frac{9\Delta_{Ru}}{4T}\right) + \sinh\left(\frac{h_{II}}{2T}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{Ru}}{4T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{3h_{II}}{2T}\right) \exp\left(\frac{9\Delta_{Ru}}{4T}\right) + 2 \cosh\left(\frac{h_{II}}{2T}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{Ru}}{4T}\right)} \quad (\text{Eq.3.24})$$

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

Nous avons résolu ces équations dites de ‘self-consistance’ numériquement. Elles n’admettent pas des solutions uniques. Il existe des solutions stables et instables : Les solutions stables sont celles qui minimisent l’énergie libre variationnelle F_0 .

Ainsi, lorsque les paramètres d’ordre sont continus, les transitions sont dites du deuxième ordre et lorsqu’ils sont discontinus, les transitions sont du premier ordre.

La résolution de ces équations à l’aide d’un programme fortran, a permis de déterminer l’état qui minimise l’énergie libre F_0 (Eq.3.21). Ce programme permet de déterminer l’état d’aimantation qui donne l’énergie minimale et l’évolution du paramètre d’ordre du système en fonction de la température à partir de la configuration qui minimise l’énergie (Figure 3.26).

On a adopté deux règles de calcul de l’aimantation totale (paramètre d’ordre), la première donne la valeur absolue de la différence de l’aimantation entre le sous-réseau de Ru et le sous-réseau de Ho ($M = |m_I - m_{II}|/2$) (Figure 3.27). La deuxième règle donne la somme de ces deux aimantations ($M = |(m_I + m_{II})|/2$) (Figure 3.28).

Les couplages d’interaction réduits ($r = \frac{J_1}{J_2} = -1$; $s = \frac{J_3}{J_2} = 1$) qu’on a utilisé dans ce programme sont les mêmes qu’on a utilisé dans le programme Monte Carlo et qui appartiennent au domaine dans lequel la phase antiferromagnétique $(-2; 3/2)$ domine dans les diagrammes de phases de l’état fondamental. Les champs cristallins utilisés sont ($\frac{\Delta R_u}{J_2} = \frac{\Delta H_o}{J_2} = 0.25$).

5.3. Les grandeurs physiques en fonction de la température

L’aimantation du sous-réseau *Ru* commence de 1.5, tandis que celle du sous-réseau *Ho* commence de -2 . Lorsqu’on utilise le paramètre d’ordre ferromagnétique ($M = |(m_I - m_{II})|/2$) l’aimantation totale commence de 1.75 (Figure 3.27), et lorsqu’on utilise le paramètre d’ordre ferromagnétique ($M = |(m_I + m_{II})|/2$) l’aimantation totale commence de 0.25 (Figure 3.28). Dans les deux cas, l’aimantation totale disparaît à la température critique $T_c = 14.5\text{K}$ qui est plus grande que celle trouvée par simulation Monte Carlo ($T_c/J_2 = 9$) pour les mêmes valeurs des champs cristallins. Cet écart entre ces deux T_c/J_2 est dû au fait que la méthode du champ moyen

Chapitre 3 : Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$

néglige toutes les corrélations de spin. Puisque l'aimantation totale s'annule à T_c/J_2 finie, on peut dire que le système présente une transition de phase du second ordre.

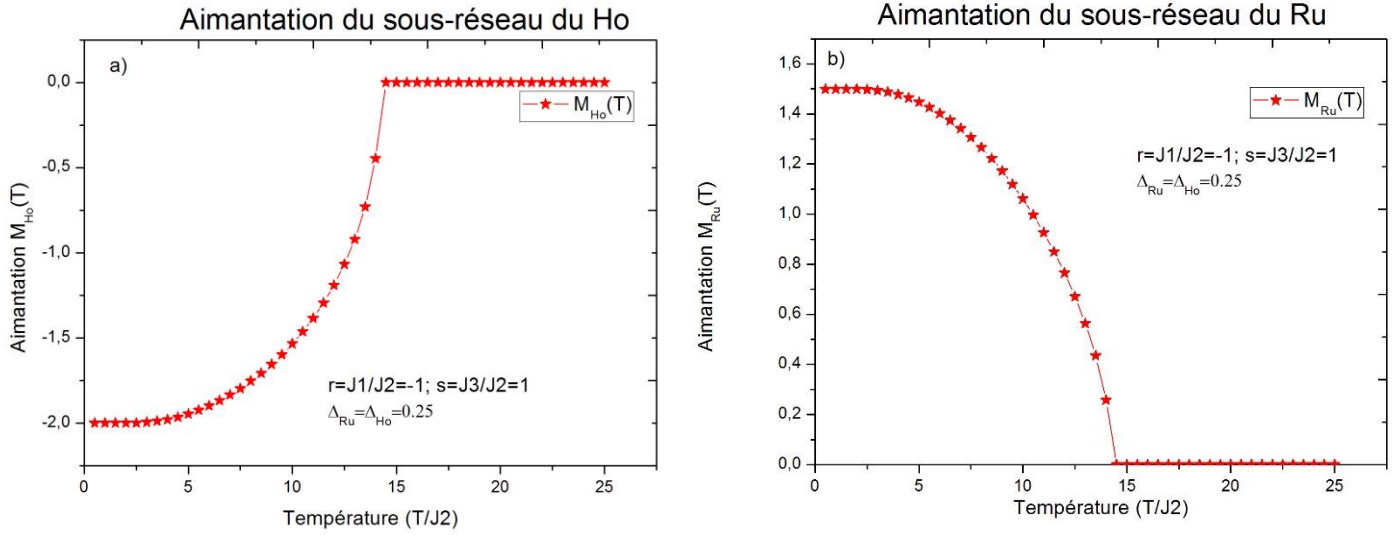


Figure 3.26: a) Courbe de l'aimantation partielle du sous-réseau de Ho (spin 2) en fonction de la température ; b) Courbe de l'aimantation partielle du sous-réseau de Ru (spin 3/2) en fonction de la température.

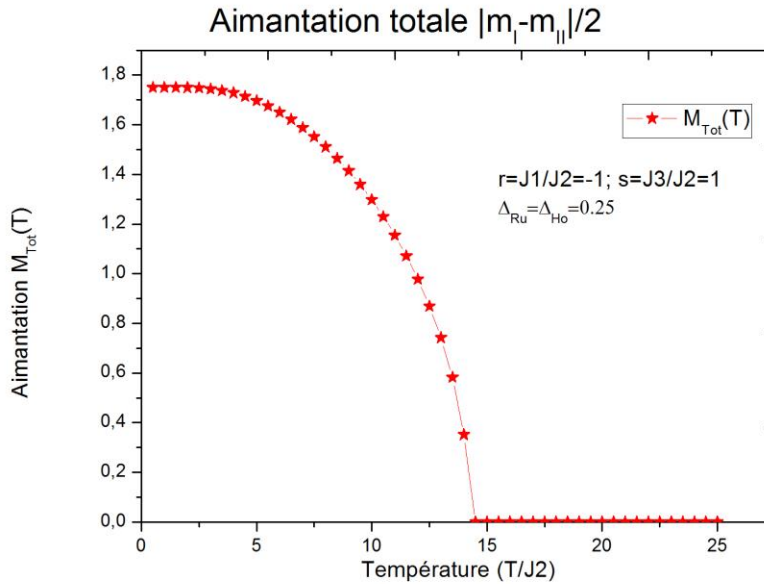


Figure 3.27: Courbe de l'aimantation totale d'un système de taille 24 ($M = |(m_I - m_{II})|/2$) en fonction de la température à partir de la configuration $(-2, 3/2)$.

