



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des sciences Dhar El Mehraz

THÈSE

pour obtenir le grade de **Docteur**

Discipline : **Physique**

Laboratoire physique du solide

Présentée et soutenue publiquement le UNE DATE

par **AZOUAOU ABDELOUAHID**

**Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et
magnétiques des composés à bases de métaux de transition.**

Directeurs de Thèse :

Pr. N. BENZAKOUR et Pr. A. HOURMATALLAH

Devant la commission d'examen formée de :

Pr. A. REZZOUK	<i>Faculté des sciences Dhar El Mehraz</i>	président
Pr. N. BENZAKOUR	<i>Faculté des sciences Dhar El Mehraz</i>	Directeur
Pr. A. HOURMATALLAH	<i>École normale supérieure de Fes</i>	Co-Directeur
Pr. K. BOUSLYKHANE	<i>Faculté des sciences Dhar El Mehraz</i>	Rapporteur
Pr. M. KEROUAD	<i>Université Moulay Ismail Meknes</i>	Rapporteur
Pr. A. CHAHBOUN	<i>FST Tanger</i>	Examineur
Pr. M. HAMEDOUN	<i>MAScIR Rabat</i>	Invité

Année universitaire 2020-2021

Remerciements

Le présent travail de recherche a été effectué au sein de Laboratoire de physique de solide (L.P.S) faculté des sciences dhar el mehraz fes, sous la direction de Monsieur **Najib Benzakour** Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Dhar et le co-directeur de Monsieur **Ahmed Hourmatallah** Professeur de l'Enseignement Supérieur à École normal supérieur de fes.

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements aux Professeurs **Ahmed Hourmatallah**, **Najib Benzakour** et **Khalid Bouslykhane** pour ses qualités scientifiques et humanitaires. Ils ont toujours eu le temps de répondre à mes questions et m'ont fourni patiemment la bonne vision, les encouragements et les conseils précieux qui ont éclairci mon chemin et m'ont donné la volonté de suivre, procuré et permis d'entamer et de poursuivre ma recherche scientifique avec amour et puissance.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à Monsieur **Abdellah Rezzouk**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Dhar el mehraz, qui m'a fait l'honneur d'être le président de mon Jury de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur **Adil Chahboun**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Techniques de Tanger, pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Veuillez recevoir, Monsieur, l'expression de mon respect et de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur **Mohamed Kerouad**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Meknes, pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Veuillez recevoir, Monsieur, l'expression de mon respect et de ma profonde gratitude.

Un grand merci à Monsieur **Mohamed Hamedoun**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à MAScIR, pour avoir accepté d'être membre de mon Jury de thèse et mon encadrant en DESA. Veuillez agréer, Monsieur, l'assurance de mon profond respect.

Finalement,mes remerciements les plus profonds vont à mon epouse **Zohra** pour ses conseils, et ses encouragements.

À la mémoire de mon père Mohamed Belayachi et ma sœur Latifa

Puisse Dieu les accueillir dans son infinie Miséricorde

À ma très chère mère Khadouj

À ma très chère sœur Habiba

À mes très chers frères

À ma chère épouse Zohra

À mes beaux enfants, Mouad et Khadija

À Rachid Haloui

À tous ceux qui m'ont aidée

À tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin

À tous ceux qui m'ont faits confiance

À tous ceux qui ont supporté mes questions incessantes

Je vous dédie ce Manuscrit avec toute la grâce du monde

Table des matières

Introduction générale	1
1 Etude bibliographique	5
1.1 Magnétisme des matériaux	5
1.1.1 Le diamagnétisme	6
1.1.2 Le paramagnétisme	6
1.1.3 Le ferromagnétisme	7
1.1.4 Le anitferromagnétisme	8
1.1.5 Le ferrimagnétisme	9
1.2 Spintronique	10
1.2.1 Diffusion dépendant du spin	11
1.2.2 Magnétorésistance géante (GMR)	11
1.2.3 Magnétorésistance tunnel (TMR)	12
1.3 Ferrite spinelle	14
1.3.1 Introduction	14
1.3.2 Les Ferrites de spinelles normales	15
1.3.3 Les Ferrites de spinelles mixtes	16
1.3.4 Les Ferrites de spinelles inverses	16
1.4 Propriétés magnétiques des ferrites spinelle.	16
1.4.1 Échange direct	16
1.4.2 Super-échange	18
1.4.3 DFT et l'intégrale d'échange	19
1.4.4 Transition de phase	19
1.5 Développement en séries à haute température	20
1.5.1 Introduction	20
1.5.2 Fonction de corrélation	21
1.5.3 Méthode de développement en séries à haute température	22
1.5.4 Calcul classique	24
1.5.5 Méthode des approximants de Padé	25
1.5.6 Conclusion	26

2	La théorie de la fonctionnelle de la densité	27
2.1	Introduction	27
2.2	Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	27
2.3	Problème à N corps	28
2.4	Approximation de Born-Oppenheimer	29
2.5	L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	30
2.6	Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)	31
2.6.1	Introduction	31
2.6.2	La densité électronique	32
2.6.3	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
2.6.4	Approche de Khon et Sham	33
2.6.5	Approximation de la densité locale (LDA)	34
2.6.6	Approximation de gradient généralisé (GGA)	35
2.6.7	La polarisation en spin	36
2.6.8	Pseudopotentiels	36
2.7	Code de calcul : Quantum ESPRESSO	37
2.7.1	PWscf	38
2.8	Conclusion	41
3	Méthode de Simulation Monte Carlo et modèles de spin	43
3.1	Introduction	43
3.2	Modèles de spin	44
3.2.1	Modèle d'Ising	44
3.3	Simulation de Monte Carlo :	46
3.3.1	Définition et intérêt	47
3.4	Concept de simulation de Monte Carlo	49
3.5	Algorithme de Metropolis	53
3.5.1	Équilibre et mesures	57
3.5.2	Procédure de Calcul	57
3.6	Approximation de champ moyen	58
3.7	Conclusion	60
4	Les ferrites spinelles $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ avec A=Cd ou Zn et B=Co ou Ni	63
4.1	Introduction	63
4.2	Détails de calcul	64
4.3	Etude théorique	66
4.3.1	Études magnétiques	66

4.3.2	Calcul de la température critique de $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ avec A=Cd ou Zn et B=Co ou Ni	68
4.3.3	Développement en séries à haute température	69
4.4	Résultats et Discussion	70
4.4.1	Le ferrite spinelle $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	70
4.4.2	Le ferrite spinelle $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	75
4.4.3	Le ferrite spinelle $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$	78
4.4.4	Développement en série à haute temperature et la temperature de Curie	84
4.5	Conclusion	86
5	Propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des antipérovskites TM_4N (TM=Mn, Cr, Co)	87
5.1	Introduction	87
5.2	Détails de calcul	88
5.3	Modèle et simulation de Monte Carlo	90
5.4	Propriétés d'élasticités et thermodynamiques	91
5.5	Antiperovskite Mn_4N	94
5.5.1	Propriétés structurales et magnétiques	94
5.5.2	Propriétés électroniques	96
5.6	Antiperovskite Cr_4N	97
5.6.1	Propriétés structurales et magnétiques	97
5.6.2	Propriétés électroniques	99
5.6.3	Propriétés élastiques	101
5.7	Antiperovskite Co_4N	103
5.7.1	Propriétés structurales et magnétiques	103
5.7.2	Propriétés électroniques	104
5.7.3	Propriétés élastiques	106
5.7.4	Courbe de dispersion des phonons	108
5.8	Simulation de Monte Carlo	109
5.9	Conclusion	112
6	Propriétés structurales, magnétiques et électroniques du CrX (X=N et As)	115
6.1	Introduction	115
6.2	Détails de calcul	116
6.3	Etude théorique	118
6.3.1	Développement en série à haute temperature	118

TABLE DES MATIÈRES

6.4	Le composé CrN	119
6.4.1	Propriétés structurales et magnétiques	119
6.4.2	Propriétés électroniques	121
6.5	Le composé CrAs	123
6.5.1	Propriétés structurales et magnétiques	123
6.5.2	Propriétés électroniques	124
6.6	L'effet de pression et stabilité de phase	125
6.7	Polarisation de spin	126
6.8	Simulation de Monte Carlo	128
6.9	Conclusion	131
	Conclusion	133
	Bibliographie	137

Liste des abréviations

AFM : Antiferromagnétique
BFGS : Broyden Fletcher Goldfarb Shanno
cfc : Cubique à face centrée
CrN : Nitrure de Chrome
cutoff : Energie de Coupure
DFT : Density functionul theory
DOS : Density of states
FC : Fonction de Corrélacion
FIM : Ferrimagnétique
FM : ferromagnétiques
GGA : generalized gradient approximation
GMR : geante magnétoresistance
HMF : Half-metallic ferromagnet
HTSE : High-Temperature Series Expansions
LDA : Local Density Approximation
LSDA : Local Spin Density Approximation
MCMC : Monte Carlo in Marko Chain
MCS : Monte Carlo Simulation
MEMS : Microsystème Electromécanique
MFT : Mean Field Theory

LISTE DES ABRÉVIATIONS

MRAM : Magnetic Random Access Memory
NaCl : Structure de Rocksalt
NCPP : Pseudo-Potentiels à Norme Conservée
NM : Non Magnétiques
PA : Padé Approximants
PDOS : Partial Density Of State
PM : Paramagnétique
PMA : Perpendicular Magnetic Anisotropy
PP : Pseudo-potentiel
PPE : Perdew, Burke and Ernzerhof
PW : Perdew and Wang
PWscf : Plane-Wave Self-Consistent Field
QE : Quantum EPRESSO
RKKY : Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RNG : random number generator
SK : Stanley Kaplan
TDOS : Total Density Of State
TM : Transition Metal
TMN : Transition Metal Nitride
TMR : tunnel magnéto-résistance
USPP : Ultra-Soft Pseudo-Potentiel
ZB : Zincblende

Table des figures

1	Le lien entre les trois approches utilisés dans cette thèse	3
1.1	Un matériau ferromagnétique.	7
1.2	Domaines de Weiss d'un matériau ferromagnétique.	8
1.3	Un matériau antiferromagnétique.	9
1.4	Un matériau ferrimagnétique.	10
1.5	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.	12
1.6	Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.	13
1.7	Schéma de principe de la magnétorésistance tunnel	13
1.8	Structure cristalline des ferrites spinelles.	15
2.1	Principe du cycle auto-cohérent du programme QE	40
3.1	Conditions aux bords périodiques pour le modèle d'Ising bidimensionnel [1].	55
3.2	La solution graphique de l'équation (3.33) pour $h=0$ [2].	60
4.1	.Cellule de structures cristallines de $CoFe_2O_4$. (a) cellule primitive : spins down dans les sites (A), spin up dans les sites (B). (b) la cellule de réseau conventionnelle.	64
4.2	Energie totale en fonction de l'énergie de cutoff (in Ry) pour le choix de k-points $6 \times 6 \times 6$ à gauche et l'énergie totale en fonction du nombre de k-points pour la valeur de l'énergie de cutoff 38.3 eV à droite.	65
4.3	Le chemin des points k dans la zone primitive de Brillouin pour les ferrites.	66
4.4	Énergie totale en fonction de paramètre du réseau pour différentes concen- trations x	71
4.5	La densité d'état totale et la structure de bande de $CoFe_2O_4$	73
4.6	La densité d'état totale et la structure de bande de $Cd_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	73
4.7	TLa densité d'état totale et la structure de bande de $CdFe_2O_4$	74
4.8	Densité d'état partielle de $CdxCo_{1-x}Fe_2O_4$	75
4.9	Densité d'état partielle de $ZnxCo_{1-x}Fe_2O_4$	78
4.10	Les paramètres de réseau par rapport au contenu Cd.	79
4.11	Aimantation totale en fonction de la concentration x de Cd.	81

4.12	La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour $x=0$	81
4.13	La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour $x=0.25$. . .	82
4.14	La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour $x=0.5$. . .	82
4.15	La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour $x=0.75$. . .	82
4.16	La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour $x=1$	83
4.17	Interactions d'échange calculées en fonction de contenu x de Cd.	83
4.18	Température de Curie en fonction de la concentration x de Cd.	86
5.1	Le chemin des points k dans la zone primitive de Brillouin pour les antipe- rovskites.	89
5.2	la structure antiperovskite de TM_4N . les atomes TM_f aux centres des faces et TM_c aux coins	90
5.3	Énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour la configuration FIM à gauche et FM à droite.	94
5.4	Moment magnétique en fonction de paramètre de réseau pour l'atome de Mn_f à gauche et l'atome de Mn_c à droite.	95
5.5	Densité totale, partielle et structure de bande de Mn_4N	96
5.6	densité projeté des orbitales de $Mn-d$: (a) au coin et (b) au centre de face. .	97
5.7	Énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) avec calculs GGA (b) avec calculs GGA+U.	97
5.8	Moments magnétiques en fonction du paramètre de réseau de Cr_4N	99
5.9	Totale, partielle DOS et structure de bande de Cr_4N dans la configuration FM.	100
5.10	Totale, partielle DOS et structure de bande de Cr_4N dans la configuration FM.	100
5.11	DOS partielle des orbitales Cr-d au coin, Cr-d au centre de face et N-p. . .	100
5.12	La dépendance de la température à volume constant de chaleur spécifique C_v pour Cr_4N dans les trois configurations. La figure intérieure montre le C_v fité par loi de puissance de Debye à basse température.	102
5.13	Énergie totale en fonction du paramètre de réseau.	103
5.14	DOS totale, partielle et structure de bande de Co_4N pour la phase FM. .	105
5.15	DOS totale, partielle et structure de bande de Co_4N pour la phase FIM. .	105
5.16	La DOS partielle des orbitales Co-d au coin, à la face et N-p.	106
5.17	La dépendance de la température à volume constant de chaleur spécifique C_v pour les trois phases considéré de Co_4N . la figure à l'intérieure montre C_v fité par loi de puissance de Debye à basse température.	108
5.18	Dispersion de phonons et densité des états de phonons in Co_4N	109

5.19	L'aimantation totale et partielle et la susceptibilité magnétique totale et partielle de Mn_4N pour $h_{ex} = 0$	110
5.20	L'aimantation totale et partielle et la susceptibilité magnétique totale et partielle de Cr_4N pour $h_{ex} = 0$	111
5.21	L'aimantation totale et partielle et la susceptibilité magnétique totale et partielle de Cr_4N pour $h_{ex} = 0$	111
6.1	Structure NaCl du composé CrN. Les boules rouges représentent les atomes de chrome et les boules bleues représentent les atomes d'azote.	116
6.2	structure zinc-blende du composé CrAs. Les boules rouges représentent les atomes de chrome, et les boules bleues représentent les atomes d'arsine.	117
6.3	Énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) avec GGA (b) avec GGA+U.	120
6.4	DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration FM obtenue par GGA.	121
6.5	DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration AFM obtenue par GGA.	121
6.6	DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration FM obtenue par GGA+U.	122
6.7	DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration AFM obtenue par GGA+U.	122
6.8	Énergie totale par rapport au paramètre de réseau.	123
6.9	DOS totale, partielle et structure des bandes de CrAs en configuration AFM.	124
6.10	DOS totale, partielle et structure des bandes de CrAs pour spin up et down en configuration FM.	125
6.11	Enthalpies par cellule élémentaire de différentes configurations en fonction de la pression : (a) pour CrN, (b) pour CrAs.	126
6.12	Variation de la polarisation de spin en fonction de la pression pour le composé CrX : (a) pour CrN, (b) pour CrAs.	127
6.13	Variation du moment magnétique total en fonction de la pression pour le composé CrX en phase FM.	128
6.14	L'aimantation et la susceptibilité magnétique de CrN pour $h = 0$	130
6.15	L'aimantation et la susceptibilité magnétique de CrAs pour $h = 0$	131