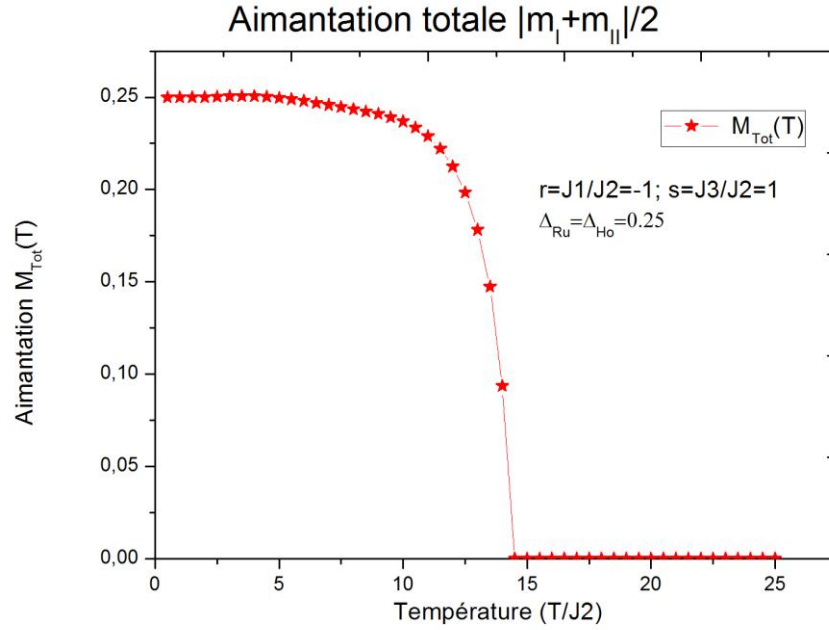


Figure 3.28: Courbe de l'aimantation totale d'un système de taille 24 ($M = |(m_I + m_{II})|/2$) en fonction de la température à partir de la configuration $(-2, 3/2)$.

On a obtenu comme résultat du programme du champ moyen que la configuration Antiferromagnétique $(-2 ; 3/2)$ est celle qui donne l'énergie minimale à ce système au voisinage du zéro. Ainsi, la méthode du champ moyen prédit aussi que ce système se trouve dans la phase antiferromagnétique $(-2, 3/2)$ à l'état fondamental, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans l'étude par diffraction des rayon-x [40].

5.4. Cycle d'hystérésis

Nous avons étudié l'aimantation totale (M) en fonction du champ magnétique extérieur h/J_2 pour un couplage $s = J_3/J_2 = 1$ et $r = J_1/J_2 = \pm 1$ et $\frac{\Delta}{J_2} = -2$ pour différentes valeurs de température.

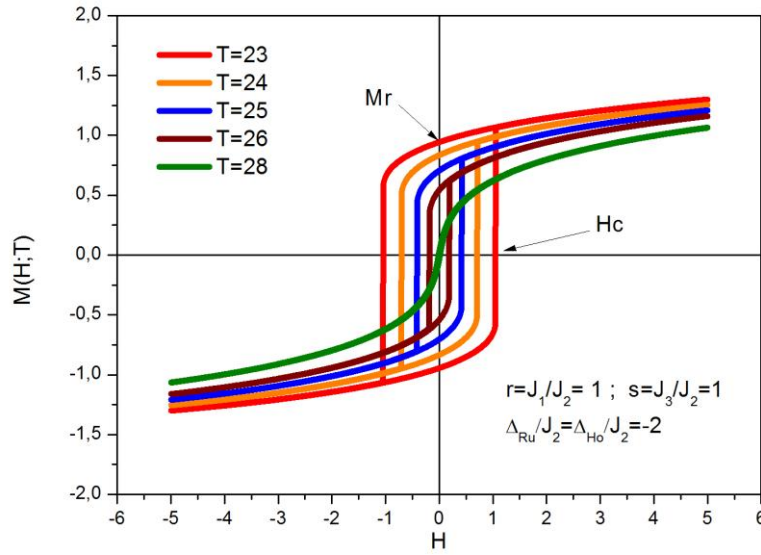


Figure 3.29: Cycle d'hystérésis pour un couplage ferromagnétique.

La Figure 3.29 représente la variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique extérieur h/J_2 dans le cas du couplage ferromagnétique $r = \frac{J_1}{J_2} = 1$, on constate que lorsqu'on diminue la valeur de la température, les cycles d'hystérésis s'élargissent horizontalement et verticalement, ce comportement s'approche à celui d'un matériau ferromagnétique caractérisé par la présence d'un seul cycle d'hystérésis. On constate aussi que le champ coercitif et l'aimantation rémanente augmentent linéairement avec la température.

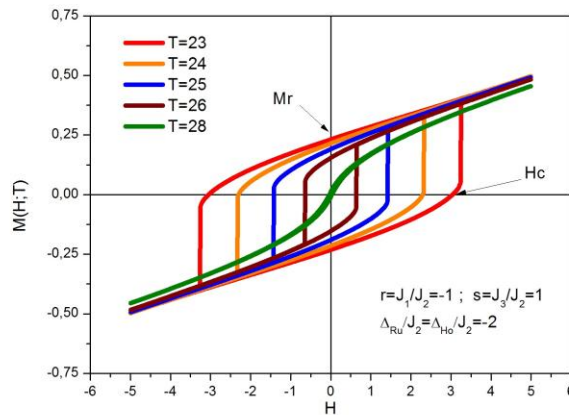


Figure 3.30: Cycle d'hystérésis pour un couplage antiferromagnétique.

La Figure 3.30 représente la variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique extérieur h/J_2 dans le cas du couplage antiferromagnétique $r = \frac{J_1}{J_2} = -1$, ce dernier présente une valeur grande du champ coercitif et une valeur de l'aimantation plus petite par rapport au cas du couplage ferromagnétique.

Conclusion

Le travail développé dans ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés magnétiques de la double pérovskite SRHO par la simulation Monte Carlo, la méthode du champ moyen et calcul ab-initio. Nous avons analysé les diagrammes de phases à l'état fondamental de cette double pérovskite en fonction des valeurs réduites des champs cristallins, des températures et des couplages. Cette analyse nous a permis de trouver les différents types de diagrammes de phases. Lorsque le couplage J_2 est négatif on trouve les phases antiferromagnétiques, et les phases ferromagnétiques lorsque J_2 est positif. L'étude par la méthode du champ moyen confirme que le système se trouve dans la phase antiferromagnétique $(-2, 3/2)$ à l'état fondamental, ce qui est en accord avec l'étude par diffraction des rayons-x. Toujours dans le cadre de l'approximation du champ moyen, l'aimantation totale disparaît à une température critique plus grande que celle trouvée par simulation Monte Carlo pour les mêmes valeurs des couplages $J_1 = -0.5$, et $J_2 = J_3 = 0.5$, des champs cristallins $\Delta_{Ru}/J_2 = \Delta_{Ho}/J_2 = 0.25$. Les deux méthodes la simulation Monte Carlo et l'approximation du champ moyen prédisent que ce système présente une transition de second ordre. La simulation Monte Carlo a permis de montrer que lorsqu'on fait augmenter les valeurs réduites des champs cristallins, la température de transition T_c augmente aussi. L'effet de taille a été étudié par la simulation Monte Carlo ainsi que les différents exposants critiques pour différentes valeurs réduites des champs cristallins. Pour toutes les valeurs réduites des Δ/J_2 , on note le même effet de taille, à savoir la diminution de plus en plus rapide de l'aimantation lorsqu'on augmente la taille du système et l'augmentation de l'amplitude du pic de la susceptibilité à l'augmentation de la taille. Cet effet disparaît à la limite thermodynamique définie à $L=32$.