Liste des tableaux

1.1	Exemples de transitions de phase et les paramètres d'ordre correspondants [3].	20
4.1	Distrubution cationique de $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) X=Cd ou Zn et B=Co ou Ni.	67
4.2	L'énergie totale en fonction du paramètre d'inversion λ pour le système $(M_{1-\lambda}Fe_\lambda)_A(M_\lambda Fe_{2-\lambda})$ avec M=Co et Cd	71
4.3	Paramètre de réseau (a) en Å, module de bulk (B_0) en GPa et bande interdite E_g en (eV)	72
4.4	Moments magnétiques calculés (μ_B) de Co, Fe et total par unité de formule de $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	72
4.5	Les différents arrangements de spin possibles (Co (B) / Fe (B) / Fe (A)) pour la structure spinelle inverse.	75
4.6	Moment magnétique et énergie totale pour différents arrangements possibles de spin pour la structure de spinelle inverse à partir de calculs GGA.	76
4.7	Paramètres structuels : paramètres de réseau (a), moment magnétique en μ_B et module de bulk (B_0) calculés par l'approche GGA.	76
4.8	Paramètres structuels : paramètres de réseau (a), moment magnétique en μ_B et module de bulk (B_0) calculés par l'approche GGA+U.	77
4.9	Paramètre de réseau (a), moment magnétique et module de bulk (B) à partir des calculs GGA et GGA+U.	78
4.10	Aimantation totale calculée (M) avec GGA+U, GGA et théorique (M_{th}) par unité de formule, en magneton de Bohr (μ_B).	80
4.11	Les interactions d'échanges $J_{AA}(x)$, $J_{AB}(x)$, et $J_{BB}(x)$, pour $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$).	83
4.12	La température de Curie calculée et expérimentale pour le système $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	84
4.13	La température de Curie calculée et expérimentale pour le systeme $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.	85
4.14	La température de Curie calculée et expérimentale pour le système $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$.	85
5.1	Les positions de Wyckoff de structure antiperovskite TM_4N	89
5.2	Configuration, paramètres de réseau, énergie totale, module de bulk et énergie de formation par unité de formule.	95

5.3	Moment total et local, en magnéton de Bohr (μ_B), par unité de formule. . .	95
5.4	Configuration, paramètres de réseau, énergie totale et énergie de formation par unité de formule.	98
5.5	Moment magnétique total et local, par unité de formule de Cr_4N	98
5.6	Constantes d'élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et paramètre d'anisotropie (A) de Cr_4N à 0 GPa.	101
5.7	Module de bulk (B), module de cisaillement (G), rapport B/G, module de Young (E), coefficient de Poisson (ν) et température de Debye (θ_D) de Cr_4N à 0 GPa.	102
5.8	Phase, paramètre de réseau, énergie totale et l'énergie de formation par unité de formule.	103
5.9	Moment magnétique total et local, en magnéton de Bohr (μ_B), par unité de formule de Co_4N	104
5.10	Calcul des densités d'états polarisés en spin de Co_4N et des rapports de polarisation de spin à leurs niveaux de Fermi. Les unités des valeurs de DOS sont (eV/spin de cellule).	105
5.11	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} de Co_4N	107
5.12	Module de bulk (B), Module de cisaillement (G), Module de Young (E), coefficient de Poisson (ν), rapport de Pugh k, temperature de Debye (θ_D) et la temperature de fusion de Co_4N	107
5.13	L'interaction d'échange et les températures critiques (T_C) de TM_4N	111
6.1	Les coefficients de série pour la série de susceptibilité développée à haute température réseau fcc pour les composés CrN pour le modèle d'Ising. . . .	119
6.2	Configuration, paramètre de réseau (a), moment magnétique de Cr, module de bulk B.	120
6.3	Configuration, paramètre de réseau (a), moment magnétique total (μ_B), module de bulk B (GPa).	124
6.4	L'interaction d'échange et les températures de Néel T_N de CrN.	130
6.5	L'interaction d'échange et la température de Curie T_C de CrAs.	130

Introduction générale

Aujourd'hui, le stockage de l'information devient un enjeu crucial de notre civilisation. La réunion de l'électronique et du magnétisme a donné naissance à un nouveau domaine appelé spintronique. L'idée de ce nouveau domaine est d'utiliser à la fois les propriétés de la charge électrique et du spin de l'électron, ce qui permet d'interagir le champ électrique et le champ magnétique (le courant et la polarisation en spin), par exemple en contrôlant le courant non plus avec un champ électrique, mais avec un champ magnétique. Cela permet de fabriquer de nouvelles technologies des dispositifs plus performants, rapides et plus économes en énergie. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg en 1988 [4, 5], ce domaine devenu l'un des principaux domaines de recherche liés surtout au stockage magnétique (à l'enregistrement magnétique).

Les matériaux antipérovskites sont des matériaux très importants du point de vue technologique en raison de leur grande stabilité et de leur grande dureté, ce qui les rend utiles dans les milieux à haute température, pour les outils de coupe, dans les applications de revêtement dur et dans les dispositifs spintroniques tels que la mémoire non volatile [6–9]. En effet, l'étude des antipérovskites est devenue un axe de recherche vivant, fertile et attirant des chercheurs chimistes et physiciens depuis la découverte des propriétés supraconductrices dans le composé MgCNi_3 [10].

Les antipérovskites cubiques à base d'azote de formule TM_4N (TM métal de transition) constituent une branche relativement inconnue de la famille des pérovskites. En générale, les TM_4N présentent des propriétés mécaniques et magnétiques très intéressantes et ils présentent un changement de phase magnétique sous l'effet de la température. Parmi ces antipérovskites, Mn_4N a une structure ferrimagnétique avec un moment magnétique faible et une température de Curie élevée ($T_C = 738\text{K}$) [11]. Le Fe_4N a une structure ferromagnétique avec un moment magnétique et une température de Curie élevée ($T_C = 781\text{K}$) [12]. L'antipérovskite Co_4N est un matériau ferromagnétique avec un moment magnétique plus élevé [13, 14] et un rapport de polarisation de spin au niveau de

Fermi (E_F) plus élevé est de l'ordre de -87.5% [15, 16].

Un des défis majeurs de la spintronique est l'injection de courant électrique polarisé en spin d'un métal vers un semi-conducteur, en raison de la grande différence de densité de porteurs dans les deux matériaux. Une des solutions possibles est l'injection à partir d'un semi-conducteur magnétique dilué ou semi-conducteur ferromagnétique.

Une approche très importante consiste à créer un courant polarisé en spin à partir d'une source non magnétique en utilisant une barrière tunnel d'isolant ferromagnétique ou ferrimagnétique. Cette approche appelée phénomène de filtrage de spin, repose sur la transmission préférentielle d'une seule direction de spin par effet tunnel à travers des couches isolantes et magnétiques [17].

La plupart des matériaux utilisés dans ce domaine ne fonctionnent qu'à basse température, car les températures de l'ordre magnétique de ces matériaux sont basses [17]. Alors que l'injection de spin dans la température ambiante est très attractif pour ces applications, il existe peu de matériaux ayant les propriétés électriques et magnétiques requises à température ambiante. Les ferrites spinelles présentent des bons candidats pour ces applications [18], car ces matériaux ayant des températures critiques supérieures à la température ambiante (300 K), et des résultats prometteurs de filtrage de spin ont été récemment obtenus à basses températures par $NiFe_2O_4$ [18] et à température ambiante par $CoFe_2O_4$ [19].

Les semi-métaux ferromagnétiques (HMF) sont des matériaux les plus souhaitables dans les dispositifs de spintronique, car ces matériaux sont 100% polarisés en spin et un seul type de spin contribué à la conduction. Le comportement des HMF a été prédit pour la première fois par Groot et al. en 1983, basé sur des calculs de structure de bande pour les alliages Heusler de type $C1_b$ de NiMnSb et PtMnSb [20]. Parmi ces semi-métaux étudiés dans cette thèse, les composés CrX (avec X=N, As), ces composants sont caractérisés par une forte résistance mécanique, point de fusion élevé.

Un autre enjeu crucial est le stockage de l'énergie dans les domaines des transports (véhicules électriques) et des communications (les téléphones et PC). La demande mondiale croissante de nouvelles sources d'énergie a stimulé des recherches intensives sur les batteries lithium-ion rechargeables (LIB) en raison de leur haute densité d'énergie et de leur faible coût [21].

Ces dernières années, les ferrites spinelles ont attiré beaucoup d'intérêt en tant que matériaux d'anode des LIB en raison de leur capacité de stockage du lithium. En particulier, le ferrite spinelle de zinc $ZnFe_2O_4$. Ces ferrites sont des matériaux durs présentant des températures critiques plus élevées et supérieures à la température ambiante.

La famille spinelle des ferrites est également intéressante car ces oxydes peuvent avoir des propriétés électriques intéressantes, c'est-à-dire que ces composés peuvent être des

isolants semi-métalliques, ferrimagnétiques ou des conducteurs transparents [22, 23]. La résistivité élevée et la perméabilité élevée des ferrites sont d’une grande importance dans la recherche universitaire et les applications industrielles

Le réglage de l’aimantation de saturation avec une valeur raisonnable de coercivité dans les ferrites nanocristallins est la clé de leurs applications. Un défi important est de contrôler la taille des cristallites et d’améliorer la résistivité électrique des ferrites pour diverses applications telles que les dispositifs de micro-ondes [24, 25]

L’objectif de cette thèse est la contribution à l’étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques pour les composés à bases des métaux de transition à partir d’une étude théorique en utilisant trois approches : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le développement en séries à haute température et la simulation de Monte Carlo. La Fig. 1, illustre le lien entre ces trois approches utilisés. Premièrement on utilise la DFT pour déterminer les propriétés magnétiques (Moment magnétique μ , intégrale d’échange J). Ensuite, on utilise ces paramètres comme données d’entrées soit dans la méthode de développement en séries à haute température (HTSE) pour calculer la température critique T_C , ou dans la simulation de Monte Carlo (MC) pour calculer la température critique T_C , l’aimantation M et la susceptibilité χ .

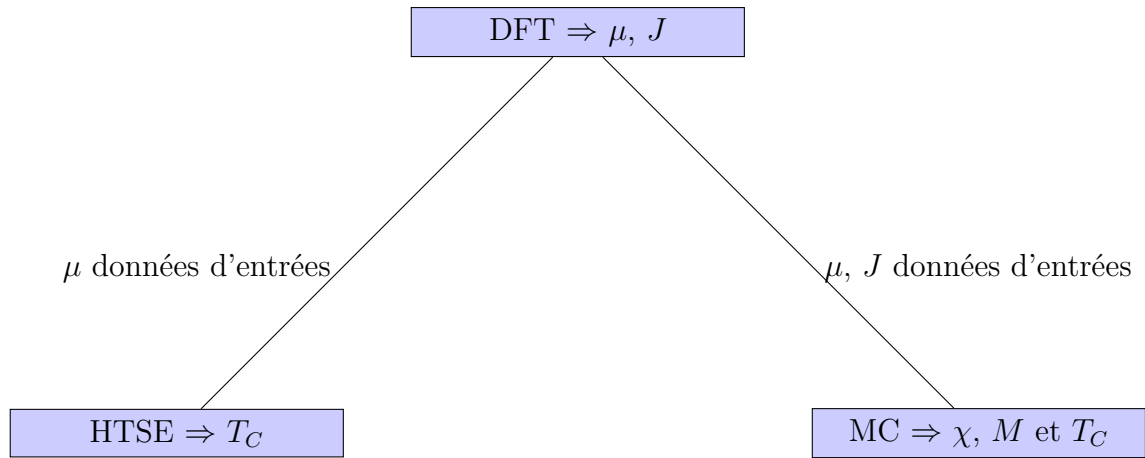


FIGURE 1 – Le lien entre les trois approches utilisés dans cette thèse

Ce mémoire est constitué de six chapitres. Les trois premiers chapitres sont consacrés à l’introduction bibliographique et aux techniques employées pour calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux étudiés. Dans les trois derniers chapitres, les principaux résultats obtenus seront présentés et discutés.

Etude bibliographique

1.1 Magnétisme des matériaux

Le magnétisme est le domaine de la physique où il étudie les propriétés magnétiques dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Ces moments magnétiques sont proviennent principalement de deux contributions :

- Une contribution orbitale, associée au mouvement de l'électron sur son orbite.
- Une contribution du spin, associée au moment cinétique intrinsèque de spin de l'électron.

Les propriétés magnétiques de la matière découlent directement des atomes et de la nature des interactions s'installant au sein de sa structure cristallographique [26]. Les mouvements des charges négatives sur les électrons et des charges positives sur les noyaux sont à l'origine des propriétés magnétiques d'un matériau.

Pour caractériser au niveau macroscopique le magnétisme d'une matière, on utilise l'aimantation M , qui est définie comme la somme des moments magnétiques par unité de volume [27].

$$\vec{M} = \sum \vec{m} \quad (1.1)$$

Où $\vec{m}$ est le moment magnétique, généralement lié au spin (le moment magnétique de spin).

Un matériau peut avoir, en général, trois types de magnétisme : le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme [26]. Ce dernier se manifeste également par plusieurs états ferromagnétiques : le ferromagnétisme proprement dit, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

Pour caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, on utilise la susceptibilité magnétique χ (sans unité). C'est une grandeur caractéristique des propriétés magnétiques, qui dépend essentiellement de la température, l'état d'aimantation et la structure cristalline.

1.1.1 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise les matériaux qui ne comportent que des atomes non magnétiques ; leur aimantation induite par un champ extérieur, faible et opposée au champ [26]. Les atomes de ces matériaux ne possèdent pas de moments magnétiques individuels permanents, et lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît. Cette forme de magnétisme peut être observée dans certains composés où les ions possèdent des couches électroniques complètes. Le diamagnétisme est un phénomène qui apparaît dans toute la matière atomique, mais il est masqué par les effets du paramagnétisme ou du ferromagnétisme, quand ils coexistent avec lui dans le matériau. La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est négative, faible et varie entre -10^{-6} et -10^{-3} [26, 28], et reste constante quand la température varie.

1.1.2 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme désigne en magnétisme le comportement d'un matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée, même si, les atomes de ces matériaux possèdent un moment magnétique individuel propre. Les distances inter-atomiques sont suffisamment importantes pour que les moments magnétiques n'exercent aucune interaction mutuelle et ils sont orientés aléatoirement dans l'espace. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, ce matériel acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué. La susceptibilité d'un matériau paramagnétique varie en fonction de la température selon la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.2)$$

Où C , la constante de Curie.

Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité positive, de faible amplitude, comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} , et très sensible à la variation de la température [29]. Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérés comme étant non magnétiques parce qu'ils exhibent une aimantation uniquement en présence d'un champ externe. L'aimantation d'un matériau paramagnétique est nulle :

$$\vec{M} = \sum \vec{m} \neq \vec{0} \quad (1.3)$$

1.1.3 Le ferromagnétisme

Un matériau est ferromagnétique lorsqu'il porte une aimantation permanente très importante même en absence du champ magnétique extérieur. Dans un matériau ferromagnétique comme le fer, Cobalt et Nickel (métaux de transition), les moments magnétiques s'interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres (figure 1.1). Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange.

Heck a proposé trois conditions à atteindre pour qu'un matériau montre un comportement ferromagnétique :

- Avoir une couche non remplie d'électrons dans l'atome.
- Avoir des spins non compensés dans cette couche inférieure incomplète.
- Les ions des atomes doivent former une maille du cristal ayant une constante de maille au moins trois fois le rayon de la couche électronique non remplie.

La susceptibilité magnétique des matériaux ferromagnétiques χ , est strictement positive et très élevée, donnée par la loi de Curie Weiss [30] :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.4)$$

Avec T_C est la température critique appelée température de Curie.

L'aimantation d'un tel matériau ferromagnétique décroît lorsque la température augmente jusqu'à la température de Curie (la température de transition ordre/désordre) s'annule. Au-delà de T_C , les interactions d'échanges n'sont pas suffisantes pour maintenir l'alignement des moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte comme un paramagnétique [31, 32].



FIGURE 1.1 – Un matériau ferromagnétique.

L'aimantation d'un matériau ferromagnétique est non nulle et s'écrit sous la forme :

$$\vec{M} = \sum \vec{m} \neq \vec{0} \quad (1.5)$$

Il existe d'autres types de matériaux ferromagnétiques, mais ne présentent pas nécessairement une aimantation macroscopique. L'explication est donnée par effet de minimisation de l'énergie dipolaire, qui fait que ces matériaux se divisent naturellement en domaines (domaines de Weiss). Ces domaines sont séparés par des parois très fines, appelées parois de Bloch (voir la figure 1.2). Dans chaque domaine, les moments dipolaires magnétiques, que l'on assimile aux spins, sont tous orientés dans la même direction. Mais l'orientation de chaque domaine est différente.

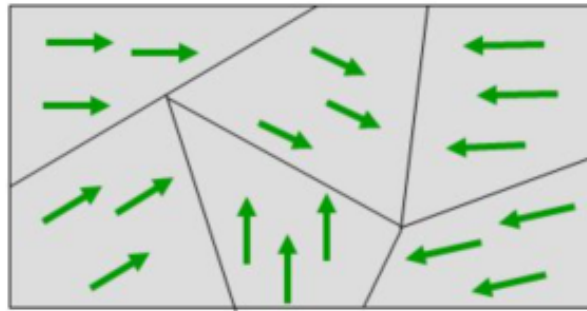


FIGURE 1.2 – Domaines de Weiss d'un matériau ferromagnétique.

Dans ce cas le matériau ferromagnétique présente des domaines de Weiss, l'aimantation est nulle :

$$\vec{M} = \sum \vec{m} = \vec{0} \quad (1.6)$$

1.1.4 Le antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation en l'absence d'un champ magnétique externe, contrairement aux matériaux ferromagnétiques. Les matériaux antiferromagnétiques se composent de deux sous-réseaux magnétiques d'aimantation opposée. La susceptibilité magnétique χ de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. Dans l'antiferromagnétisme, l'orientation est inversée d'un atome à l'autre, formant un moment magnétique global nul (figure 1.3).

De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques.

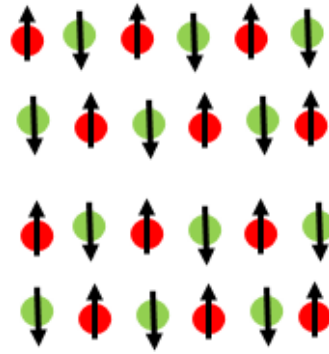


FIGURE 1.3 – Un matériau antiferromagnétique.

L'aimantation d'un matériau antiferromagnétique peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{M} = \sum \vec{m} = \vec{0} \quad (1.7)$$

En plus des matériaux intrinsèquement antiferromagnétiques, il existe des assemblages de couches ferromagnétiques séparées par un isolant ont parfois également un comportement antiferromagnétique. Ces dispositifs sont largement utilisés aujourd'hui en électronique de spin (spintronique antiferromagnétique). Ces constructions au comportement antiferromagnétique sont utilisés sur les têtes de lecture des disques durs, dans la mémoire vive magnétique (Magnetic Random Access Memory, ou MRAM) et plus généralement dans d'autres formes de microsystème électromécanique (MEMS) dont font partie les accéléromètres et les capteurs à effet hall que l'on trouve dans les smart-phones aujourd'hui.

1.1.5 Le ferrimagnétisme

Il s'agit d'une structure magnétique où il existe deux ou plusieurs sous réseaux aux sites desquels se trouvent des spins de longueurs différentes et antiparallèles. Le ferrimagnétisme est considéré comme un cas particulier de l'antiferromagnétisme, où les moments magnétiques opposés n'ont pas la même norme. Dans ce cas, l'état ordonné présente toujours une aimantation totale non nulle même en absence du champ magnétique extérieur. Le ferrimagnétisme est très proche de l'antiferromagnétique (figure 1.4).

De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques.

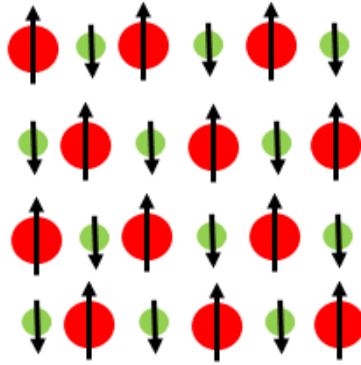


FIGURE 1.4 – Un matériau ferrimagnétique.

L'aimantation d'un matériau ferrimagnétique peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{M} = \sum \vec{m} \neq \vec{0} \quad (1.8)$$

1.2 Spintronique

L'électronique classique consiste à utiliser la charge électrique comme une grandeur fondamentale pour capter, transmettre et exploiter l'information. Dans les semiconducteurs, cette charge est l'électron ou le trou. Or il porte, en plus de leur charge, un moment magnétique intrinsèque, le spin. Cette caractéristique n'est pas utilisée en électronique classique. La réunion de l'électronique et du magnétisme a donné naissance un domaine dans la recherche scientifique au physique appelé spintronique. L'idée de ce nouveau domaine est d'utiliser à la fois les propriétés de la charge et du spin de l'électron, ce qui permet de fabriquer de nouvelles technologies plus économes en énergie, plus rapides et plus compactes. Ce domaine de la physique est en plein essor depuis la fin des années 80. Le fait marquant qui a contribué considérablement au développement de la spintronique est la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg en 1988, récompensées par un double prix Nobel en 2007. La découverte de GMR, considéré comme le point de départ de ce domaine, qui a révolutionné le monde du stockage et du traitement des données, permettant d'augmenter de façon exponentielle la densité de stockage de l'information.

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement est ce que l'on appelle une vanne de spin, qui est utilisée largement dans les têtes de lecture des disques durs actuels. Ce dispositif est basé sur les propriétés de magnétorésistance géante.

Une autre application importante de la spintronique est la MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) qui permet de stocker l'information de manière non volatile

grâce à l'effet de la magnétorésistance tunnel (TMR). Les MRAM sont rapides, à haute densité et non volatiles et peuvent remplacer les mémoires flash (qui dominent actuellement le marché du stockage de données) et toutes sortes de mémoires utilisées aujourd'hui dans une seule puce. Récemment, Toshiba a présenté une nouvelle puce de test STT-MRAM (Spin-transfer torque -MRAM) 1MB qui fournit des performances de vitesse capables d'accéder à la mémoire incache dans 3.3 ns [33].

La spintronique se base généralement sur le phénomène du courant polarisé en spin. La première idée utilisée pour obtenir un courant polarisé en spin dans un matériau est le pompage optique. Ce pompage provoque un déséquilibre entre le nombre d'électrons de spin up et le nombre d'électrons de spin down dans le matériau. La deuxième idée est l'injection électrique ; elle consiste à faire une jonction métal ferromagnétique/métal non magnétique (FM/NM), où le courant issu du métal FM est polarisé en spin, et doit être injecté dans le métal NM et le résultat désiré est que ce courant doit conserver sa polarisation lorsqu'il traverse le métal NM.

1.2.1 Diffusion dépendant du spin

Le transport dans un métal non magnétique est généralement décrit par un courant de charges négatives dans lequel le spin n'est pas pris en compte. Cependant, dans les matériaux magnétiques, les propriétés électroniques sont différentes et ne peuvent être décrites par un modèle à un seul canal. Dans un matériau magnétique le nombre d'électrons est différent pour les électrons de spin up ($\uparrow$) et de spin down ($\downarrow$). cette différence entre les densités d'états up et down au niveau de Fermi se traduit par un écart des énergies dans une représentation classique de densité d'états (voir fig. 1.5). La différence de densité d'états $n_{\uparrow}$ et $n_{\downarrow}$ nous amène à considérer deux canaux de conduction indépendants et parallèles [34], alors on peut définir deux courants, un de spin up et l'autre de spin down. Cette idée a été proposée par Mott en 1936 [35] pour expliquer la différence de résistivité mesurée sur des métaux de transitions à la température de Curie. Cette idée a été validée par Campbell et Fert dans des alliages de fer et de nickel présentant des impuretés [36]. Alors, la probabilité de diffusion en fonction du spin des électrons sera différente entre les canaux et liée à l'orientation des spins des électrons. Si les spins des électrons sont orientés dans la même direction que l'aimantation du matériau magnétique, la résistance sera plus faible que si l'orientation est dans deux directions opposées.

1.2.2 Magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante est réellement le point de départ de la spintronique et elle a été largement étudiée depuis sa découverte par Baibich et al. [4] et Binash et al. [37]

dans les systèmes à base de multicouches de métal ferromagnétique/métal non magnétique (FM/NM).

Le principe de fonctionnement de l'effet GMR est basé sur une superposition de multicouches métalliques, ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM). Pour bien comprendre ce principe, on considère deux configurations caractérisées par un empilement de deux couches FM à aimantation parallèle (fig. 1.9 à droite) et antiparallèle (fig. 1.9 à gauche) séparées par une couche conductrice NM. Les électrons qui participent à la conduction électrique peuvent avoir un spin $\uparrow$ ou $\downarrow$ par rapport à l'aimantation des couches. Lorsque les deux couches FM sont alignées parallèlement les électrons de spin up passent à travers l'empilement presque sans diffusion, ce qui entraîne une faible résistance électrique (R_P) et aucun électron de spin down ne le travers. Par contre si les deux couches FM sont alignées antiparallèlement, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de l'empilement est plus élevée (R_{AP}).

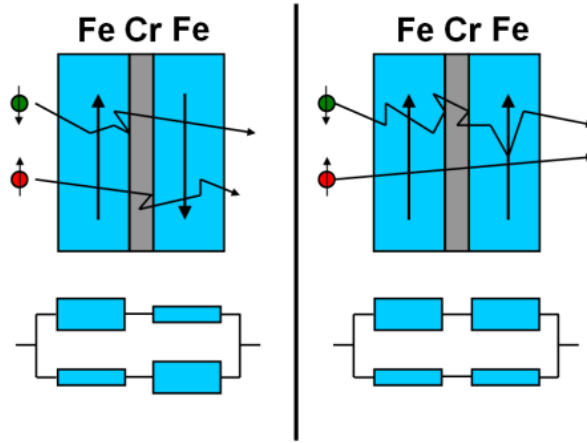


FIGURE 1.5 – Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante.

La magnétorésistance géante est alors définie par :

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.9)$$

où R_P est la résistance de l'empilement dans la configuration parallèle et R_{AP} celle dans la configuration antiparallèle.

1.2.3 Magnétorésistance tunnel (TMR)

Un effet similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel, a été observé dans des jonctions tunnel magnétique métal/isolant/métal (FM1/NM/FM2), dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques. L'épaisseur de la couche NM (appelée barrière tunnel) est de l'ordre du nanomètre (fig. 1.11).

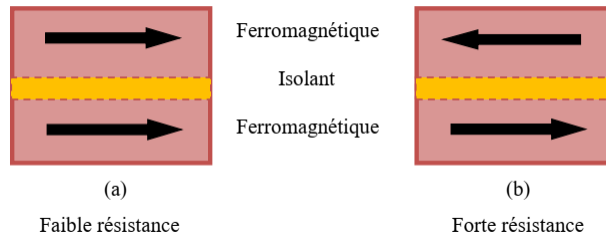


FIGURE 1.6 – Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel.

Pour expliquer Le principe de fonctionnement de l'effet TMR, Julliere [38] a proposé un modèle basé sur la notion de polarisation de spin P des métaux FM, définie comme étant la différence des densités d'états up et down au niveau de Fermi. La polarisation P est exprimée par la relation suivante [39] :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (1.10)$$

Ou $n_{\uparrow}$ et $n_{\downarrow}$ sont les densités des états up et down au niveau de Fermi.

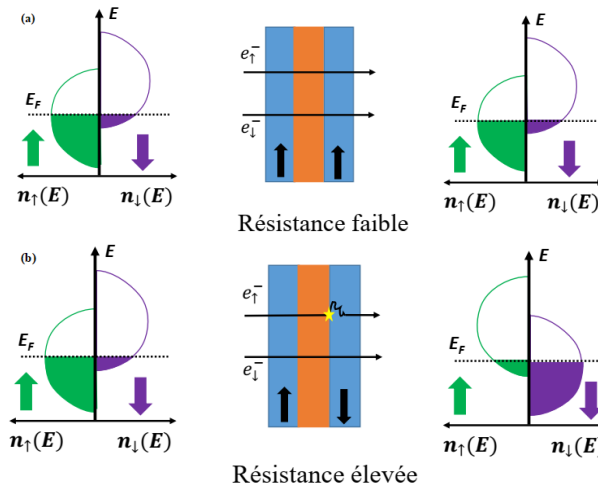


FIGURE 1.7 – Schéma de principe de la magnétorésistance tunnel

La résistance totale de la jonction dépend de l'orientation des aimantations dans les couches ferromagnétiques. Si les deux couches FM ont des aimantations parallèles, la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin $\uparrow$ est importante dans les deux électrodes, alors que la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin $\downarrow$ est faible dans les deux électrodes.

Dans ce cas le courant est principalement dû au canal de spin $\uparrow$ et la jonction dans l'état de résistance électrique R_P plus faible (fig. 1.7 à gauche). En revanche, lorsque les deux couches FM ont des aimantations antiparallèles, La résistance électrique R_{AP} de la

jonction devient plus élevée que dans le cas des mêmes directions des aimantations (fig. 1.7 à droit).

Dans le modèle de Jullière, la TMR est définie en fonction de la polarisation en spin des deux couches FM1 et FM2 au niveau de Fermi par la forme suivante :

$$GMR = \frac{P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (1.11)$$

P_i ($i = 1$ et 2) est la polarisation du courant des électrodes ferromagnétiques. Cette quantité est sans dimension et s'exprime couramment en %.

La polarisation en spin élevée est considéré comme avantageuse pour l'obtention des GMR ou des TMR avec une bonne efficacité.

1.3 Ferrite spinelle

1.3.1 Introduction

Les composés spinelles possèdent la formule chimique AB_2X_4 les cations trivalents B sont toujours des éléments de transition de la première période et les cations divalents A peuvent être, soient des éléments de transition, ou non. Le réseau spinelle prend son nom au minéral $MgAl_2O_4$ de structure cubique à faces centrées de groupe d'espace est $Fd\bar{3}m$ (No. 227), cette structure a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [26]. Les ferrites sont des matériaux de structure spinelle de formule chimique MFe_2O_4 ou M est un ion métallique divalent (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} ...). La maille élémentaire de cette structure spinelle de paramètre cristallin noté a , contient 32 atomes d'oxygène O^{2-} répartis sur un arrangement cubique à face centrée (cfc) qui définit 64 sites tétraédriques (site noté (A)) et 32 sites octaédriques (site noté (B)) [40] et sur les 64 sites (A), seulement 8 sont occupés et sur les 32 sites (B), 16 sont occupés. Cette maille contient 8 groupes formulaires de type MFe_2O_4 .

La description des positions atomiques dans le spinelle dépend du choix du réglage de l'origine dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Deux équipoints différents avec des symétries ponctuelles de $\bar{4}3m$ et $\bar{3}m$ sont des choix possibles pour l'origine de la cellule unitaire.

Les choix conventionnels pour l'origine de la cellule unitaire dans le spinelle peut être soit $\bar{4}3m$ sur un cation de site A ou $\bar{3}m$ sur une lacune octaédrique.

Généralement, les ions d'oxygène, beaucoup plus gros que les autres, forment un empilement cubique compact. Ces ions d'oxygène occupent les positions de coordonnées (u , u , u), où u est le paramètre d'oxygène. Pour un arrangement idéal des anions d'oxygènes d'un empilement cubique compact, $u_{\bar{4}3m} = \frac{3}{8}$ (0.375) et $u_{\bar{3}m} = \frac{1}{4}$ (0.250), pour les origines à $\bar{4}3m$ et $\bar{3}m$, respectivement [41]. En réalité, on trouve des petits écarts provenant d'une

déformation provoquée par la présence des ions métalliques et le paramètre d'oxygène u prend des valeurs supérieures à la valeur idéale $u_{43m} > \frac{3}{8}$, il est souvent compris entre 0.375 et 0.390 [41].

Les ferrites sont généralement des matériaux ferrimagnétiques dont la théorie a été établie par Louis Néel [42]. Les sites tétraédriques et octaédriques forment deux sous-réseaux composés d'ions magnétiques en nombres différents. Les moments magnétiques des sites A et B s'alignent antiparallèlement selon les deux sous-réseaux de signes opposés dont les moments ne se compensent pas forcément. Il existe un moment macroscopique total non nul.

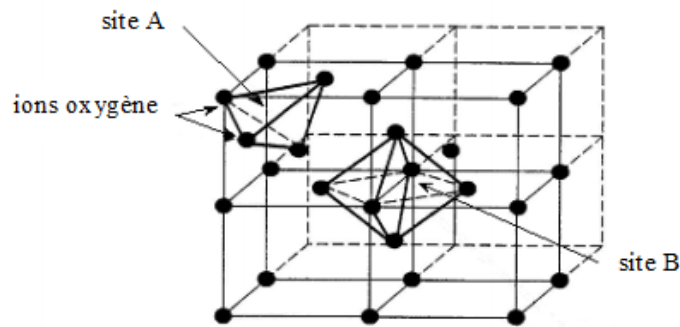


FIGURE 1.8 – Structure cristalline des ferrites spinelles.

Dans les ferrites spinelle la distribution des ions divalents et trivalents dans les sites tétraédriques et octaédriques, peut être décrite par le paramètre de degré d'inversion λ , qui est défini comme la fraction des cations métalliques divalents dans les sites octaédriques comme suit :

$$(M_{1-\lambda}Fe_{\lambda})_A(M_{\lambda}Fe_{2-\lambda})_BO_4$$

- $\lambda = 0$ le ferrite spinelle est dit normal (direct).
- $\lambda = 0.5$ le ferrite spinelle est dit mixte.
- $\lambda = 1$ le ferrite spinelle est dit inverse (indirect).

Les propriétés des ferrites spinelles (propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et électriques...) dépendent largement de cette distribution des cations des sites cristalllographiques au sein de la structure spinelle.