Chapitre 4 : Les
propriétés
électroniques et
magnétiques de la
double pérovskite
 Sr_2CoUO_6 : modèle de
Heisenberg

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de la structure Sr_2CoUO_6 (SCUO) à l'aide de calculs ab-initio et de la simulation de Monte Carlo (MCS). Tout d'abord, nous calculons le couplage d'échange et le champ cristallin, puis les propriétés électroniques et magnétiques seront étudiées, en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW), telle qu'implémentée dans le code Wien2k. Cette méthode utilise l'approximation de gradient généralisée (GGA) pour le terme de corrélation d'échange. De plus, nous avons présenté les résultats des structures de bande et des densités d'états pour les deux polarisations de spin up et down. Le couplage d'échange et le champ cristallin calculés sont $J = 0,567$ meV et $\Delta = 0,559$ meV. Le moment magnétique de spin total calculé est de $2,96 \mu\text{B}$. Il est plus proche à la valeur expérimentale $3 \mu\text{B}$. En effet, nous avons présenté les résultats de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de Température pour différentes tailles. Enfin, nous obtenons la température critique $T = 9,20$ K par MCS en bon accord avec la valeur expérimentale.

1. Résultats de calcul ab-initio

Tous les calculs théoriques présentés dans cette partie sont réalisés à l'aide du logiciel de simulation (WIEN2K) basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [86]. Nous avons choisi la formulation de Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) [87] de l'approximation de gradient généralisée (GGA) [88], qui est basée sur l'échange de corrélation. Nous commençons notre calcul par optimisation énergétique pour calculer l'énergie totale et déterminer les positions ioniques les plus stables. De plus, nous avons calculé les structures électroniques et magnétiques de DP SCUO telles que les densités d'états et les structures de bande.

1.1. Les paramètres structuraux du matériau SCUO

Le composé étudié SCUO est de structure monoclinique (Figure1.15) décrites par les paramètres a , b et c . Pour déterminer la géométrie d'équilibre de cette structure, nous avons optimisé les paramètres indépendants suivants : le volume de la maille V et les rapports b/a et c/a . Nous avons optimisé en premier lieu la valeur d'équilibre du volume de la structure idéale, V , ensuite les valeurs des rapports. Nous avons calculé les énergies totales de l'état

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

fondamental pour différents volumes de la structure double pérovskite. Ensuite, les constantes de réseau calculées sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan comme indiqué dans le Tableau 4.1.

Valeurs expérimentales	$a = 5.7916 \text{ \AA}$	$b = 5.8034 \text{ \AA}$	$c = 8.1790 \text{ \AA}$
Valeurs théoriques	$a = 5.78 \text{ \AA}$	$b = 5.81 \text{ \AA}$	$c = 8.25 \text{ \AA}$
Notre résultats	$a = 5.8345 \text{ \AA}$	$b = 5.9612 \text{ \AA}$	$c = 8.2234 \text{ \AA}$

Tableau 4.1: Les valeurs expérimentales et calculées de la constante de réseau.

L'analyse des valeurs obtenues à partir de l'approximation GGA montrent un très bon accord avec des travaux (expérimentaux et théoriques) déjà publiés dans la littérature [89], [90]. D'une part, cette concordance valide l'approche que nous avons adoptée.

1.2. Structures de bandes

Les structures de bande calculées par la théorie de la densité fonctionnelle DFT-GGA de DP SCUO sont illustrées sur la Figure 4.1 pour les orientations de spin up et down. Le niveau de Fermi fixé à 0 eV avec les lignes de tirets. Il est clair que la bande de spin majoritaire est métallique pour le spin down. Mais le spin up montre un comportement semi-conducteur avec une bande interdite proche de 0,4 eV. Ainsi, ce matériau se comporte comme un comportement demi-métallique à l'état d'équilibre.

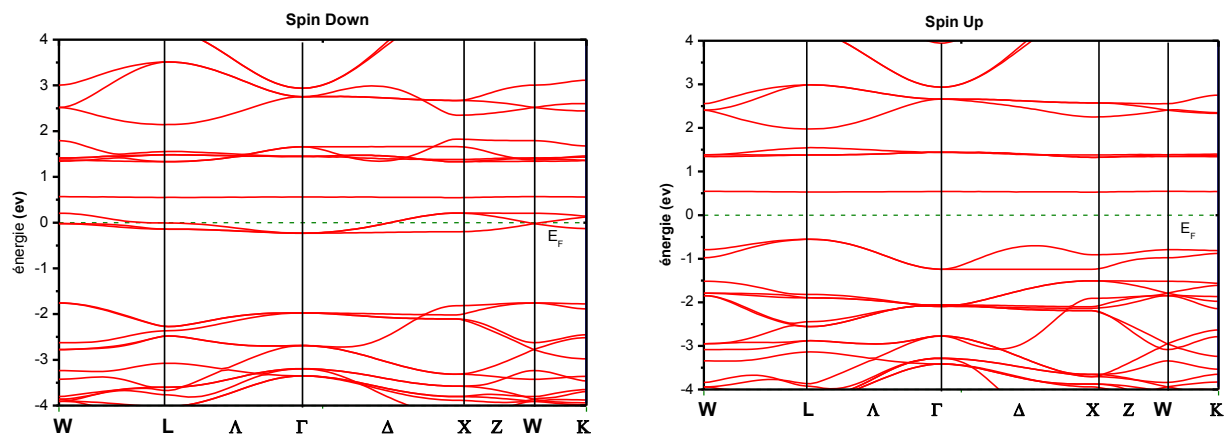


Figure 4.1: Structure de bande de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 pour les spins up et down.

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

1.3. Calcul des moments magnétique

Les moments magnétiques partiels et totaux par maille élémentaire du composé Sr_2CoUO_6 sont représentés dans le Tableau 4.2.

Atomes	le moments magnétique
Sr	$\mu_{\text{Sr}} = -0.00096$
Co	$\mu_{\text{Co}} = 2.49409$
U	$\mu_{\text{U}} = 0.13864$
O1	$\mu_{\text{O1}} = 0.04052$
O2	$\mu_{\text{O2}} = 0.04273$
O3	$\mu_{\text{O3}} = 0.04476$
Le système Sr_2CoUO_6	$\mu_{\text{Total}} = 5.92234$

Tableau 4.2: Les moments magnétiques calculés de chaque élément et moments magnétiques totaux pour le DP Sr_2CoUO_6 , avec approximations GGA.

1.4. Densités d'états totale et partielles

Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques sont caractérisés par la coexistence d'un comportement métallique dû à la polarisation au niveau de Fermi d'une direction de spin comme les métaux et de l'autre direction de spin comme les semi-conducteurs. Ainsi, leur densité électronique d'états (DOS) est complètement (100%) polarisée en spin au niveau de Fermi. Les résultats calculés des densités totales et partielles d'états (DOS) sont présentés sur la Figure 4.2. Selon ces résultats, ce matériau est un candidat prometteur pour des applications en spintronique.

Sur la Figure 4.2, la densité partielle des états de Sr_2CoUO_6 est tracée en fonction de l'énergie. Les structures dominantes aux basses énergies (lignes noires) sont principalement dues à l'énergie des électrons O 2p de -6,2 à -2,2 eV en dessous du niveau de Fermi, et à l'énergie entre 3,5 eV à 7 eV au-dessus de l'énergie de Fermi dans la majorité et la minorité. D'autre part, le Co 3d présente deux pics (e_g et t_{2g}) pour les spins up et les spins down, respectivement.