1.3.2 Les Ferrites de spinelles normales

La structure spinelle normale, tous les ions divalent M^{2+} occupent les sites tétraédriques (A) et trivalent Fe^{3+} occupent les sites octaédriques (B). la distribution cationique de telle ferrite normal est de la forme $[M^{2+}]_A[Fe^{3+}]_BO_4^{2-}$. Dans les ferrites spinelles

normaux le paramètre d'inversion λ est nul ou très proche de zéro, parmi les ferrites inverses on trouve $ZnFe_2O_4$ et $CdFe_2O_4$ [43, 44]. Les ferrites spinelles normaux avec seulement les ions A comme élément magnétique présentent souvent un ordre antiferromagnétique, en revanche, si les ions B sont l'unique élément magnétiques (B-spinelle), ils donnent lieu à des structures magnétiques complexes : soit ferromagnétique soit antiferromagnétique.

1.3.3 Les Ferrites de spinelles mixtes

Pour la structure des spinelle mixtes, les cations M^{2+} et Fe^{3+} occupent les sites (A) et (B), la distribution cationique de tell ferrite normal est de la forme $[M_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+}]_A[M_{1-\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+}]_BO_4^{2-}$ avec λ est le degré d'inversion. Pour les ferrites spinelles mixtes le paramètre d'inversion λ est proche de 0.5, Le Ferrite spinelle $MnFe_2O_4$ représente le type de cette structure avec un degré d'inversion de $\delta = 0.2$ et sa formule structurale est donc s'écrite sous la forme $Mn_{0.8}^{2+}Fe_{0.2}^{3+}[Mn_{0.2}^{2+}Fe_{1.8}^{3+}]O_4^{2-}$ [45].

1.3.4 Les Ferrites de spinelles inverses

Dans la structure spinelle inverse, tous les cations M^{2+} occupés les sites octaédriques et les ions de Fe^{3+} sont uniformément distribués entre les sites (A) et (B), la moitié de Fe^{3+} placée dans les sites (A) et l'autre moitié dans les sites (B). La distribution cationique de ces ferrites s'écrit sous la forme suivante $[Fe^{3+}]_A[M^{2+}Fe^{3+}]_BO_4^{2-}$. Dans les ferrites spinelles normaux le paramètre d'inversion λ est 1 ou très proche de 1, parmi les ferrites inverses on trouve $NiFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$ [45, 46].

1.4 Propriétés magnétiques des ferrites spinelle.

1.4.1 Échange direct

Les couches électroniques incomplètes des atomes magnétiques (couche 3d des métaux de transition, couche 4f des métaux des terre rares) tendent à ce coupler par l'effet d'échange, c'est une conséquence du principe de Pauli.

Dans les ferrites spinelles, les ions magnétiques des sous réseaux magnétiques A et B sont suffisamment loin pour qu'on puisse supposer qu'ils peuvent interagir directement par une intégrale d'échange direct, c'une conséquence du principe de Pauli.

Selon le principe d'exclusion de Pauli, les électrons ne peuvent pas être au même endroit dans le même état quantique s'ils ont le même spin. Il y a une différence d'énergie entre les configurations à spins parallèles $\uparrow_i\uparrow_j$ et antiparallèles $\uparrow_i\downarrow_j$ des atomes voisins i

et j. L'échange interatomique dans les isolants est généralement plus faible que l'échange intra-atomique ferromagnétique entre les électrons d'un même atome, ce qui conduit à la première règle de Hund [47].

Les électrons sont indiscernables et donc l'échange de deux électrons doit donner la même densité électronique et Comme ils sont des fermions, la seule solution pour la fonction d'onde totale des deux électrons est d'être antisymétrique. Pour mieux comprendre l'interaction d'échange, nous considérons un modèle assez simple avec seulement deux électrons qui présentent les vecteurs de position r_1 et r_2 . De plus, nous considérons que la fonction d'onde totale est composée du produit d'états d'électrons uniques $\phi_a(r_1)$ et $\phi_b(r_2)$.

$$\begin{cases} \psi(1, 2) = -\psi(2, 1) \\ |\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2 \end{cases} \quad (1.12)$$

La fonction d'onde totale ψ est le produit des fonctions d'onde d'espace et de spin $\phi(r_1, r_2)$ et $\chi(s_1, s_2)$

$$\begin{cases} \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) + \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)] \\ \psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(r_1)\phi_b(r_2) - \phi_a(r_2)\phi_b(r_1)] \end{cases} \quad (1.13)$$

ψ_S est associée à des spins antiparallèles (état singulet) et ψ_T est associée à des spins parallèles (état triplet)

$$\begin{cases} E_S = \int \psi_S^* H \psi_S dr_1 dr_2 \\ E_T = \int \psi_T^* H \psi_T dr_1 dr_2 \end{cases} \quad (1.14)$$

La différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet est $2J$. L'intégrale d'échange J s'écrit sous la forme :

$$J = \psi_S = \frac{E_S - E_T}{\sqrt{2}} \int \phi_a(r_1)\phi_b(r_2) H \phi_a(r_2)\phi_b(r_1) dr_1 dr_2 \quad (1.15)$$

L'hamiltonien de Heisenberg dans le cas d'un atome de deux électrons peut s'écrire comme :

$$H = -2JS_1S_2 \quad (1.16)$$

Pour un système de plusieurs électrons, l'hamiltonien de Heisenberg est donné par la forme suivante :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (1.17)$$

avec J_{ij} est l'intégrale d'échange entre les spins i et j . le facteur 2 est incluse dans la somme. L'intégrale d'échange décrit par l'hamiltonien de Heisenberg ne peut être que ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Une bonne approximation de J_{ij} est donnée par :

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{pour les spins plus proches voisins} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.18)$$

Généralement, J est positive pour les électrons de même atome alors que c'est souvent négative si les deux électrons appartiennent à des atomes différents.

1.4.2 Super-échange

Dans plusieurs matériaux, les ions magnétiques sont suffisamment loin l'un de l'autre pour qu'on puisse supposer qu'ils peuvent interagir directement par une intégrale d'échange direct de la forme (1.15). Comme dans les ferrites spinelles il y a plusieurs ions d'oxygène non magnétiques distribués dans le réseau et remplissant l'espace entre les ions magnétiques des sous réseaux A et B. Ces deux sous réseaux magnétiques provoquent trois types d'interactions magnétiques par l'intermédiaire des ions O^{2-} : les interactions intra-réseaux (A-O-A), (B-O-B) et inter-réseaux (A-O-B), ont un caractère de sur-échange. Ces interactions donnent lieu à trois types d'interactions d'échange entre premiers proches voisins : J_{AA} , J_{BB} (intra-sites A et B), J_{AB} (inter-sites A) [48, 49]. Ces interactions magnétiques dépendent de la nature des deux cations, mais aussi de la distances de ces ions à l'ion oxygène O et de l'angle de liaison ion – O – ion. En général, J_{AB} est beaucoup plus fort que J_{AA} et J_{BB} .

Dans le cas de l'ion A est non magnétique et B le seul ion magnétique dans la structure, alors il y a que des interactions de types B-O-B ($J_{AA} = 0$ et $J_{AB} = 0$).

Il existe d'autres interactions des échanges par exemples :

- Double échange, dans certains oxydes, les ions magnétiques présentent des valences mixtes, c'est-à-dire différent des états d'oxydation se produisent, ce qui aboutit à un arrangement ferromagnétique. Par exemple la magnétite (Fe_3O_4) qui contient les deux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- L'interaction d'échange RKKY (RKKY : Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida) se produit dans les métaux avec des moments magnétiques localisés.

1.4.3 DFT et l'intégrale d'échange

DFT présente une méthode numérique couramment utilisée pour calculer les intégrales d'échanges. Dans l'hamiltonien de Heisenberg les spins vont alors se coupler de façon parallèle ($\uparrow_i \uparrow_j$), on parle de couplage ferromagnétique, ou de façon antiparallèle ($\uparrow_i \downarrow_j$) et on parle de couplage antiferromagnétique.

D'après l'équation (1.15), on calcule la différence d'énergie entre les états antiferromagnétiques et ferromagnétiques.

L'énergie ferromagnétique est

$$E_{FM} = -2JS_1S_2 \quad (1.19)$$

L'énergie antiferromagnétique est

$$E_{AFM} = -2JS_1S_2 \quad (1.20)$$

Alors, la différence d'énergie est :

$$E_{AFM} - E_{FM} = 4JS_1S_2 \quad (1.21)$$

Alors

$$J = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{4S_1S_2} \quad (1.22)$$

D'une manière similaire, on peut généraliser le calcul pour l'Hamiltonien (1.17) et on trouve la forme de J pour $S_1 = S_2 = S$:

$$J = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{2zS^2} \quad (1.23)$$

Ou z est le nombre de plus proche voisin.

1.4.4 Transition de phase

Une transition de phase est un phénomène spectaculaire, qui correspond à une transformation qualitative et quantitative des propriétés macroscopiques d'un système thermodynamique. Elle est provoquée par la variation typique d'un paramètre intensif de contrôle de système tel que la température, la pression, le champ magnétique ou électrique. La discontinuité de certaines grandeurs qui en résulte caractérise la transition de phase. L'exemple fondamental d'une transition de phase est le passage entre les trois états de la matière (par exemple l'eau) : liquide, gaz (vapeur), solide (glace). Les états de la matière ont des propriétés physiques uniformes. Au cours d'une transition de phase, certaines

propriétés d'un système thermodynamique donné, changent de manière discontinue [50]. On distingue deux types de classification : la classification d'Ehrenfest et la classification de Landau. Dans la classification d'Ehrenfest on distingue aussi deux types de transitions : une transition de premier ordre et de second ordre. Une transition de premier ordre si la dérivée première de l'énergie libre est discontinue les transitions du premier ordre sont celles pour lesquelles la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est discontinue (présence d'un "saut" dans cette dérivée). Les transitions du deuxième ordre sont celles pour lesquelles la dérivée seconde par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre n'est pas continue. Les transitions de second ordre sont des transitions de phase dites continues ; il n'y a pas de chaleur latente associée. Exemple : transition ferromagnétique-paramagnétique. Pour décrire les transitions de phase avec changement de symétrie, Landau a introduit la notion de paramètre d'ordre m (intensif) : $m=0$ dans la phase haute température, symétrique, désordonnée. $m \neq 0$ dans la phase basse température, moins symétrique, ordonnée. Comme dans le cas de la classification d'Ehrenfest on peut définir la notion d'ordre d'une transition de phase au sens de Landau. Les transitions du premier ordre sont celles pour lesquelles le paramètre d'ordre est discontinu à la transition. Les transitions du second ordre sont celles pour lesquelles le paramètre d'ordre reste continu au passage de la transition.

TABLE 1.1 – Exemples de transitions de phase et les paramètres d'ordre correspondants [3].

Système	transition de Phase	Paramètre d'ordre
H_2O , 4He , Fe	liquide-solide	module de cisaillement
Xe, Ne, N_2 , H_2O	liquide-gaz	différence de densité
Fe, Ni	ferromagnétique-paramagnétique	aimantation
$RbMnF_2$, La_2CuO_4	antiferromagnétique-paramagnétique	aimantation
4He , 3He	superfluide-liquide normale	densité superfluide
Al, Pb, $YBa_2Cu_3O_{6.97}$	supraconducteur-métal	densité superfluide
Li, Rb, H	Condensation Bose-Einstein	condensat

1.5 Développement en séries à haute température

1.5.1 Introduction

Dans cette partie nous présentons la technique de développement en séries à haute température de la fonction de corrélation,

Les techniques de développement en séries à haute température ont débuté par un travail de Brown et Luttinger [51], ils ont calculés les quatre premiers coefficients de développement $a_1, a_2, \dots, a_4$ de χ . En 1957, Rushbrook et Wood ont calculés les $a_1, a_2, \dots, a_5$ pour les réseaux de structures cubique simple, centré, à face centré, hexagonale

et quadratiques pour le spin 1 à 3. En 1986, Stephansen et al. [52, 53] ont abouti le développement de la susceptibilité magnétique jusqu'à l'ordre 7 et à celui de la chaleur spécifique à l'ordre 6. Mais ces développements ont été limités aux interactions entre premiers voisins et pour des systèmes purs. Par la suite des calculs, introduisant les interactions entre second voisins et la dilution des sites magnétiques [54].

1.5.2 Fonction de corrélation

La fonction de corrélation de spin est définie comme la moyenne statistique du produit scalaire des vecteurs de spin $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ dans les sites i et j respectivement : $\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle$. Si les spins en i et j ne sont pas corrélés, nous avons, selon la théorie des probabilités :

$\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle = \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle$ Alors , la différence :

$$g = \langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle - \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle \quad (1.24)$$

est la fonction de corrélation (FC) des spins en i et j .

- $\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle$ fourni des informations précieuses concernant la température de Curie (T_C) pour n'importe quelle configuration de spins (ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique et héliomagnétique ...).

- $\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle$ contient des informations sur le type d'ordre magnétique à longue portée prévu pour $T \leq T_C$.

- $\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle$ donne des informations sur l'ordre magnétique à courte distance $T \geq T_C$. Elle joue un rôle important pour la détermination de la section efficace diffusée de diffraction neutronique dans la phase paramagnétique.

La fonction de répartition Z est définie comme suit :

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} \quad (1.25)$$

Où $\beta = 1/k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann et T désigne la température absolue.)

L'aimantation totale d'un système magnétique s'écrit sous la forme :

$$M = \sum S_i^z = \frac{\text{Tr} S_i^z e^{-\beta H}}{Z} \quad (1.26)$$

La susceptibilité magnétique est obtenue en dérivant l'aimantation par rapport un champ magnétique externe h

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial h} = -\beta \frac{(g\mu_B)^2}{N} \sum_{i,j} \langle S_i S_j \rangle_T \quad (1.27)$$

1.5.3 Méthode de développement en séries à haute température

La méthode de développement en séries à haute température repose sur deux travaux de Stanley Kaplan (SK) [55, 56].

L'hamiltonien du système à champ nul est exprimé par :

$$H = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.28)$$

$\vec{S}_i$ est l'opérateur de spin i, de module $\sqrt{S(S+1)}$ et J_{ij} est l'interaction d'échange entre les atomes magnétiques les plus proches voisins.

La fonction de corrélation statistique entre les spins aux sites i et j est définie par la relation suivante [56] :

$$\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle = \frac{\text{Tr} \vec{S}_i \vec{S}_j e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}} \quad (1.29)$$

$\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne statistique à la température T.

on développe le numérateur de 1.29 en séries de termes en β on obtient la relation suivante :

$$\text{Tr} \vec{S}_i \vec{S}_j e^{-\beta H} = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \beta^m \quad (1.30)$$

avec $a_m = \frac{(-1)^m}{m!} \langle \vec{S}_i \vec{S}_j H^m \rangle$, si on pose $\nu_m = \langle \vec{S}_i \vec{S}_j H^m \rangle$ alors $a_m = \frac{(-1)^m}{m!} \nu_m$

De même façon, on développe le dénominateur de 1.29 en séries de termes en β on obtient la relation suivante :

$$\text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \beta^n \quad (1.31)$$

With $b_n = \frac{(-1)^n}{n!} \mu_n$ and $\mu_n = \langle H^n \rangle_{T=\infty}$

L'expression finale de la fonction de corrélation s'écrit comme suit :

$$\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle_T = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} \alpha_l \beta^l \quad (1.32)$$

Si on pose $c_l = \frac{(-1)^l}{l!} \alpha_l$ la fonction de corrélation s'écrit sous la forme :

$$\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle_T = \sum_{l=0}^{\infty} c_l \beta^l \quad (1.33)$$

D'après (1.30), (1.31) et (1.33) on trouve

$$\sum_{l=0}^{\infty} c_l \beta^l = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} a_n \beta^n}{\sum_{n=0}^{\infty} b_n \beta^n} \quad (1.34)$$

On développe l'équation (1.34), on trouve la forme suivante :

$$\alpha_0 + \alpha_1 \beta + \alpha_2 \beta^2 + \dots = \frac{a_0 + a_1 \beta + a_2 \beta^2 + \dots}{b_0 + b_1 \beta + b_2 \beta^2 + \dots} \quad (1.35)$$

Propriété mathématique dit que deux polynômes sont égaux si les coefficients de même degré sont égaux

$$\begin{cases} a_0 = b_0 c_0 \\ a_1 = b_0 c_1 + b_1 c_0 \\ a_2 = b_0 c_2 + b_1 c_1 + b_2 c_0 \\ \dots \end{cases}$$

D'après les relations précédentes, on peut généraliser une relation qui lie les coefficients a_m , b_n et c_l tel que :

$$a_m = \sum_{p=0}^m b_{m-p} c_p \quad (1.36)$$

En remplaçant les termes a_m , b_n et c_l par leurs valeurs on obtient :

$$\frac{(-1)^m}{m!} \nu_m = \sum_{p=0}^m \frac{(-1)^{m-p}}{(m-p)!} \mu_{m-p} \times \frac{(-1)^p}{p!} \alpha_p \quad (1.37)$$

Alors

$$\nu_m = \sum_{p=0}^m \frac{m!}{p!(m-p)!} \alpha_p \mu_{m-p} = \alpha_m + \sum_{p=0}^{m-1} C_p^m \alpha_p \mu_{m-p} \quad (1.38)$$

D'où (pour $l \geq 2$)

$$\alpha_l = \nu_l - \sum_{p=0}^{l-1} C_p^l \alpha_p \mu_{l-p} \quad (1.39)$$

Toute la tâche réside dans la détermination des coefficients α_l du développement. Rushbrook et Wood [57] ont données une représentation diagrammatique des moments μ_l . Cette représentation dérive naturellement du fait qu'on peut écrire l'hamiltonien de Heisenberg sous la forme

$$H = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j = \sum_{\langle ij \rangle} O_{ij} \quad (1.40)$$

Ainsi H^l n'est autre qu'une somme de produits $\prod_{ij} O_{ij}$. Chaque produit contient l facteurs O_{ij} et pour chaque de ces facteurs O_{ij} , on peut tracer une ligne droite joignant les sites i et j . La collection de ces l lignes correspondants au produit total et le diagramme associé à ce produit. Les moments $\mu_l = H^l$ peuvent s'écrire sous la forme :

$$\mu_l = \sum_d \mu_l(d) = \sum_d P(d) < d > \quad (1.41)$$

$P(d)$ est le nombre de permutations des l lignes d'un diagramme d .

$$< d > = P(d)^{-1} \sum_d \nu_l(d) = \sum_{ij} < P(..O_{ij}..) > \quad (1.42)$$

La somme étant effectuée sur toutes les permutations P des facteurs O_{ij} . De la même façon, SK ont essayé de donner une représentation diagrammatique des quantités $\nu_l = \langle \vec{S}_i \vec{S}_j H^l \rangle$. Les sites i et j étant fixés, SK dessinent une ligne ondulée joignant ces deux sites et l lignes droites provenant de H^l , formant ainsi un diagramme $\bar{d}$.

De même façon, ils écrivent :

$$\nu_l = \sum_d \nu_l(\bar{d}) \quad (1.43)$$

On déduit directement que :

$$\alpha_l = \sum_d \alpha_l(\bar{d}) \quad (1.44)$$

Alors d'après l'équation (1.39), on a

$$\alpha_l(\bar{d}) = \nu_l(\bar{d}) - \sum_{l=0}^{l-1} C_p^l \sum_{\bar{d}_a, \bar{d}_b} \alpha_l(\bar{d}_a) \mu_{l-p}(\bar{d}_b) \quad (1.45)$$

$\sum_{\bar{d}_a, \bar{d}_b}$ est la sommation sur toutes les répartitions de $\bar{d}$ en diagrammes $\bar{d}_a$ et $\bar{d}_b$ telles que $\bar{d} = \bar{d}_a + \bar{d}_b$

Il est intéressant de noter que les équations sont jusqu'ici de validité générale, elles permettent d'être utilisées aussi bien dans les cas quantique que dans le cas classique.

1.5.4 Calcul classique

Un très bon nombre de simplifications apparaissent quand on traite les équations ci-dessous d'une façon classique plutôt que quantique. L'hypothèse caractéristique du modèle semi-classique et que l'opérateur de spin est considéré comme un vecteur $\vec{S}$ de longueur

$\bar{S}$ ou $\bar{S}^2 = S(S+1)$. Cette approximation est appelée "approximation à spin infini".

Le calcul de μ_l et ν_l engendre toute une collection de diagrammes, mais un très grand effort doit être effectué pour parvenir à séparer les diagrammes dont la contribution est nulle de ceux qui contribuent au calcul des fonctions de corrélations. Cette tâche a été accomplie par S.K [55].

Pour obtenir la fonction de corrélation statique entre de spins situés sur les sites i et j d'un réseau quelconque, il suffit de déterminer combien de fois on peut rencontrer chaque type de diagramme dans le réseau considéré. La formule générale du paramètre α_l d'un diagramme τ donné s'écrit sous la forme :

$$\alpha(\tau) = p\bar{S}^2(-2J_{ij}\bar{S}^2)^l[\alpha_l(\tau)] \quad (1.46)$$

Avec p le nombre de fois qu'apparaît le diagramme τ et à chaque diagramme, on associe un coefficient $[\alpha_l(\tau)]$ calculé et présenté dans les tables de S.K [55].

1.5.5 Méthode des approximants de Padé

Une méthode d'étude de développement en séries à haute température de la susceptibilité magnétique χ a été mise au point par Backer dans le cas du modèle d'Ising [58, 59].

Cette méthode est utilisée pour étudier les fonctions thermodynamiques au voisinage de la région critique. La méthode est utilisée pour traiter les fonctions qui présentent une singularité en un point de la région critique $x = x_0$ [54]. L'idée est de former des approximants de Padé $P_N^M(x)$ à partir d'une fonction $f(x)$ est d'écrire $P_N^M(x) = [M, N]$ sous forme d'un rapport de deux polynômes de degré N et D tel que.

$$[M, N] = P_N^M(x) = \frac{p_0 + p_1x + p_2x^2 + \dots p_Mx^M}{q_0 + q_1x + q_2x^2 + \dots q_Nx^N} \quad (1.47)$$

D'après le développement en séries à haute température de la fonction f on a

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l x^l \quad (1.48)$$

Si nous connaissons $L+1$ termes de f , alors on peut écrire

$$P_N^M(x) = \sum_{l=0}^L \alpha_l x^l \quad (1.49)$$

Les coefficients p_M et q_N seront déterminés en fonction des coefficients α_L dans le cas où la condition $M+N \leq L$ est satisfaite.

Le problème revient à résoudre L équations homogènes obtenues par la relation sui-

vante :

$$a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots a_Lx^L = \frac{p_0 + p_1x + p_2x^2 + \dots p_Mx^M}{q_0 + q_1x + q_2x^2 + \dots q_Nx^N} \quad (1.50)$$

Si la fonction f présente une singularité en un point $x = x_0$, alors on peut écrire f sous la forme

$$f(x) \propto A(x_C - x)^{-\gamma} \quad (1.51)$$

Où γ est l'exposant critique

Pour obtenir x_C , nous calculons la série de la dérivée logarithmique de χ

$$\frac{d}{dx} \text{Log}[f(x)] \approx \frac{-\gamma}{x_C - x} \quad (1.52)$$

Donc

$$\gamma = \lim_{x \rightarrow x_C} (x_C - x) \frac{d}{dx} \text{Log}[f(x)] \quad (1.53)$$

Gammel et al. se sont basés sur l'utilisation des approximants de Padé pour élaborer une méthode de développement de la susceptibilité magnétique appliquée à un modèle de Heisenberg [60], de même manière Baker a travaillé sur le modèle d'Ising. Pour plus de détails sur la méthode de développement en séries à haute température voir les thèses soutenues de Rachadi 1996, Talbi 2006 et Elgrini 2013.

1.5.6 Conclusion

La méthode de développement en séries à haute température des fonctions de corrélation, susceptibilité combinée avec la technique d'extrapolation de Padé permettent :

- Donner des résultats très compatibles avec ceux obtenus expérimentalement.
- d'estimer la température critique des systèmes magnétiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est un domaine de recherche scientifique extrêmement actif dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique dans les dernières années. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [61, 62]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que le formalisme soit établi théoriquement sur lequel repose la méthode actuelle.

L'objectif principal de DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger par l'utilisation de la densité électronique comme quantité de base pour les calculs au lieu de la fonction d'onde multiélectronique proposée par Hartree-Fock. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait la résolution directe de l'équation de Schrödinger presque irréalisable sans besoin des approximations.

Actuellement, la DFT est considérée la plus réussie et prometteuse approche pour calculer les propriétés physico-chimiques des matériaux, et par son caractère prédictif autorise aux simulations numériques de prédire les nouveaux matériaux, dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

2.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. La mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont l'objectif est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette équation

est fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, elle a été établie par Erwin Schrödinger en 1925, elle s'écrit dans sa forme indépendante du temps et non relativiste sous la forme :

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

Où

- H : c'est l'Hamiltonien total du système.
- Ψ : la fonction d'onde.
- E : c'est l'énergie propre.

L'hamiltonien H dépend du système physique décrit par l'équation de Schrödinger. Pour plusieurs systèmes physiques bien connus, comme la particule dans une boîte, un oscillateur harmonique ou dans le cas de l'atome d'hydrogène, l'hamiltonien a une forme simple, et l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement.

Dans le cas des atomes plus gros, les électrons s'interagissent, ce qui interdit les solutions analytiques. La résolution d'un système d'interaction de particules en mécanique quantiques est appelé le problème des "corps multiples" qui, malgré sa formulation simple, fait partie des problèmes les plus compliqués en physique computationnelle.

2.3 Problème à N corps

Le problème de N corps est le problème de la détermination des fonctions d'onde et des énergies d'un système composé de N électrons et M noyaux qui forment un système physique.

$$H = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (2.2)$$

Où T_n et T_e représentent respectivement l'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Tandis que V_{n-e} , V_{n-n} et V_{e-e} représentent les interactions coulombiennes entre les noyaux et les électrons, entre les noyaux et entre les électrons, respectivement. Elle est attractive pour le premier terme à cause des charges opposées du noyau et de l'électron, alors qu'elle est répulsive pour les deux autres, noyaux-noyaux, électrons-électrons. La recherche de solution de l'équation (2.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Pour un système contenant N électrons et M noyaux, le problème à résoudre est un problème à $(N+M)$ particules en interaction mutuelle. La résolution de ce problème est très complexe sans aucune simplification supplémentaire. Les deux niveaux de simplifications utilisés sont :

- Approximation de Born-Oppenheimer.
- Approximation de Hartree et Hartree-Fock.

2.4 Approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle Born et Oppenheimer [63] supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons. De ce fait, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé et les noyaux seront considérés comme étant figés. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_n = 0$) et l'énergie coulombienne due à la répulsion entre noyaux devient une constante (V_{n-n}).

La fonction d'onde s'écrit sous la forme de produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique :

$$\Psi(r, R) = \psi_{nucl}(R)\psi_{el}(r, R) \quad (2.3)$$

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour des noyaux fixes. Le problème à (N+M) corps a été simplifié pour un problème de N électrons chargés négativement et se déplaçant dans un potentiel externe des noyaux chargés positivement. Dans ce cas l'équation de Schrödinger électronique s'écrit sous la forme

$$H_{el}\psi_{el}(r, R) = E_{el}\psi_{el}(r, R) \quad (2.4)$$

L'hamiltonien (2.2) du système devient :

$$H_{el} = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (2.5)$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. L'opérateur hamiltonien défini dans l'équation (2.1) s'écrit alors sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} \quad (2.6)$$

m_i la masse de l'électron, et Z_i sa charge.

r_i, r_j définissent les positions des électrons i et j, respectivement.

R_i, r_j définissent les positions du noyau i et l'électron j, respectivement.

Bien que cette approximation réduise de façon considérable le degré de complexité de l'équation de Schrödinger, malgré ça, l'équation reste insoluble à cause de la complexité des interactions électron-électron (V_{e-e}). Alors, il faut introduire d'autres approximations pour résoudre cette équation.

2.5 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock a été développée afin de permettre la résolution du problème multiélectronique résultant de l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation a été introduite premièrement par Hartree en 1928 [64]. Ces méthodes sont largement utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules.

Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit des fonctions d'onde mono-électroniques. Cette approximation ignore l'antisymétrie de la fonction d'onde et ne vérifie pas le principe de Pauli (ne tient pas compte que pour deux électrons de même spin et ne peuvent pas être dans le même état quantique), et cherche des solutions de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i)$$

La fonction d'onde ψ est appelée "produit de Hartree" et les $\{\psi_i\}_{i=1,N}$ sont orthonormées.

L'hamiltonien H est la somme des Hamiltonien H_i qui décrit le comportement de chaque électron :

$$H = \sum H_i \quad (2.7)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent sous la forme :

$$H_i \Psi = \epsilon_i \Psi \quad (2.8)$$

Avec

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Où $V_{ext}(\mathbf{r})$ représente le potentiel dû aux interactions entre les noyaux et entre les électrons et les noyaux du système. Le potentiel $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree provenant de l'ensemble des électrons voisins dans le système.

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi_i + V_{eff}(\mathbf{r})\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.10)$$

le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(\mathbf{r})$ est le potentiel effectif subi par les électrons du système.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [65] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique ψ est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i et qui prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Coefficient de normalisation.
la fonction $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ vérifiée le principe de Pauli

Hartree et Hartree-Fock considère que les électrons sont indépendants et chaque électron évolue dans un champ extérieur crée par les autre électrons voisins, dans ces approximations, l'hamiltonien $\mathcal{H}_{el}$ de l'équation (2.5) peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H}_{el} = T[n(r)] + V_{e-e}(n(r)) + V_{ext}(n(r)) \quad (2.12)$$

avec $T[n(r)]$ le terme de l'énergie cinétique, $V_{e-e}(n(r))$ le potentiel d'interaction et $V_{ext}(n(r))$ le potentiel externe.

L'hamiltonien (2.2) du système dans l'approximation de Hartree-Fock s'écrit sous la forme :

$$H_i = -\frac{1}{2}\Delta + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

$V_{xc}(\mathbf{r})$ est appelé le terme d'échange, purement quantique et ne couple que des électrons de spins parallèle. Ce terme d'échange rend compte du fait que des électrons de même spin ont tendance à s'éviter en raison du principe d'exclusion de Pauli.

2.6 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

2.6.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT pour "Density Functional Theory", est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [66], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. La contribu-

tion de Walter Kohn par la théorie de la fonctionnelle de la densité à la compréhension des propriétés électroniques, en particulier en physique de la matière condensée, a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 1998. Cette théorie permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (2.1). Les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [61], et Fermi [67].

2.6.2 La densité électronique

La densité électronique représente une quantité centrale dans le formalisme de la DFT. C'est le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné et notée $n(r)$. La densité $n(r)$ détermine la probabilité de présence dans un volume infinitésimal centré en r . C'est une quantité scalaire dépendant de 3 variables d'espace, elle est déterminée par la fonction d'onde à N électrons qui dépend de $4N$ variables ($3N$ spatiales et N coordonnées de spin) par la formule suivante :

$$n(r) = 2N \int dr_1 \dots dr_N \psi^*(r_1 \dots r_N) \psi(r_1 \dots r_N)$$

la matrice densité :

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}'), \\ n(\mathbf{r}) &= n(\mathbf{r}, \mathbf{r}). \end{aligned}$$

La densité électronique d'un système possède notamment deux propriétés importantes :

$$n(r \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int n(r) dr = N$$

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'hamiltonien ne dépend que de la densité $n(r)$, sa construction peut se faire avec un coût linéaire par rapport au nombre d'électrons.

2.6.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [66]. Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante additive près, par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(r)$.

• **Théorème 1 :**

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité électronique des particules $n(r)$ pour un potentiel externe V_{ext} donné.

$$E = E[n(r)] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n(r)]. \quad (2.14)$$

$$F_{HK}[n(r)] = \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G(r) \quad (2.15)$$

$G(r) = T(n) + V_{e-e}$ représente l'énergie cinétique et V_{e-e} le terme d'interaction électron-électron, vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F_{HK}[n(r)]$ et $G(r)$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

• **Théorème 2 :**

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n(r)]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $V_{ext}(r)$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $n(r)$, et la densité $n(r)$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte.

$$E[n_0] = \min E[n] \quad (2.16)$$

Hohenberg et Kohn ont permis de reformuler le problème concernant la résolution de l'équation de Shrodinger en introduisant la notion de la densité électronique, mais la résolution reste impossible à cause de la complexité du terme $F_{HK}[n(r)]$ d'un système à N électrons.

2.6.4 Approche de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie e de l'état fondamental à partir de la densité électronique [68]. L'idée de Kohn-Sham est de remplacer le système réel de N électrons en interaction par un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique $n(r)$ que le système réel en interaction.

L'expression de l'énergie d'un système contenant N électrons s'interagissent entre eux prend la forme suivante :

Dans un premier temps, nous détaillons l'implémentation du potentiel d'échange-

corrélacion V_{xc} et du potentiel extérieur V_{ext} . Si l'on connaissait la forme exacte de V_{xc} , alors la DFT nous permettrait de calculer exactement l'état fondamental d'un système.

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

V_{KS} le potentiel Kohen Sham agissant sur N électrons non interagissant :

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}),$$

Où V_{xc} le potentiel d'échange-corrélacion.