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

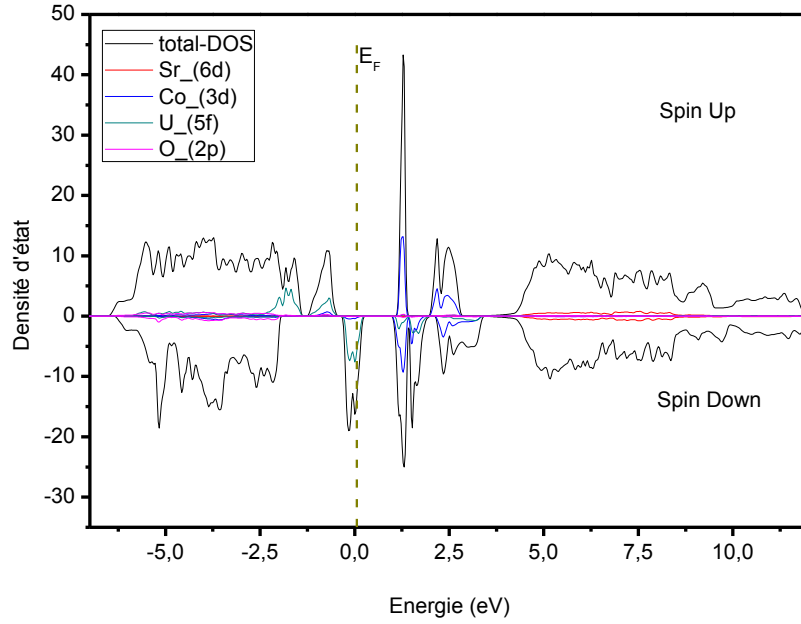


Figure 4.2: Densités totales et partielles d'états (DOS) de la double pérovskite ordonnée Sr_2CoUO_6 . Les valeurs positives et négatives du DOS représentent respectivement les spins up et down ; le niveau de Fermi est réglé à une énergie nulle et est indiqué par la ligne verticale noire en pointillés.

1.5. Calcul de couplage

On considère qu'une supercellule génère 4 atomes de Co, puis on considère deux configurations (ferromagnétique et antiferromagnétique) afin de calculer les constantes d'échange de l'hamiltonien de Heisenberg à partir de la différence des énergies entre deux configurations, en utilisant les équations suivantes :

$$E_{\text{Ferromagnétique}} = E_0 - J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - \Delta \sum_i \vec{S}_i^2 \quad (\text{Eq.4.1})$$

$$E_{\text{Antiferromagnétique}} = E_0 + J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - \Delta \sum_i \vec{S}_i^2 \quad (\text{Eq.4.2})$$

$$J = \frac{E_{\text{Ferromagnétique}} - E_{\text{Antiferromagnétique}}}{2 Z S^2} \quad (\text{Eq.4.3})$$

$$\Delta = \frac{E}{\sum_i S_i^2} \quad (\text{Eq.4.4})$$

Avec E_0 est l'énergie paramagnétique, $J = J_{\text{Co-Co}}$ est le couplage d'interaction entre les atomes de Co (les plus proches voisins) et Δ son champ cristallin. E est l'énergie

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

d'anisotropie magnétique qui est égale à la différence d'énergie entre les directions facile et difficile [91].

Les résultats obtenus permettent de calculer le couplage d'échange et l'anisotropie magnétique. Le couplage d'échange et les valeurs d'anisotropie obtenues par le calcul *ab initio* sont $J = 0,567 \text{ meV}$ et $\Delta = 0,559 \text{ meV}$. Ensuite, ils sont utilisés dans la simulation de Monte Carlo.

2. Résultats de la simulation Monte Carlo

2.1. Formalisme

Dans cette partie, nous utilisons la méthode numérique de simulation de Monte Carlo (MCS) en combinaison avec l'algorithme de Metropolis [91]–[93], pour étudier les propriétés magnétiques, telles que l'aimantation totale et partielle, la susceptibilité de ce composé.

L'hamiltonien de ce système est souvent appelé modèle de Heisenberg, ce modèle est l'un des modèles de spin continu. On peut considérer que les spins sont des vecteurs unitaires à trois dimensions (x, y et z). Le système hamiltonien pour la double pérovskite Sr_2CoUO_6 est donné par l'équation suivante :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \Delta \sum_i (\vec{S}_i)^2 \quad (\text{Eq.4.5})$$

Où J est l'interaction constante d'échange entre les spins i et j . $\langle i, j \rangle$ représente les plus proches voisins. Les spins S qui peuvent prendre quatre valeurs $S = \pm 3/2$ et $\pm 1/2$ et Δ est le champ cristallin.

Nous utilisons la simulation de Monte Carlo pour simuler l'hamiltonien décrit par l'équation (Eq.4.5) avec les conditions aux limites périodiques dans les directions x, y et z. Nous prenons une configuration initiale avec l'état de spin $3/2$. Les configurations ont été générées en traversant séquentiellement le réseau contenant le nombre total de sites L^3 et en effectuant des tentatives de retournement à un seul spin. Les flips sont acceptés ou rejetés, à partir de conditions initiales différentes. Nos données ont été générées avec 5.104 étapes de Monte Carlo (MCS) pour obtenir chaque point de données dans le système avec

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

$L = 20$, après avoir écarté le premier 2,104 par tour. Nous définissons $\beta = 1 / K_B T$ et K_B la constante de Boltzmann. Les propriétés magnétiques (aimantation et susceptibilité) ont été calculées en fonction de la température avec les valeurs des paramètres J et Δ obtenues par calcul ab initio.

L'aimantation totale et partielle m_{Total} , m_u respectivement, et la susceptibilité totale χ_{Total} sont déterminées par les équations (Eq.4.6 ; Eq.4.8) où $u = x, y, z$ [94].

$$m_u = \frac{1}{N} \langle \sum_i S_i^u \rangle \quad (Eq.4.6)$$

$$m_{Total} = \frac{1}{N} |\sum_i \vec{S}_i| \quad (Eq.4.7)$$

$$\chi_{Total} = \frac{N}{K_B T} (\langle m_{Total}^2 \rangle - \langle m_{Total} \rangle^2) \quad (Eq.4.8)$$

Nous utilisons l'algorithme Metropolis pour calculer le cumulant Binder pour différentes tailles afin d'obtenir une bonne estimation de la température critique. Le cumulant Binder Il a défini par l'équation suivante (Eq.4.9).

$$f = 1 - \left(\frac{\langle m_{Total}^4 \rangle}{3 \langle m_{Total}^2 \rangle^2} \right) \quad (Eq.4.9)$$

2.2. Étude de l'aimantation et de la susceptibilité totale

Sur la Figure 4.3(a), nous représentons l'aimantation totale m_{Total} en fonction de la température pour la constante de couplage $J = 0,567$ meV et le champ cristallin $\Delta = 0,559$ meV. Et la susceptibilité associée est tracée sur la Figure 4.3(b) en respectant les paramètres précédents. Nous remarquons que l'aimantation totale commence à partir des valeurs de saturation à $T = 0$ K et diminue de façon continue avec l'augmentation de la température pour disparaître à la température critique. Cela indique qu'il s'agit d'une transition de second ordre. La susceptibilité un pic (maximum) à la température critique.

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

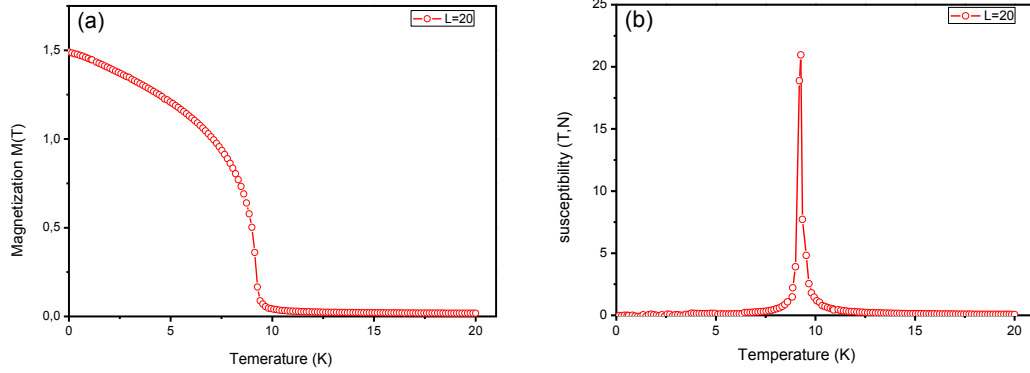


Figure 4.3: a) L'aimantation et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour $L = 20$.