Alors l'équation de Schrödinger prend la forme :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + [V(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Dans la DFT, l'énergie d'échange-corrélacion E_{xc} n'est pas égale à l'énergie associée au potentiel d'échange-corrélacion V_{xc} , alors :

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int V_c(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

On décompose généralement E_{xc} en deux termes d'échange et de corrélacion :

$$E_{xc}[n(r)] = E_x[n(r)] + E_c[n(r)] \quad (2.18)$$

La forme exacte de $E_{xc}[n(r)]$ est inconnue. Pour pouvoir faire le calcul, il faut avoir une approximation pour le terme d'échange-corrélacion, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. Donc l'utilisation des approximations est toujours présente et pour cela nous présentons ici quelques approximations qui ont été utilisées par la DFT.

2.6.5 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale (Local Density Approximation) [69] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélacion. Dans cette approximation, la densité de charge est supposée varier lentement dans chaque petit volume (densité locale) qui est modélisée comme un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange et de corrélacion E_{xc} est écrite avec cette approximation sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

Où $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ représente la densité d'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$. La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en deux termes l'un d'échange et l'autre de corrélation.

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \quad (2.20)$$

Pour les systèmes magnétiques et pour prendre en compte le spin électronique, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin up et down.

Bien que simple, LDA réussit à produire de bons résultats, mais comme beaucoup d'autres approches, elle a ses propres limites. Parmi eux se trouvent les suivants :

- Il ne parvient pas à faire des prévisions précises pour les oxydes métalliques, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard.
- Les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants sont toujours sous-estimées.
- Il donne généralement des valeurs larges pour les énergies de cohésions et des modules de bulk.

2.6.6 Approximation de gradient généralisé (GGA)

L'approximation de gradient généralisé (GGA) a le but de corriger les défauts de LDA. L'idée directrice est de prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant sa dérivée première ∇n dans l'expression de l'énergie d'échange corrélation. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit de la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r}) \nabla n] d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

Pour traiter la fonctionnelle $\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$, il existe plusieurs types d'approximation GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [70] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [71]. Notons qu'il existe des développements en gradients de plus haut degré. Par exemple, la méta-GGA de Perdew et al. [72].

Pour décrire les systèmes fortement corrélés, comme les métaux de transitions, il faut tenir compte les corrélations des électrons de l'orbitale d ou f. La méthode la plus répandue est le GGA+U [73]. GGA+U consiste à rajouter à la fonctionnelle GGA un Hamiltonien de type Hubbard. Le terme "U" désigne l'interaction de Coulomb intra-atomique s'appliquant aux orbitales localisées. L'approche GGA+U s'applique pour déterminer le bandgap en bonne précision pour les semiconducteurs ou isolants.

2.6.7 La polarisation en spin

Pour les systèmes magnétiques comme dans le cas des métaux 3d, la densité électronique dépend de la polarisation de spin. La densité électronique est subdivisée en deux densités scalaires, de spin up ($\uparrow$) et de spin down ($\downarrow$) [74] :

$$n(r) = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r) \quad (2.22)$$

La somme de leurs integrales :

$$\begin{aligned} \int n(r)dr &= \int n_{\uparrow}(r)dr + \int n_{\downarrow}(r)dr \\ &= N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \\ &= N \end{aligned}$$

Ou N est le nombre total d'électrons du système. $N_{\uparrow}$ ($N_{\downarrow}$) est le nombre d'électrons de moment de spin $\uparrow$ ($\downarrow$). L'aimantation M de chaque atome (le spin atomique) est la différence entre les deux densités électroniques :

$$M = N_{\uparrow}(r) - N_{\downarrow}(r) \quad (2.23)$$

Dans cette approximation de polarisation en spin, l'énergie d'échange corrélation définie par l'équation (2.18) se modifie légèrement et prend la forme suivante :

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int dr n(r) \epsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](r) \quad (2.24)$$

A la fin des années 1980, la DFT est étendue aux systèmes de spins non colinéaires [75]. Au cours de cette thèse, nous n'utiliserons que le calcul polarisé en spin colinéaire.

2.6.8 Pseudopotentiels

L'utilisation d'un pseudo-potentiel (PP) pour l'objectif de simplifier et d'accélérer les calculs DFT. Dans l'approximation de pseudo-potentiel, on part du principe que les propriétés chimiques d'un système sont gouvernées par les électrons de valence, car les électrons de cœur, considérés comme fortement liés au noyau de l'atome et faiblement participent aux liaisons chimiques ou à la cohésion du solide. Dans l'approximation des pseudo-potentiels, le potentiel coulombien du noyau et des électrons de cœur est fixé (c'est l'approximation des cœurs gelés) et remplacé par un potentiel effectif qui agit sur les électrons de valence. Cette approximation a été introduite pour la première fois par Hans Hellmann en 1934. L'avantage de cette approximation est que le calcul de l'énergie totale d'un système dans la résolution des équations de Kohn-Sham prend moins de temps.

Il existe plusieurs formes de pseudo-potentiels, les plus répandues et utilisées de nos jours sont celles à norme conservée, ultrasoft et empirique.

- Les premiers pseudo-potentiels étaient empiriques mais une amélioration importante a été apportée par l'introduction de la condition de conservation de la norme, qui a permis de définir des pseudo-potentiels sans paramètres ajustables, et qui a eu pour conséquence directe une meilleure précision et une meilleure transférabilité.

- Les pseudo-potentiels à norme conservée (NCP) découlent des critères énoncés par Hamann, Schluter et Chiang pour obtenir un "bon" pseudo-potentiel [76], les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité

- Le pseudo-potentiel ultra-soft (USPPs) [77] correspond à une volonté de rendre encore plus douce les pseudo-fonctions d'onde. Vanderbilt a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudo-potentiels traditionnels avec des énergies de coupure nommées E_{cutoff} encore plus basses.

Il reste de noter qu'une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire mieux le système. Pour réduire la base et de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à l'énergie E_{cutoff} . Généralement, On choisit une énergie de E_{cutoff} plus élevée que possible pour supprimer les ondes de faibles participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales électroniques fortement liées. Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants.

2.7 Code de calcul : Quantum ESPRESSO

Quantum EPRESSO (QE) est un acronyme de **opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization**. Quantum Espresso est une suite de programmes gratuites pour la recherche scientifique, le programme est sous licence GNU GPL [78,79], basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il utilise les ondes planes comme base de projection et fonctionne sur plusieurs types des pseudo-potentiels comme les pseudo-potentiels à norme conservée (NCPs), Ultrasoft (USPPs), ou par des bases de type PAW.

Quantum ESPRESSO présente un très grand intérêt dans la caractérisation et la compréhension des matériaux, il est devenu l'un des meilleurs code de simulation utilisée en physique des matériaux et en chimie quantique. Il utilise les conditions aux limites périodiques pour traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels

à norme conservée (NCPs), Ultrasoft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées GGA +U (le terme de corrections), meta-GGA et fonctionnelles hybrides), incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite).

Parmi les calculs de base pouvant être réalisés par QE on peut trouver les types suivants :

- Structure de bandes , densité des états (résolution des équations de Kohn Sham).
- Optimisation géométrique (relaxation) est réalisée en utilisant l'algorithme de Broyden Fletcher Goldfarb Shanno (BFGS) pour le but de déterminer les coordonnées atomiques, la forme et la taille de la cellule primitive.
- Les interactions électron-phonon.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Le composant central de QE est le code PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field), qui effectue les calculs auto-cohérents que la plupart du reste du QE nécessite pour fonctionner.

2.7.1 PWscf

Le PWscf est un ensemble de algorithmes de calculs effectuant dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les équations de Kohn-Sham nous fournissent une approche pratique pour déterminer l'énergie et la densité des particules d'un système à l'état fondamental [68]. Ces calculs essentiellement utilise l'équation de Schrödinger pour effectuer les calculs de type auto-cohérents et sont réalisés par l'algorithme Pwscf implémenté dans le package de Quantum ESPRESSO.

La figure 2.1 illustre le processus de résolution des équations de Kohn-Sham (KS) d'une manière itérative pour la densité électronique. Ce processus commence par une première estimation de la densité électronique initiale n_{in} . En générale, la densité électronique n_{in} est la superposition des densités atomiques :

$$n^{in} = n^{cristal} = \sum_{at} n^{at} \quad (2.25)$$

La densité n_{in} est utilisée pour déterminer le potentiel effectif de Kohn-Sham (V_{eff}), qui est utilisé plus tard pour déterminer la solution de système à l'état fondamental. Pour obtenir la nouvelle densité électronique, le cycle de champ auto-cohérent (self-consistence field (scf) utilise la solution des équations de Kohn-Sham. Lorsque la densité électronique est calculée le système vérifie la convergence ; si la convergence est atteinte, le système

continue à évaluer les observables tel que l'énergie totale. Sinon, le système recommence à zéro en mélangeant la dernière valeur calculée de la densité électronique n_{out} avec la densité initiale n_{in} de façon suivante : $n_{i+1}^{in} = (1 - \alpha)n_i^{in} + \alpha n_i^{out}$ ou α représente le paramètre de mélange et i représente $i^{ième}$ itérations. Cela continue jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Dans QE, le système se termine après une centaine d'essais même si que le point de convergence n'est pas atteint.

Dans ce travail le cycle scf a été utilisé dans QE pour déterminer la densité des états et la bande structure de quelques ferrites spinelles, des anti-perovskites (TM_4N) et de CrX (X=N et As).

Les calculs de structure de bande et de la densité des états sont effectués à l'aide du code PWscf implémenté dans QE après avoir exécuté un cycle scf en exécutant un programme appelé *pw.x* [78]. Pour effectuer des calculs de structure de bande, la densité des états et de tracer les structures de bandes et les densités des états, il doit exécuter quatre programmes de PWscf, à savoir : *pw.x* le fichier de base, *bandes.x* pour le calcul de la structure de bande, *projwfc.x* pour la densité d'état et *plotband.x* [78] pour tracer la densité d'état et la structure de bande.

Le fichier d'entrée de base *pw.x* contient des commandes permettant au système d'effectuer la détermination de convergence. Généralement, la structure des fichiers d'entrées de base *pw.x* est constituée de deux groupes : NAMELISTES et *INPUT_CARDS*.

Pour les NAMELISTES il y a trois d'entrées obligatoires :

- **&CONTROL** : sont des variables d'entrée qui contrôlent le type de calculs effectuée et la quantité d'entrée / sortie (scf, nscf, bands, realx,...).
- **&SYSTEM** : des variables d'entrée qui spécifient le système
- **&ELECTRONS** : sont des variables d'entrées qui contrôlent les algorithmes utilisés pour parvenir à une solution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham.

Les *INPUT_CARDS* fonctionnent également avec les trois fichiers obligatoires ci-dessous.

- **ATOMIC_SPECIES** : spécifie le nom, la masse et les pseudopotentiels utilisés pour chaque espèce du système.
- **ATOMIC_POSITIONS** : spécifie les coordonnées de chaque atome dans la cellule unitaire.
- **K-POINTS** : spécifie le nombre des k-points (kx,ky,kz) ou les coordonnées et poids des k-points utilisés pour la Zone de Brillouin.

Il existe d'autres entrées facultatives.

- **&IONS** (facultatif) : variables ioniques utilisées dans le cas de calcul de relaxation pour optimiser la structure géométrique, généré souvent par l'algorithme BFGS .

- **&CELL** (facultatif) : utilisé dans le calcul de relaxation pour optimiser la structure géométrique (permis d'insérer la pression, température, ...).

Les structures cristallines des matériaux étudiés ont été générées par l'utilisation du Code PWscf (fichiers d'entrée) afin de mettre en œuvre dans le logiciel de visualisation informatique Xcrysden [80, 81]. Pour la connaissance les positions des atomes et produire la première zone de Brillouin des matériaux étudiés. Plus de détails sur le fonctionnement et les performances des codes QE peuvent être trouvés dans son site Web [82], sa documentation générale, et en particulier la documentation spécifique au code.

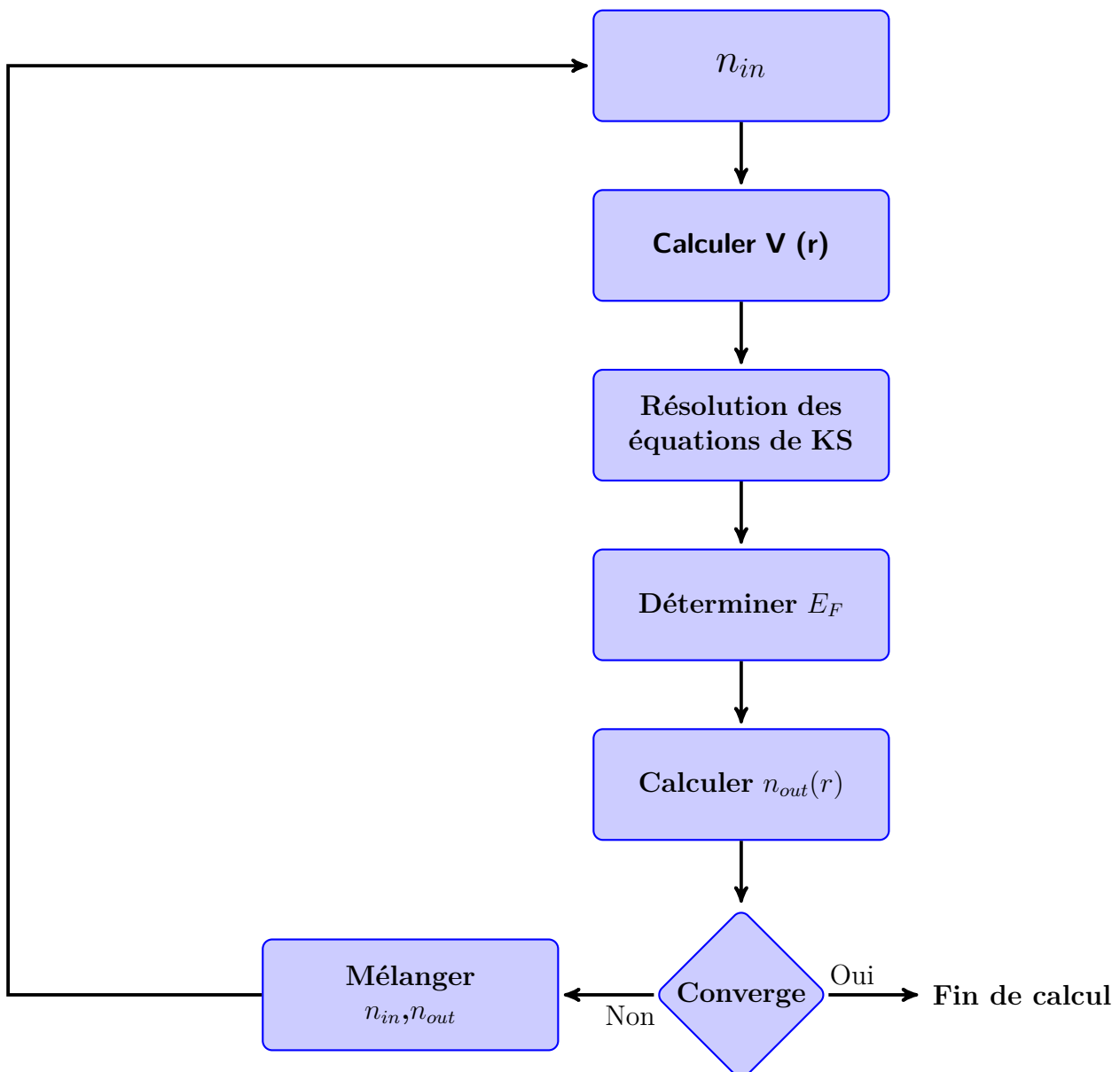


FIGURE 2.1 – Principe du cycle auto-cohérent du programme QE

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principales méthodes et les approximations utilisées pour résoudre numériquement l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons.

Nous avons exposé que la DFT est basée sur deux grandes types d'approximations pour parvenir à résoudre l'équation de Schrödinger : L'un sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation et l'autre sur les pseudo-potentiels. Pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation nous présentons deux approches GGA et GGA+U, qui offrent des descriptions plus proches des résultats expérimentaux, malgré des disparités au niveau du paramètre de maille. Et pour le pseudo-potentiel nous avons présenté deux types importants de PP : PP à norme conservée et PP ultrat-soft. Enfin, nous avons donné aussi un aperçu sur le principe de fonctionnement du code utilisé dans notre thèse qui est le Quantum ESPRESSO et le composant central de QE, c'est le code PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field), qui effectue les calculs auto-cohérents (scf).