2.3. Les composantes de l'aimantation totale

Pour avoir une idée claire sur l'état magnétique de la structure SCUO, nous traçons sur la Figure 4.4 les comportements des aimantations partielles en fonction de la température, pour une taille de réseau $L = 4$. On observe que les composantes de l'aimantation convergent vers la température critique pour le couplage d'échange et la valeur de champ cristallin obtenues par le calcul ab initio. La composante le long de l'axe x (m_x) est la composante dominante. La Figure 4.5 (a) et (b) montre les composantes d'aimantation des directions y et z respectivement en fonction de la température pour différentes tailles du système $L=4$ à $L=20$ pour $J = 0,567$ meV et $\Delta = 0,559$ meV.

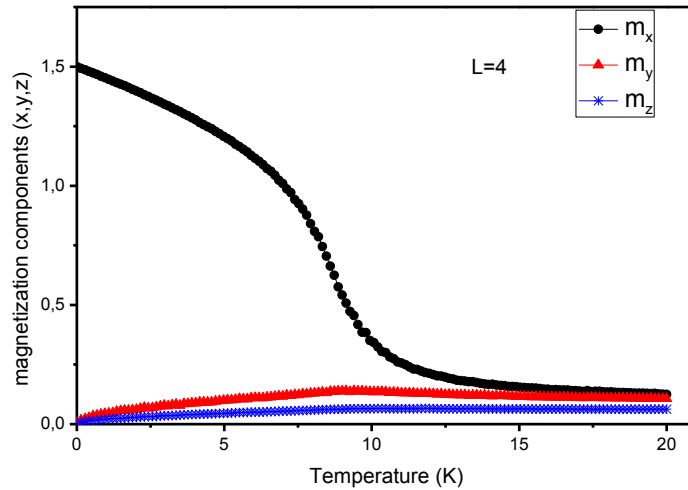


Figure 4.4: Composantes de l'aimantation totale en fonction de la température pour un système $L = 4$ pour $J = 0,567$ meV et $\Delta = 0,559$ meV.

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

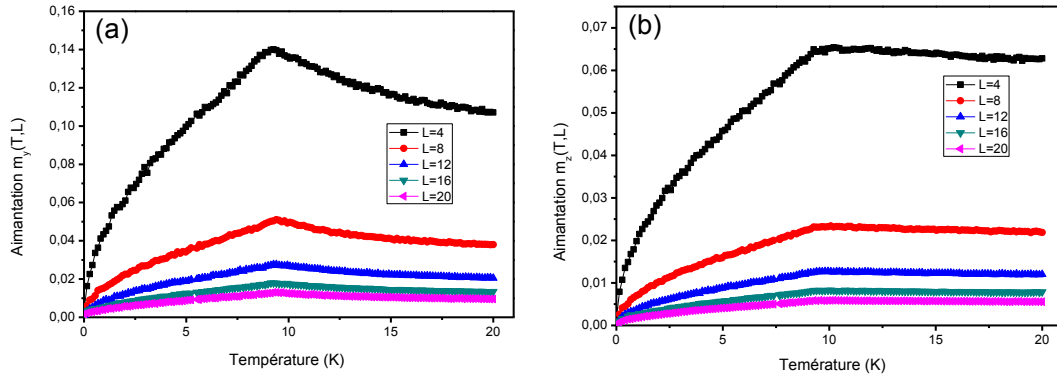


Figure 4.5: Composantes de l'aimantation (a) direction y , (b) direction z en fonction de la température pour différentes tailles du système pour $J = 0,567 \text{ meV}$ et $\Delta = 0,559 \text{ meV}$.

2.4. L'analyse en taille finie

Dans cette partie, nous déterminons les différentes propriétés de la structure DP SCUO pour des températures non nulles par la méthode Monte Carlo. Dans un premier temps, nous présentons respectivement sur la Figure 4.6 (a) et la Figure 4.6 (b) les comportements de l'aimantation et de la susceptibilité totales de la structure SCUO, pour différentes valeurs de taille allant de $L = 4$ à $L = 20$. Cette dernière figure montre que l'augmentation d'amplitude de la susceptibilité conduit à l'augmentation de la taille du système. Un tel résultat est confirmé par le comportement de la susceptibilité en fonction de la taille (Figure 4.6(b)).

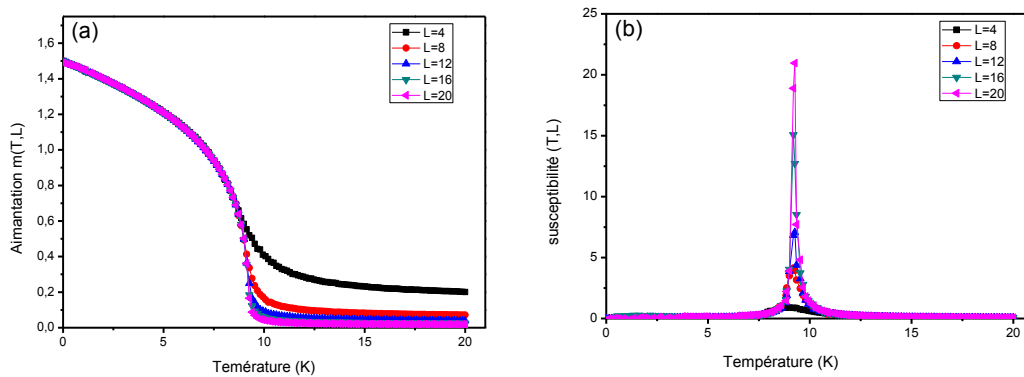


Figure 4.6: L'aimantation et (b) la susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles de système allant de $L = 4$ à $L = 20$.

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

2.5. La température de transition

Sur la Figure 4.7, nous traçons le binder cumulant $f(T, L)$ en fonction de la température pour différentes tailles $L = 4$ à $L = 20$ pour $J = 0,567 \text{ meV}$ et $\Delta = 0,559 \text{ meV}$. La température critique T_c est le point d'intersection des droites, qui est presque le même que celui estimé à partir du pic de susceptibilité. A T_c le système passe des phases ordonnées à la phase paramagnétique, le SCUO présente une seconde transition de phase à une température critique $T_c = 9,20 \pm 0,01 \text{ K}$ en bon accord avec la valeur expérimentale [95].

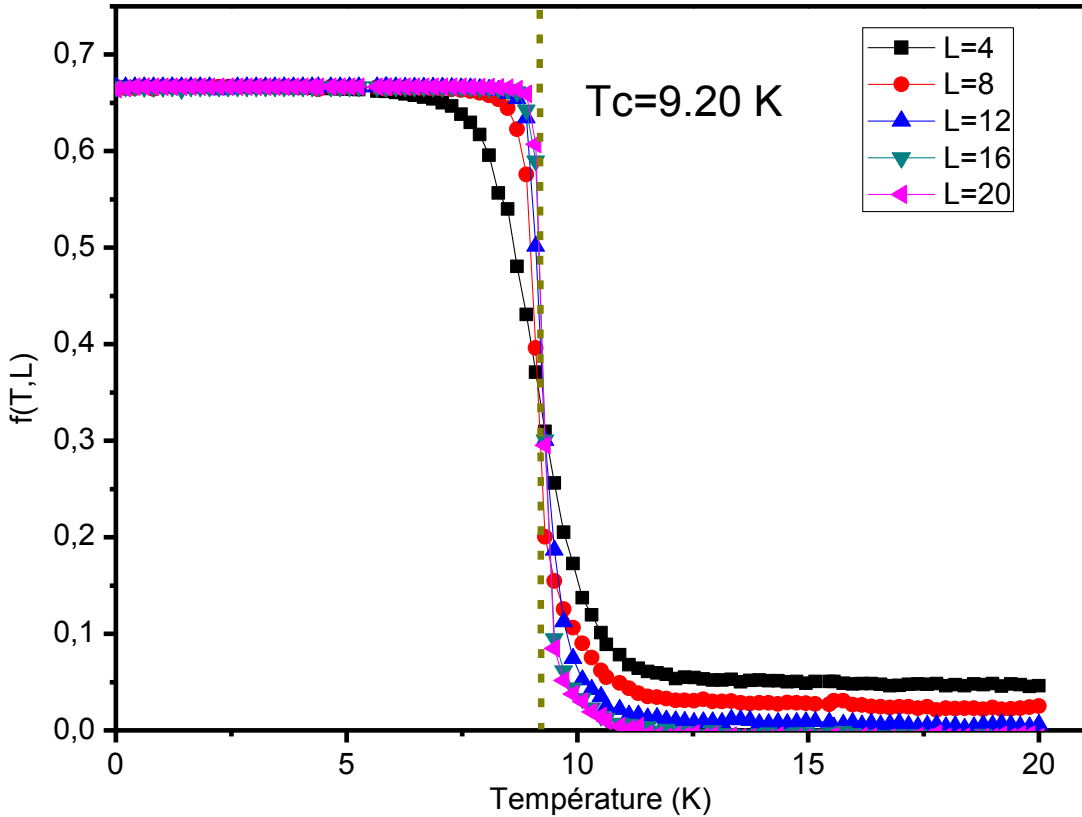


Figure 4.7: Variation du binder cumulant en fonction de la température pour différentes valeurs de taille allant de $L = 4$ à $L = 20$ pour $J = 0,567 \text{ meV}$ et $\Delta = 0,559 \text{ meV}$.

Conclusion

Ce chapitre a été réservé à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques du modèle de Heisenberg appliqué pour le réseau monoclinique de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 . Seuls les atomes Co sont magnétiques de spin $S=3/2$. Nous calculons les

Chapitre 4 : Les propriétés électroniques et magnétiques de la double pérovskite Sr_2CoUO_6 : modèle de Heisenberg

paramètres de réseau de cette monoclinique ont été optimisés par minimisation de l'énergie pour chaque configuration en utilisant l'état d'équation de Murnaghan. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs expérimentales qui a été présentée dans la littérature. Nous avons également calculé la densité des états totale et partielles et des structures de bande, introduisant la polarisation de spin, nous montrons qu'il a un comportement isolant pour le canal de spin down et semi-conducteur pour l'autre, donc, ce matériau a un comportement demi-métallique à l'état d'équilibre. Les interactions d'échange magnétique entre les différents sites Co ont été obtenues ($J = 0,567 \text{ meV}$ et $\Delta = 0,559 \text{ meV}$). D'autre part, nous avons effectué des simulations de Monte Carlo pour étudier l'aimantation et la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour différentes tailles de réseau en utilisant les valeurs obtenues des interactions d'échange magnétique et du champ cristallin pour déterminer la température critique.

Conclusion générale

De nos jours, les matériaux magnétiques sont devenus indispensables dans notre vie quotidienne en raison de leur capacité à guider le flux magnétique et à mémoriser l'information. Pour les optimiser et les fabriquer, il est nécessaire de comprendre leur structure et leur comportement. Intéressés par ce domaine de recherche pertinent, nous avons consacré ce mémoire de thèse à l'étude des propriétés magnétiques et électroniques des doubles pérovskites par les méthodes numériques et analytiques. Pour ce fait, nous avons présenté les approximations de la physique statistique telles que : Le calcul ab-initio, la méthode Monte Carlo et l'approximation du champ moyen. Ces méthodes sont cruciales dans la détermination des propriétés critiques des systèmes considérés.

Dans ce manuscrit, qui comporte quatre chapitres en plus d'une introduction générale, nous avons consacré tout deux chapitres à nos travaux de recherche et nos récents résultats obtenus dans le domaine. Plus précisément, ce volet présente nos études par le calcul ab-initio, la méthode Monte Carlo et la théorie du champ moyen des différentes propriétés électroniques et magnétiques des nouveaux matériaux vu leur intérêt et leur importance dans le domaine de la matière condensée. Cette conclusion générale présente un bilan condensé des idées clés développées dans ce manuscrit.

Récemment, les chercheurs de la matière condensée se sont intéressés aux matériaux pérovskites et doubles pérovskites en raison de leur propriétés physiques fascinantes. Dans ce cadre, nous avons contribué avec une étude des propriétés électroniques et magnétiques des doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$ et Sr_2CoUO_6 . Nous avons utilisé les méthodes précédemment, qui sont considérés comme des outils cruciaux dans l'approche des phénomènes électroniques, magnétiques et critiques. Ces méthodes permettent d'examiner de manière simple et rigoureuse les propriétés électroniques et magnétiques du système.

Dans notre travail on a étudié les différentes propriétés physiques de ces composées. Nous avons étudié les propriétés structurales en calculant le paramètre du réseau. Ensuite, nous nous sommes attaqués aux propriétés électroniques en traçant le schéma structure de bande et les densités d'états totale et partielles. Nous étudions également les propriétés magnétiques telles que le comportement de l'aimantation et la susceptibilité magnétique en fonctions de la température.

Conclusion générale

Nous envisageons dans l'avenir :

- Compléter la présente étude par la détermination d'autres paramètres qui peuvent influencer l'état ferromagnétique et la température critique,
- Étudier d'autres matériaux magnétiques,
- Proposer des nouveaux modèles magnétiques,
- Utiliser d'autres algorithmes et méthodes pour déterminer les propriétés magnétiques de double pérovskite.

LA LISTE DES PUBLICATIONS

- 1- **A. Nid-bahami**, A. El Kenz, A. Benyoussef, L. Bahmad, M. Hamedoun, et H. El Moussaoui, « Magnetic properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{RuHoO}_6$: Monte Carlo Simulation », J. Magn. Magn. Mater., vol. 417, p. 258-266, nov. 2016.
- 2- **A. Nid-bahami**, S. Sidi Ahmed, M. Ait-Tamerd, H. Zaari, A. El Kenz, A. Benyoussef « Electronic and magnetic properties of double perovskite Sr_2CoUO_6 : Heisenberg model », Physica A (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2017.08.027>.
- 3- Sidi Ahmed, A.G. El Hachimi, **A. Nid-bahami**¹, L. Bahmad, A. Benyoussef, A. El Kenz « Kinetic Phase Transition in the Semi-infinite Spin-1 Ising Model Under a Periodically Oscillating Magnetic Field », J Supercond Nov Magn (2017), [DOI 10.1007/s10948-017-4228-9](https://doi.org/10.1007/s10948-017-4228-9).
- 4- K. El kamouny, H. Mahmoudi, B. Lakssir, **A. Nid-bahami**, H. El Moussaoui, A. Benyoussef, M. Hamedoun. « Thermoelectric cooling micro-inverter for PV application », Solar Energy Materials and Solar Cells (2017), [DOI 10.1016/j.solmat.2017.06.061](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.061)
- 5- Amine Slassi, M. Hammi, Z. Oumekloul, **A. Nid-bahami**¹, Mestapha Arejda, Younes Ziat, O. El Rhazouani « Effect of halogens doping on transparent conducting properties of SnO_2 rutile: an ab initio investigation » Optical and Quantum Electronics (2018), [DOI 10.1007/s11082-017-1262-6](https://doi.org/10.1007/s11082-017-1262-6)
- 6- **A. Nid-bahami**, M. Ait-Tamerd, A. El Kenz and A. Benyoussef «Monte Carlo Study of Mixed Spin-5/2 and Spin-3/2 Heisenberg Model». (Submitted, 2021)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass, et W. A. Schulze, « Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : structure and space group », *Acta Crystallogr. C*, vol. 43, n° 9, p. 1668-1674, sept. 1987, doi: 10.1107/S0108270187090620.
- [2] C. J. Ball, B. D. Begg, D. J. Cookson, G. J. Thorogood, et E. R. Vance, « Structures in the System $\text{CaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ », *J. Solid State Chem.*, vol. 139, n° 2, p. 238-247, sept. 1998, doi: 10.1006/jssc.1998.7836.
- [3] H.-U. Schuster, « *Space groups for solid state scientists* by G. Burns and A. M. Glazer », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 12, n° 4, p. 428-428, août 1979, doi: 10.1107/S0021889879012942.
- [4] Robert S. Roth, « CLASSIFICATION OF PEROVSKITE AND OTHER ABO_3 -TYPE COMPOUNDS », *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, p. 2736, févr. 1957.
- [5] A. F. Wels, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford. 1962.
- [6] R. Ward, *Mixed Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford. 1966.
- [7] J. Lelievre, « Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{B},\text{B}')\text{O}_3$ », p. 213.
- [8] T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B. C. Hauback, et S. Orimo, « Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 23592, juill. 2016, doi: 10.1038/srep23592.
- [9] W. Nolting et A. Ramakanth, « Atomic Magnetism », in *Quantum Theory of Magnetism*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 25-84.
- [10] S. Guerin, « Identification de sources magnétiques: robustesse et optimisation des mesures. Application à la reconstruction de l'aimantation des navires », p. 135.
- [11] Z. Sanae, « Contributions to the Monte Carlo study of the magnetic properties of nanomaterials such as graphyne and graphone », *ArXiv160306766 Cond-Mat*, mars 2016, Consulté le: déc. 10, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://arxiv.org/abs/1603.06766>.
- [12] J. B. Goodenough et A. L. Loeb, « Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinels », *Phys. Rev.*, vol. 98, n° 2, p. 391-408, avr. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.98.391.
- [13] T. Moriya, « Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism », *Phys. Rev.*, vol. 120, n° 1, p. 91-98, oct. 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.91.
- [14] Y. Yafet, « Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida range function of a one-dimensional free-electron gas », *Phys. Rev. B*, vol. 36, n° 7, p. 3948-3949, sept. 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.36.3948.
- [15] K. Sato et H. Katayama-Yoshida, « Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 10, n° 1-3, p. 251-255, 2001.