Méthode de Simulation Monte Carlo et modèles de spin

3.1 Introduction

La simulation de Monte Carlo (MCS) est une méthode qui appartient aux méthodes atomistiques qui peuvent utiliser des résultats empiriques ou *ab initio*, ainsi que la mécanique statistique classique, pour déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport des systèmes [83]. Dans cette simulation, on tente de suivre la "dépendance temporelle" d'un modèle pour lequel le changement, ou la croissance, ne se déroule pas d'une manière rigoureusement prédéfinie, mais plutôt d'une manière stochastique qui dépend d'une séquence de nombres aléatoires qui est générée au cours de la simulation [1]. Les méthodes de Monte Carlo, qui constituent la classe la plus grande et la plus importante de méthodes numériques utilisées pour résoudre des problèmes de physique statistique dans les cas d'équilibre et hors équilibre [84]. Parmi les plus populaires des algorithmes numériques puissants, cette méthode basée sur les algorithmes de Metropolis vient en premier de dix algorithmes du 20^{ème} siècle [85]. Cependant, la seule limitation de cette méthode puissante, comme d'autres outils numériques, est liée au temps de calcul et à la mémoire de l'ordinateur [83]. Ainsi en absence des solutions exactes qui n'existent que pour le modèle d'Ising et le modèle de Potts à deux dimensions, l'utilisation des méthodes d'approximations s'impose.

Les modèles de spins ont initialement été introduits pour la description du magnétisme dans les matériaux ferromagnétiques. Les modèles classiques, notamment le modèle d'Ising ont joué un rôle important depuis la naissance du magnétisme mais, de nos jours, l'intérêt est plus porté sur les modèles quantiques et les phénomènes qui leur sont associés.

Dans ce chapitre, la méthode de Monte Carlo est présentée et nous commençons par introduire une description des modèles de spin. Ainsi, une présentation de La simulation

stochastique utilisée dans cette étude qui est la MCS avec l'algorithme d'échantillonnage le plus connu, l'algorithme de Metropolis qui permet de générer numériquement de différentes configurations du modèle d'Ising. Ensuite, l'approche formelle de la théorie du champ moyen (MFT), qui étudie le comportement de grands systèmes stochastiques complexes en les réduisant à des modèles plus simples, est discutée.

3.2 Modèles de spin

3.2.1 Modèle d'Ising

Avant de présenter le modèle d'Ising, il est essentiel de donner un bref aperçu sur les différents modèles de spin développés dans le domaine de la physique statistique. Dans ce contexte, plusieurs modèles de spin ont été réalisés en fonction de degré de liberté et sur les interactions atomiques en considération. La nature de ces modèles peut être traitée soit dans le contexte de la physique classique, soit dans le contexte de la physique de mécanique quantique. Il existe en gros trois catégories de modèles de spin :

- Modèles basés sur des spins discrets tels que le modèle d'Ising [86, 87] et le modèle de Potts [88, 89].
- Modèles basés sur des spins continus tels que le modèle XY de vecteurs unitaires bidimensionnels, les vecteurs unitaires tridimensionnels du modèle Heisenberg classique [90, 91] et les vecteurs unitaires à n dimensions (modèle n -vecteurs ou modèle $O(n)$) [92].
- Modèles basés sur des configurations de flèches le long des liens du réseau, comme dans les modèles de sommets de Baxter [93].

L'étude des propriétés magnétiques dans ce travail est basée sur la réduction du système étudié en modèles simples composés de variables discrètes qui représentent des moments dipolaires magnétiques de spins atomiques qui ne peuvent prendre que deux directions (vers le haut (up) ou vers le bas (down)). Par conséquent, les modèles les plus appropriés peuvent décrire les propriétés magnétiques considérées sont ceux basés sur des spins discrets tels que le modèle d'Ising. Ce modèle, nommé d'après le physicien Ernst Ising, fournit la base pour l'étude de tous les systèmes traités par la MCS dans cette thèse. La différence entre le modèle d'Ising et le modèle bien connu, sous le nom de modèle d'Heisenberg, est que le premier décrit les spins comme des dipôles qui ne peuvent avoir que deux directions possibles dans l'espace, vers le haut (up) ou vers le bas (down), tandis que le second permet aux vecteurs de spin de pointer dans toutes les directions. Le modèle d'Ising a été utilisé efficacement pour étudier les transitions de phase [94] d'un réseau carré bidimensionnel qui est le modèle le plus simple pour montrer la transition

magnétique. Ce modèle a été proposé d'abord comme un problème par Wilhelm Lenz en 1920 à son étudiant Ernst Ising pour étudier un réseau magnétique unidimensionnel sans transition de phase [87]. Ising lui-même a résolu le modèle unidimensionnel d'Ising dans sa thèse en 1924. Beaucoup plus tard, en 1944, Lars Onsager a donné une description analytique du réseau carré bidimensionnel Modèle d'Ising [95]. La méthode de la matrice de transfert est généralement la méthode utilisée pour résoudre ce modèle, mais il existe d'autres méthodes plus précises basées sur des approches liées à la théorie quantique des champs. Dans les systèmes larges, comme les structures complexes des antiperovskites, pour étudier les transitions de phase et autres propriétés magnétiques dans le cadre du modèle d'Ising il est indispensable d'utiliser une simulation numérique comme la MCS ou une théorie d'approximation comme la théorie du champ moyen (MFT).

Dans le modèle d'Ising, l'opérateur de spin S est un nombre qui représente la composante de l'axe z de spin et généralement $S = \pm 1$ (1 pour spin up et -1 pour le spin down). Le paramètre d'ordre (aimantation dans le cas d'un composé réel) $m = \langle S \rangle$ est donc unidimensionnel.

Pour un réseau de spin de dimension d , l'hamiltonien d'Ising est donné par :

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (3.1)$$

Où $\langle ij \rangle$ désigne une somme sur les sites qui sont les plus proches voisins, h est le champ magnétique extérieur, S_i représente le spin au site i et J_{ij} est l'interaction d'échange.

L'hamiltonien se compose de deux sommes. La première concerne les interactions entre les spins adjacents. La deuxième somme se réfère à l'énergie résultante d'un champ magnétique externe noté h . Par convention, la fonction hamiltonienne ne contient que des signes moins sur ses termes. Cette convention de signe a permis de classer le modèle d'Ising selon le signe du couplage d'échange J_{ij} , alors :

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

Par conséquent, le modèle d'Ising est appelé ferromagnétique si la configuration dans laquelle les spins les plus proches voisins ont la même direction de polarisation a une probabilité plus élevée. À l'opposé, le modèle est antiferromagnétique si la majorité des spins les plus proches voisins sont dans une configuration antiparallèle. Sinon, la convention de signe dans le deuxième terme de l'hamiltonien fournit la manière dont un spin S_i interagit avec le champ extérieur. Par conséquent, pour :

- $h > 0$, le spin S_i préfère d'obtenir la direction positive du champ externe.
- $h < 0$, le spin S_i préfère d'obtenir la direction opposée du champ externe.

- $h = 0$, le spin S_i n'est pas influencé par le champ extérieur.

Suite à cette classification conventionnelle, il semble que la probabilité de configuration est le paramètre principal pour décrire le comportement magnétique d'un système dans le cadre de modèle d'Ising. Ainsi, la probabilité de trouver le système dans un état s donné (de configuration) est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$p_s = \frac{e^{-\frac{E_s}{k_B T}}}{Z} \quad (3.2)$$

Où $\beta = \frac{1}{k_B T}$, avec k_B est la constante de Boltzmann et T est la température de système. Pour simplifier, k_B est souvent prise égale à 1. Z est la fonction de partition donnée par l'expression suivante :

$$Z = \sum_{\{s\}} \exp\left(\frac{-E_s}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

où s est l'état de spin et E_s est l'énergie de système à l'état s .

En absence de champ magnétique externe et en supposant que tous les plus proches voisins $\langle ij \rangle$ ont la même force de couplage d'échange $J_{ij} = J$, le modèle Ising peut être simplifié par la forme suivante :

$$H = -J \sum_{ij} S_i S_j \quad (3.4)$$

Il est bien connu que le modèle d'Ising a une transition de phase à une température finie pour les systèmes de dimension $d > 1$. Pour un système de dimension $d = 1$ la transition se produit à $T = 0$. Par conséquent, $d = 1$ est connu pour être la dimension critique inférieure du modèle d'Ising.

Ce modèle indique qu'en basse température, les spins sont bien ordonnés et la valeur du paramètre d'ordre M (aimantation) est différente de zéro, alors qu'à haute température, les spins sont désordonnés et M disparaît. Au passage de l'ordre au désordre on peut identifier soit la température de Curie si le système montre essentiellement un ordre ferromagnétique ou la température de Néel si le système affiche essentiellement un ordre antiferromagnétique. Par conséquent, ce modèle est le modèle de base le plus approprié pour étudier toutes les transitions ordre-désordre dans les composés magnétiques.

3.3 Simulation de Monte Carlo :

La méthode de MCS est essentiellement définie comme une technique de résolution de problèmes qui utilisent l'approximation des probabilités pour certains résultats en

exécutant plusieurs essais, appelés simulations, reposant sur des variables sélectionnées au hasard. Cette technique a pris son nom d'après la ville de Monaco, où les jeux de hasard sont les principales attractions de ses casinos. La roulette, les machines et les dés font partie de ces jeux de hasard qui présentent un comportement aléatoire.

3.3.1 Définition et intérêt

En principe, les méthodes de Monte Carlo permettent de résoudre des problèmes qui admettent l'interprétation probabiliste. Ces méthodes font partie d'un ensemble d'algorithmes de calcul basé sur un échantillonnage aléatoire répété pour obtenir des résultats numériques à l'équilibre. La MCS a prouvé son utilité dans la recherche des systèmes avec de nombreux degrés de liberté couplés, tels que les structures cellulaire, solides fortement couplés, matériaux désordonnés et fluides. C'est intéressant de noter que les méthodes de Monte Carlo sont couramment utilisées dans d'autres domaines que la physique.

Ainsi, en entreprise, les techniques MCS sont utiles dans la modélisation des phénomènes avec un degré d'incertitude élevé des données initiales comme le calcul du risque ; dans l'application aux problèmes d'exploration spatiale et pétrolière ; en maths, MCS est effectué pour évaluer les intégrales définies multidimensionnelles dans le cas des conditions aux limites compliquées ; Prédictions fournies par les méthodes MCS en terme d'échec, dépassements de coûts (coûts inattendus apparaissant dans le budget suite à une sous-estimation du coût réel lors de la budgétisation) et les dépassements d'horaire sont généralement plus précis que les intuitions humaines ou autres méthodes alternatives [96]

Dans des domaines comme la physique statistique, la physique de la matière atomique et condensée, la méthode de MCS est largement utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport des systèmes physiques. Le processus clé dans la MCS est de suivre la "dépendance temporelle" d'un modèle pour lequel le changement, ou la croissance, ne se déroule pas d'une manière rigoureusement prédéfinie, mais plutôt d'une manière stochastique qui dépend d'une séquence de nombres aléatoires qui est générée pendant la simulation [1].

La MCS est basée sur la résolution numérique des systèmes en observant leur évolution dans le temps jusqu'à atteindre l'équilibre, et c'est donc la classe la plus importante de techniques numériques utilisées pour résoudre des problèmes dans le domaine de la physique statistique soit dans le cas d'équilibre ou en cas de déséquilibre [84]. Cette MCS est généralement basée sur un algorithme d'échantillonnage. Parmi plusieurs algorithmes utilisés dans les processus de MCS, l'algorithme de Metropolis est le plus populaire et le plus simple, qui est applicable à une large classe de problèmes impliquant des situations de début et de fin. L'algorithme a été nommé d'après Nicholas Metropolis qui a d'abord proposé de résoudre le cas particulier de l'ensemble canonique par l'utilisation de cet

algorithme [97]. L'algorithme de Metropolis est une méthode de Monte Carlo en chaîne de Markov (MCMC) qui utilise une distribution de probabilité pour créer des échantillons dans une séquence aléatoire. L'idée principale de cet algorithme sera décrite dans les sections suivantes. L'utilisation de la méthode MCS en combinaison avec l'algorithme Metropolis révèle sa grande efficacité dans l'étude des propriétés physiques des composés aux structures complexes et interactions et comportements complexes imbriqués, mais son pouvoir est encore limité par le temps de calcul et la mémoire nécessaires [83].

Les systèmes de matière condensée sont bien connus pour être traités dans le contexte de la mécanique statistique qui a été conçue essentiellement pour calculer leurs propriétés. Cette branche de la physique est basée sur un concept qui considère que dans un système les grandeurs microscopiques reflètent étroitement les phénomènes macroscopiques observés dans ce système [83]. La contrainte principale est le grand nombre de particules dans un système de matière condensée qui implique de nombreux problèmes liés à la structure et au type d'interactions se produisant dans le système, ce qui rend difficile de trouver des réponses concrètes à toutes les questions envisagées. Ainsi, il est évident que les réponses apportées par les méthodes analytiques ne sont que des réponses approximatives. Par conséquent, les méthodes de simulation comme les MCS sont des techniques informatiques numériques qui sont maintenant largement utilisées comme des méthodes complémentaires importantes pour développer davantage la compréhension des systèmes et phénomènes complexes de physique.

Les transitions de phase ordre-désordre et les phénomènes critiques, le repliement des protéines dans un contexte biologique, etc. sont quelques-uns de ces systèmes et phénomènes qui sont étudiés en utilisant MCS. En outre, d'autres problèmes de physique utilisent de plus en plus les méthodes de simulation classiques comme techniques d'approximation après des cartographies appropriées telles que le vaste domaine de la physique des particules élémentaires, la gravité quantique et les problèmes statistiques quantiques [84,98].

Au cours des dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour les phénomènes et transitions de phase magnétiques par les physiciens théoriques et expérimentaux de la matière condensée [90,91,99]. Afin de développer des matériaux magnétiques à haute performance pour utiliser dans des applications technologiques comme la spintronique, de nombreuses recherches ont été menées pour étudier les propriétés magnétiques et les transitions dans des phases de modèles magnétiques décrivant ces matériaux magnétiques.

Les techniques d'approximation dans ce domaine de recherche sont des outils basés sur des théories essentiellement effectuées pour décrire des transitions de phase théoriques qui sont difficiles à traiter par les outils mathématiques habituels pour obtenir des solutions analytiques exactes.

Dans cette thèse, comme nous le verrons, certaines de ces techniques sont plus précises que d'autres. Depuis plusieurs années, de grands efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés magnétiques et des transitions de phase des systèmes magnétiques en utilisant diverses techniques d'approximation comme MFA [91], groupe de renormalisation [100], développement en séries [101] et MCS [102]. Parmi ces techniques et d'autres, la MCS est reconnue de donner des résultats plus précis très proches de ceux fournis par des solutions exactes et compatibles avec les résultats expérimentaux.

3.4 Concept de simulation de Monte Carlo

Une quantité observable est généralement définie comme une fonction X de spins. L'espérance (également appelée valeur moyenne) de toute quantité observable, telle que l'aimantation ou l'énergie interne, est idéalement calculée en faisant la moyenne de la quantité dans l'espace des phases sur tous les états de spin de système, qui est dans l'ensemble canonique, désigné par :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{s\}} X_s \exp\left(\frac{-E_s}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

Où la somme s'exécute sur tous les états de spin S de système. L'espace d'états est discret dans ce cas spécifique de spins, mais dans d'autres cas il peut être continu.

Pratiquement, si l'on considère un système réduit dans un modèle d'Ising présenté sous forme de réseau comprenant des sites dans lesquels les spins S sont situés, avec deux états de spin, la somme notée dans l'équation (3.5) doit s'exécuter sur toutes les configurations $\{S\}$ dans l'espace d'états. Le nombre de configuration est donc très grand, ce qui rend très difficile le calcul de la fonction de partition Z . En conséquence il devient plus difficile le calcul des valeurs d'espérance en utilisant les techniques standards habituellement utilisées pour résoudre les intégrales. Une autre technique basée sur un échantillonnage aléatoire des configurations de spin $\{S\}$ adaptables en fonction de l'équation (3.5) donnent en fait une estimation très peu fiable des moyennes requises. Ceci est dû au fait que la région importante dans l'espace de phase de haute dimension est relativement restreinte de telle sorte qu'elle devient trop rarement touchée par l'échantillonnage aléatoire. La détermination des moyennes requises est étroitement liée aux configurations de spin dans cette région pertinente. Afin de résoudre cette difficulté, une idée est de faire un échantillonnage restreint uniquement à ces configurations importantes. Cette procédure d'échantillonnage est bien connue sous le nom d'échantillonnage d'importance [98, 103].

En plus de l'échantillon important, le MCS est également basé sur d'autres idées comme l'ergodicité, l'équilibre des détails et la probabilité d'acceptation.