- [16] R. Thompson, *Environmental Magnetism*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] E. Poquet, N. Lumbroso, Mm. J. Hoarau, A. Marchand, A. Pacault, et D. E. Soule, « Étude du diamagnétisme de monocristaux de graphite », *J. Chim. Phys.*, vol. 57, p. 866-872, 1960, doi: 10.1051/jcp/1960570866.
- [18] J. M. D. Coey et J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [19] P. Weiss, « L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique », *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 6, n° 1, p. 661-690, 1907, doi: 10.1051/jphys:019070060066100.
- [20] F. Issaoui, « Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (AúBO_x) et monocristaux (RMX₂) », p. 181.
- [21] K. E. Geckeler et H. Nishide, Éd., *Advanced nanomaterials*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [22] M. Arejda, « Theoretical study of the magnetic properties and the magnetocaloric effect of materials: Spintronics materials (Dendrimer models) and magnetic refrigeration materials (MnAs/MnBi) ». sept. 2017.
- [23] J. J. Quinn et K.-S. Yi, *Solid State Physics: Principles and Modern Applications*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [24] J. B. Goodenough, « Localized versus Collective d Electrons and Néel Temperatures in Perovskite and Perovskite-Related Structures », *Phys. Rev.*, vol. 164, n° 2, p. 785-789, déc. 1967, doi: 10.1103/PhysRev.164.785.
- [25] M. A. Mitchell et J. F. Goff, « Electrical Resistivity and the Depression of the Néel Temperature in Cr-Mo and Cr-Fe », *Phys. Rev. B*, vol. 5, n° 3, p. 1163-1170, févr. 1972, doi: 10.1103/PhysRevB.5.1163.
- [26] J. Bigot, W. Hubner, T. Rasing et R. Chantrell, « Ultrafast Magnetism I », Springer, 2015.
- [27] Mingzhong Wu, Axel Hoffmann « Recent Advances in Magnetic Insulators - From Spintronics to Microwave Applications », *solid state physics*, Volume 64, Pages 1-392 (2013)
- [28] M. Setvin *et al.*, « Polarity compensation mechanisms on the perovskite surface KTaO₃ (001) », *Science*, vol. 359, n° 6375, p. 572-575, févr. 2018, doi: 10.1126/science.aar2287.
- [29] D. Gubbins et E. H. Bervera, « Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism », Springer, 2007.
- [30] H.E. Landsberg, « Advances in geophysics », Academic Press, 1965.
- [31] D. Gubbins et E. Herrero-Bervera, Éd., *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*. Springer Netherlands, 2007.
- [32] S. C. Cohen, « Numerical Models of Crustal Deformation in Seismic Zones », in *Advances in Geophysics*, vol. 41, Elsevier, 1999, p. 133-231.
- [33] J. M. Winter, « Généralités sur la notion de champ cristallin », *J. Phys.*, vol. 26, n° 1, p. 41-43, 1965, doi: 10.1051/jphys:0196500260104100.

- [34] J. H. Van Vleck, « Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group », *Phys. Rev.*, vol. 41, n° 2, p. 208-215, juill. 1932, doi: 10.1103/PhysRev.41.208.
- [35] G. Hilscher et H. Michor, « Magnetic Interactions », in *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier, 2005, p. 197-204.
- [36] M. Schott, « Propriétés magnétiques du système Pt/Co/AlOx et ses variations sous champ électrique », 2017.
- [37] N. Nahouli, « Étude et réalisation d'un hystérésis-graphe d'un système de mesure du cycle d'hystérésis », p. 96.
- [38] A. T. Bui, « Caractérisation et modélisation du comportement des matériaux magnétiques doux sous contrainte thermique », p. 127.
- [39] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices ». *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- [40] L. T. Corredor, D. A. Landínez Téllez, D. Martínez Buitrago, J. Albino Aguiar, et J. Roa-Rojas, « Magnetic properties and structural characterization of Sr₂RuHoO₆ complex perovskite », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, n° 16, p. 3085-3088, août 2012, doi: 10.1016/j.physb.2011.12.031.
- [41] Y. Hinatsu et Y. Doi, « Magnetic susceptibility and specific heat of uranium double perovskite oxides Ba₂MUO₆ (M=Co, Ni) », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, n° 7, p. 2079-2085, juill. 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.03.037.
- [42] R. Pinacca et al, « Crystal and magnetic structure of the double perovskite Sr₂CoUO₆ : a neutron diffraction study », *Dalton Trans*, p. 447-451, 2005.
- [43] R. M. Pinacca, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, R. E. Carbonio, M. J. M. Lope, et J. A. Alonso, « Structural evolution of the double perovskites Sr₂B'UO₆ (B'=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) upon reduction: Magnetic behavior of the uranium cations », *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, n° 11, p. 1755-1760, nov. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.08.008.
- [44] M. Arejda, L. Bahmad, A. Abbassi, et A. Benyoussef, « Magnetic properties of the double perovskite Ba₂NiUO₆ », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 437, p. 375-381, nov. 2015, doi: 10.1016/j.physa.2015.05.108.
- [45] S. Mamoun, « Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique », p. 154.
- [46] E. Schrödinger, « Quantisierung als eigenwertproblem », *Ann. Phys.*, vol. 385, n° 13, p. 437-490, 1926.
- [47] L. Dontot, « Propriétés structurales et spectroscopiques des agrégats d'hydrocarbures aromatiques polycycliques », p. 166.
- [48] A. Martinez, « Résonances dans l'approximation de Born-Oppenheimer I », *J. Differ. Equ.*, vol. 91, n° 2, p. 204-234, juin 1991, doi: 10.1016/0022-0396(91)90139-Z.

- [49] D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 24, n° 1, p. 89-110, janv. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [50] J. P. Perdew et A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 10, p. 5048-5079, mai 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [51] R. G. Parr, « Density functional theory of atoms and molecules », in *Horizons of quantum chemistry*, Springer, 1980, p. 5-15.
- [52] N. Onofrio, « Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre », p. 297.
- [53] S. Lardjane, « Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt », PhD Thesis, Belfort-Montbéliard, 2013.
- [54] K. Schwarz et P. Blaha, « Solid state calculations using WIEN2k », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 28, n° 2, p. 259-273, 2003.
- [55] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey, « Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, n° 2, p. 399-415, 1990.
- [56] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 8, p. 3060-3083, oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060.
- [57] D. J. Singh et L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [58] D. R. Hamann, « Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, n° 10, p. 662, 1979.
- [59] M. Newman et G. Barkema, *Monte carlo methods in statistical physics chapter 1-4*, vol. 24. Oxford University Press: New York, USA, 1999.
- [60] Binder Kurt, Heermann Dieter, « Monte Carlo Simulation in Statistical Physics », Springer 2009, doi:10.1007/978-3-642-03163-2
- [61] G. Fishman, *Monte Carlo: concepts, algorithms, and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [62] Burghaus, Uwe, Stephan, J, Vattuone, L, Rogowska, J M, « A Practical Guide to Kinetic Monte Carlo Simulations And Classical Molecular Dynamics Simulations », 2006. Nova Science Publishers.
- [63] A. P. J. Jansen, « An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface reactions, Springer, 2012 ».
- [64] Callen, H B. « A NOTE ON GREEN FUNCTIONS AND THE ISING MODEL ». *Phys. Lett.* V4, doi:10.1016/0031-9163(63)90344-5 (1963).
- [65] R. J. Baxter, « Exactly Solved Models in Statistical Mechanics », in *Integrable Systems in Statistical Mechanics*, vol. 1, WORLD SCIENTIFIC, 1985, p. 5-63.

- [66] Kenneth G. Wilson «Renormalization Group and Critical Phenomena. II. Phase-Space Cell Analysis of Critical Behavior», *Phys. Rev. B* 4, 3184 (1971).
- [67] D. P. Landau et K. Binder, « A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Third Edition », p. 489.
- [68] Louis Laurencelle « Hasard, nombres aléatoires et méthode Monte Carlo », JSTOR, p276 doi : [org/10.2307/j.ctv18ph276](https://doi.org/10.2307/j.ctv18ph276) (2001).
- [69] C. Gaetan et X. Guyon, *Modélisation et statistique spatiales*, 2008e édition. Berlin: Springer, 2008.
- [70] B. A. Berg et A. Billoire, « Markov Chain Monte Carlo Simulations », in *Wiley Encyclopedia of Computer Science and Engineering*, B. W. Wah, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. ecse696.
- [71] S. Goel et M. J. Salganik, « Respondent-driven sampling as Markov chain Monte Carlo: RDS AS MCMC », *Stat. Med.*, vol. 28, n° 17, p. 2202-2229, juill. 2009, doi: 10.1002/sim.3613.
- [72] R. S. Ellis, P. T. Otto, et H. Touchette, « Analysis of phase transitions in the mean-field Blume–Emery–Griffiths model », *Ann. Appl. Probab.*, vol. 15, n° 3, p. 2203-2254, août 2005, doi: 10.1214/105051605000000421.
- [73] M. Blume, V. J. Emery, et R. B. Griffiths, « Ising Model for the λ Transition and Phase Separation in $\text{He}^3\text{-He}^4$ Mixtures », *Phys. Rev. A*, vol. 4, n° 3, p. 1071-1077, sept. 1971, doi: 10.1103/PhysRevA.4.1071.
- [74] W. C. Chung, « Application of the Blume-Emery-Griffiths Model to Cold-Atom Mixtures » p. 4, May 18, 2015 .
- [75] S. Krinsky et D. Furman, « Exact renormalization group exhibiting tricritical fixed point for a spin-one Ising model in one dimension », *Phys. Rev. B*, vol. 11, n° 7, p. 2602-2611, avr. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.11.2602.
- [76] B. A. Berg, « Introduction to Markov chain Monte Carlo simulations and their statistical analysis », *Markov Chain Monte Carlo Lect Notes Ser Inst Math Sci Natl Univ Singap*, vol. 7, p. 1-52, 2005.
- [77] I. Dimov et World Scientific (Firm), *Monte Carlo methods for applied scientists*. Singapore; Hackensack, N.J.: World Scientific Publishing, 2008.
- [78] K. Binder et D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [79] V. I. Manousiouthakis et M. W. Deem, « Strict detailed balance is unnecessary in Monte Carlo simulation », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, n° 6, p. 2753-2756, févr. 1999, doi: 10.1063/1.477973.
- [80] H. Hansen, « Méthodes non-perturbatives en théorie quantique des champs. Au-delà du champ moyen, l'approximation de la phase aléatoire. », p. 165.
- [81] D. Santos-Cottin, « Propriétés électroniques et de transport du semi-métal corrélé quasi-2D BaNiS_2 », p. 159.

- [82] T. Hauet, « Décalage d'échange et magnétorésistances dans des bicouches à base de ferrimagnétiques amorphes couplés par échange », p. 261.
- [83] K. Binder et D. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, 5^e éd. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [84] S. Sidi Ahmed, G. D. Ngantso, M. Boujnah, A. Benyoussef, et A. El Kenz, « Ab initio and Monte Carlo studies of phase transitions and magnetic properties of YCrO₃: Heisenberg model », *Phys. Lett. A*, vol. 383, n° 2-3, p. 121-126, janv. 2019, doi: 10.1016/j.physleta.2018.10.038.
- [85] L. P. Kadanoff, *Statistical physics: statics, dynamics and renormalization*. World Scientific Publishing Company, 2000.
- [86] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [87] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [88] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, déc. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [89] A. F. L. Moreira *et al.*, « Raman and infrared spectroscopy of Sr₂B'UO₆ (B'=Ni; Co) double perovskites », *Vib. Spectrosc.*, vol. 54, n° 2, p. 142-147, nov. 2010, doi: 10.1016/j.vibspec.2010.08.008.
- [90] M. C. Viola *et al.*, « Structure and Magnetic Properties of Sr₂CoWO₆: An Ordered Double Perovskite Containing Co²⁺ (HS) with Unquenched Orbital Magnetic Moment », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 8, p. 1655-1663, avr. 2003, doi: 10.1021/cm0208455.
- [91] S. Naji, A. Benyoussef, A. El Kenz, H. Ez-Zahraoui, et M. Loulidi, « Monte Carlo study of phase transitions and magnetic properties of LaMnO₃: Heisenberg model », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 391, n° 15, p. 3885-3894, août 2012, doi: 10.1016/j.physa.2012.03.003.
- [92] O. El Rhazouani et A. Benyoussef, « Investigation by Monte Carlo simulation of substitution doping in the Double Perovskite Sr₂CrRe_{1-x}W_xO₆ », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 446, p. 166-169, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.09.015.
- [93] L. Bahmad, R. Masrour, et A. Benyoussef, « Nanographene Magnetic Properties: A Monte Carlo Study », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 25, n° 6, p. 2015-2018, août 2012, doi: 10.1007/s10948-012-1552-y.
- [94] A. Nid-bahami, A. El Kenz, A. Benyoussef, L. Bahmad, M. Hamedoun, et H. El Moussaoui, « Magnetic properties of double perovskite Sr₂RuHoO₆: Monte Carlo Simulation », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 417, p. 258-266, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.05.055.
- [95] Y. Hinatsu et Y. Doi, « Magnetic susceptibility and specific heat of uranium double perovskite oxides Ba₂MUO₆ (M=Co, Ni) », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, n° 7, p. 2079-2085, juill. 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.03.037.