- **Échantillon important**

Les valeurs attendues des quantités thermodynamiques récupérées par la MCS sont calculées sur la base des états que le système suppose au fil du temps. Le système n'assume pas nécessairement tous les états possibles pendant les mesures. Les systèmes réels se comportent comme une sorte de MCS au cours de leur évolution vers définir leurs propriétés. Les états d'échantillonnage ne sont pas équiprobables, mais sont distribués selon la distribution de probabilité de Boltzmann donnée dans l'équation (3.2). Cette distribution est principalement utilisée pour améliorer l'estimation de la valeur attendue. Par conséquent, le concept de "l'échantillon important" est de créer une chaîne de Markov appropriée dans laquelle les configurations sont choisies en fonction de leur distribution de probabilité de Boltzmann (l'équation 3.2).

Généralement, la MCS utilise la chaîne de Markov pour générer de manière aléatoire les configurations du système. La transition vers une configuration notée "b" dépend uniquement de la configuration précédente notée "a", mais pas sur l'ensemble des configurations dans l'espace d'états. Cela signifie que la transition, qui peut suivre la probabilité ($W(a \rightarrow b)$), dans une chaîne de Markov est presque locale dans le temps. Une chaîne de Markov peut être décrite comme suit :

$$\{\dots \xrightarrow{W} \{S_i\} \xrightarrow{W} \{S_i\}' \xrightarrow{W} \{S_i\}'' \xrightarrow{W} \dots\} \quad (3.6)$$

Où W est la probabilité de transition d'une configuration " $a \equiv \{S_i\}$ " vers une configuration " $b \equiv \{S_i\}'$ ". Cette probabilité doit respecter les conditions données par :

$$\begin{aligned} W(\{S_i\}' \rightarrow \{S_i\}') &\geq 0 \quad \text{pour tous } \{S_i\}, \{S_i\}' \\ \sum_{\{S_i\}'} W(\{S_i\}' \rightarrow \{S_i\}') &= 1 \quad \text{pour tous } \{S_i\} \\ \sum_{\{S_i\}} W(\{S_i\}' \rightarrow \{S_i\}') p(\{S_i\}) &= p(\{S_i\}') \quad \text{pour tous } \{S_i\}' \end{aligned}$$

Par conséquent, une chaîne de Markov est construite par une succession d'états qui satisfont la probabilité de Boltzmann. Ce processus de construction de succession, également connu sous le nom de processus de Markov, conduisant à la distribution de Boltzmann s'appelle "arriver à l'équilibre". L'ergodicité et l'équilibre des détails sont des idées supplémentaires nécessaires pour réaliser le processus de Markov.

- **Ergodicité**

L'idée derrière la condition d'ergodicité est que le système peut, à partir d'un état donné, prendre n'importe quel état possible après un temps suffisamment long au cours de processus de Markov. La condition d'ergodicité n'est pas satisfaite si toutes les probabilités de transition à partir d'un état donné sont nulles.

- **Balance détaillée**

La condition de la balance détaillée assure que la distribution de probabilité de Boltzmann générée après que le système considéré atteint l'équilibre, est la plus grande de toutes les autres distributions. Si le système est en équilibre, les probabilités de transition d'un état vers le même état sont égales :

$$\sum_a p_a W(a \rightarrow b) = \sum_b p_b W(b \rightarrow a) \quad (3.7)$$

Selon la condition $\sum_a W(a \rightarrow b) = 1$, on peut obtenir

$$p_a = \sum_b p_b W(b \rightarrow a) \quad (3.8)$$

Pour tout ensemble de probabilités de transition, qui satisfait l'équation (3.7), la distribution p_a sera la distribution d'équilibre impliquée par la dynamique du processus de Markov. Malheureusement, satisfaire cette équation ne garantit pas d'atteindre la distribution p_b de n'importe quel état du système [104].

Pour démontrer ceci, considérons que les probabilités de transition $W(a \rightarrow b)$ sont les éléments de la matrice W (matrice de Markov).

Considérant $q_a(t)$, si nous mesurons le temps t mis dans chaque état le long de la chaîne de Markov, la probabilité d'être dans l'état b à un instant $t + 1$ est donnée par

$$q_b(t + 1) = \sum_a W(a \rightarrow b) q_a(t) \quad (3.9)$$

En notation matricielle, l'équation (3.9) est donnée comme suit :

$$Q(t + 1) = W Q(t) \quad (3.10)$$

$Q(t)$ est le vecteur dont les coordonnées sont les différents poids statistiques $q_a(t)$.

Si le processus de Markov atteint l'équilibre :

$$Q(\infty) = W.Q(\infty) \quad (3.11)$$

Si le processus de Markov atteint le cycle limite [84] :

$$Q(\infty) = W^n.Q(\infty) \quad (3.12)$$

Où n est la taille du cycle.

L'équation (3.9) ne garantit donc pas l'équilibre défini par la distribution p_a . Pour sur-

monter cette difficulté on impose la condition d'équilibre de détail donnée par :

$$p_a W(a \rightarrow b) = p_b W(b \rightarrow a) \quad (3.13)$$

Cette condition sert à éliminer le cycle limite. Quand le temps approche de l'infini, $Q(t)$ tend exponentiellement vers le vecteur propre correspondant à la plus grande valeur propre de W (propriété des matrices stochastiques). À partir de l'équation (3.11) la plus grande valeur propre de la matrice de Markov est 1. L'équation (3.9) peut s'écrire :

$$p = Wp \quad (3.14)$$

À l'équilibre, $Q(t)$ tend vers p lorsque le temps approche de l'infini. Les systèmes réels satisfont la condition "d'équilibre détaillée". Pour avoir la distribution de Boltzmann à l'équilibre, une condition supplémentaire est donnée par :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{p_b}{p_a} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (3.15)$$

Les équations (3.9) et (3.15) sont des conditions nécessaires au choix de la transition de probabilité $W(a \rightarrow b)$. L'objectif principal est donc de créer un programme qui construit la chaîne de Markov en fonction des probabilités de transition.

Le programme doit fonctionner suffisamment longtemps pour garantir que $q_a(t)$ tend vers la valeur de distribution de Boltzmann p_a à l'équilibre. Un choix simple de la probabilité de transition est :

$$W(a \rightarrow b) \propto e^{-\frac{1}{2}\beta(E_a - E_b)} \quad (3.16)$$

Mais ce n'est pas un choix parfait. Il existe d'autres choix qui peuvent être effectués comme dans le cas de l'algorithme de Metropolis.

- **Probabilité d'acceptation**

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

$$W(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b) \quad (3.17)$$

où $g(a \rightarrow b)$ est la probabilité de sélection. C'est la probabilité d'obtenir un nouveau état " b " de l'ancien état " a " par l'algorithme. $A(a \rightarrow b)$ est la probabilité d'acceptation. C'est la probabilité d'accepter la transition de l'ancien état " a " au nouvel état " b ".

La valeur de probabilité d'acceptation, également appelée l'acceptation, c'est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Si $A(a \rightarrow b) = 0$ pour toute transition, $g(a \rightarrow b) = 1$

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} \quad (3.18)$$

Dans l'équation (3.18), $\frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} \geq 0$ et donc les probabilités de sélection $g(a \rightarrow b)$ et $A(b \rightarrow a)$ peuvent prendre n'importe quelle valeur souhaitée.

Donc, pour créer un algorithme de Monte Carlo, nous devons élaborer un algorithme qui génère de nouveaux états aléatoires a à partir des anciens états b , avec un ensemble des probabilités $g(a \rightarrow b)$. Puis, nous acceptons ou rejetons ces états avec le rapport d'acceptation $A(a \rightarrow b)$ choisi pour satisfaire l'équation $g(a \rightarrow b)$. Si le rapport d'acceptation est faible, l'algorithme paraîtra lent, ce qui bloque naturellement l'évolution du système. Un bon algorithme est celui dans lequel la probabilité d'acceptation est généralement proche de 1 [84].

3.5 Algorithme de Metropolis

Généralement, la chaîne de Markov peut être traitée par de nombreux algorithmes, mais la première est la plus flexible et bien définie par l'algorithme classique de Metropolis [97], basée sur un concept simple lui permettant d'être universellement applicable. Cet algorithme est connue pour sa capacité d'être appliquée pratiquement dans tous les cas (spins discrets/spins continus, sur réseau/hors réseau, interactions courte-portée/longue-portée, etc.).

L'algorithme de Metropolis suit les étapes de la méthode de Monte Carlo définie ci-dessus. Cet algorithme est étroitement lié au choix de probabilités de sélection $A(a \rightarrow b)$. Il est à noter qu'il existe deux types de MCS dynamiques, dans la première, un seul spin présente une tentative de retournement à chaque étape de MCS et dans la seconde, tous les spins dans le système présentent une tentative de retournement à chaque étape du MCS. La seconde dynamique encore limitée par la grande taille du système et le temps de calcul qui pourrait être long, dans ce cas, les résultats sont plus précis que la première. La dynamique adoptée, dans le cas de l'application de cet algorithme sur le modèle d'Ising donné en équation (3.1), consiste à effectuer une seule tentative de retournement le spin à chaque étape MCS. Dans ce cas, toutes les probabilités de sélection sont égales et données par :

$$g(b \rightarrow a) = \frac{1}{N} \quad (3.19)$$

Où N est le nombre de spins dans le système.

L'équation d'équilibre de détail peut donc être écrite comme suit :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} = \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (3.20)$$

$$A(a \rightarrow b) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_b - E_a)} \quad (3.21)$$

A_0 est un nombre déterminé au hasard et la plus grande valeur de $e^{-\frac{1}{2}\beta(E_b - E_a)}$ est $e^{-\beta z J}$.

Pour être sûr que $A(a \rightarrow b) \leq 1$ la valeur de A_0 est choisie pour que $A_0 \leq e^{-\beta z J}$. L'algorithme est plus efficace pour les grandes valeurs de l'acceptation $A(a \rightarrow b)$.

L'algorithme de Metropolis avec une dynamique de retournement à un seul spin est donc défini par l'acceptation suivante :

$$A(a \rightarrow b) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{k_B T}\right) & \text{si } E_b > E_a \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.22)$$

Par conséquent, la probabilité de transition $W(a \rightarrow b)$ admet le même schéma que l'acceptation. Avec ce choix de probabilités de transition, le système tend asymptotiquement, lorsque la chaîne d'états de Markov s'approche de l'infini, l'état dans lequel la probabilité de configuration est donnée par $e^{-\beta E\{S\}}$.

A chaque étape de Monte Carlo, un retournement de spin (spin flip) est toujours accepté s'il provoque une perte d'énergie. D'autre part, lorsque le retournement est effectué, le système assume donc une nouvelle configuration qui a un niveau d'énergie plus élevé, la mise à jour doit être encore acceptée avec une certaine probabilité [105]. Selon une distribution uniforme de nombre aléatoire r ($0 < r < 1$), et si $w < r$, la nouvelle configuration est acceptée, sinon la tentative de retournement de spin est rejetée. Le système conserve son ancienne configuration et une nouvelle tentative de retournement est effectuée pour le prochain retournement.

Certains détails pratiques doivent être respectés lors de l'implémentation pratique de l'algorithme de Metropolis. Généralement, six points nécessitent une attention particulière : configuration initiale, sélectionner les degrés de liberté, les conditions aux limites, les effets de taille finie, les nombres aléatoires et les erreurs statistiques.

• Configuration initiale

En principe, comme indiqué précédemment lors de l'examen de la transition d'un état

$a \equiv \{S_i\}$ vers un nouvel état $b \equiv \{S_i\}'$, l'état initial ne doit en aucun cas, influencer le nouvel état. Cependant, pour atteindre l'équilibre plus rapidement, la configuration initiale doit être choisie correctement.

- **Sélectionner les degrés de liberté**

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

- **Conditions aux limites**

Généralement, on peut distinguer deux types de conditions aux limites : périodiques et libres. Les conditions aux limites périodiques sont généralement utilisées pour les systèmes infinis de telle manière que le système soit répété périodiquement dans toutes les directions. Pour éliminer les limites aux bords (limites du réseau), revient à encapsuler un réseau de dimension d sur un tore de dimension $(d + 1)$ [106]. Cette condition aux limites périodiques fait que le premier spin dans une rangée considéré est le dernier spin dans la même ligne et considéré comme un plus proche voisin et vice-versa c-à-d $d + 1 \equiv 1$ [1]. Il en est de même pour les spins en haut et en bas d'une colonne comme il est montré dans la figure (3.1) pour un réseau carré.

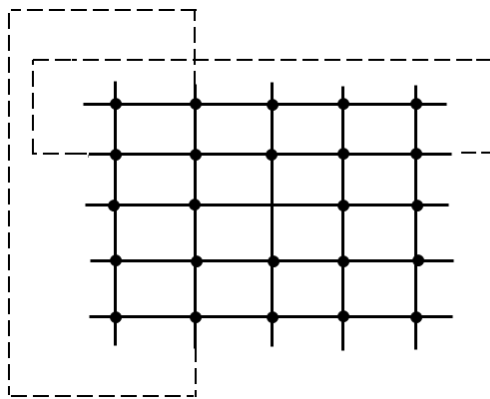


FIGURE 3.1 – Conditions aux bords périodiques pour le modèle d'Ising bidimensionnel [1].

Les conditions aux limites périodiques est donc une méthode pour éliminer effectivement les effets de bord pour un système caractérisé par une taille de réseau fini L .

Les conditions aux limites libres sont utilisées pour décrire des systèmes finis comme

les systèmes de nanoparticules. Dans le cas des systèmes semi-finis comme les systèmes de surface, multicouches, Nano-fils et Nano-tubes, les deux conditions aux limites peuvent être utilisées. C'est un type de limite qui ne comporte aucun type de connexion entre la fin d'une ligne et de n'importe quelle autre ligne dans un réseau.

• Effets de taille finie

Dans la MCS, le réseau d'un système est considéré comme un outil numérique qui est limité par la capacité de l'ordinateur. Par conséquent, la taille du réseau doit être définie correctement et soigneusement pour bien imiter les propriétés macroscopiques du système infini. Ainsi, la limite de L , au-dessus de laquelle les grandeurs physiques ne se changent pas, elle est connue sous le nom de limite thermodynamique. Afin de définir cette limite, généralement, une moyenne pour plusieurs tailles de réseau différentes est calculée, puis extrapolée à l'infini L .

• Nombres aléatoires

Les nombres aléatoires, en code MCS, sont récupérés par le générateur des nombres aléatoires (RNGs), qui génèrent une séquence de nombres qui ne peuvent être raisonnablement bien prédits que par hasard. La génération de PRN est une tâche importante et courante dans la programmation informatique.

La performance d'un RNG se mesure en fonction de plusieurs points tels que la difficulté de dériver la règle déterministe sur la base de laquelle le RNG est construit, une période très longue et l'absence de toute sorte de corrélations. La plupart des langages de programmation informatique incluent des fonctions ou des routines de bibliothèque qui fournissent des RNG. Ils sont souvent désignés par un octet ou un mot aléatoire, ou un nombre à virgule flottante uniformément réparti entre 0 et 1. Le générateur de nombres aléatoires par défaut dans de nombreuses langues est basé sur l'algorithme Mersenne Twister [107] qui est explicitement indiqué dans la documentation du langage. Lors du choix d'un RNG, il est toujours recommandé de ne s'appuyer que sur un RNG bien testé et bien documenté pour éviter toutes sortes d'erreurs pouvant affecter les résultats.

• Erreurs statistiques

Le premier détail à corriger est le grand nombre d'étapes de MCS, qui, comme la taille de réseau, est encore également limitée par la capacité de l'ordinateur. À une certaine étape de MCS, l'équilibre est atteint et ainsi les mesures peuvent être effectuées et les moyennes considérées peuvent être calculées à partir de cette étape jusqu'à la dernière étape MCS. Par conséquent, l'étape de la MCS qui définit le début de l'équilibre doit être déterminée avec soin pour éviter l'effet d'erreurs statistiques qui devient plus grand près du point critique en raison du ralentissement critique lors des transitions de phase

de second ordre et du problème de tunnel hors des états métastables lors des transitions de phase de premier ordre.

3.5.1 Équilibre et mesures

Le programme de simulation doit durer suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre. Le temps dans ce cas est défini par les étapes MCS. Après l'équilibre un calcul sur une nouvelle période pour l'estimation des moyennes des grandeurs physiques d'intérêt. Afin de déterminer le pas de MCS à l'équilibre, on suit l'évolution d'une grandeur comme l'aimantation ou l'énergie interne, qui montre que la quantité change d'abord puis se stabilise à l'équilibre pour n'afficher que les fluctuations. Dans certains cas, le système reste piégé dans un minimum d'énergie local. Pour éviter cela, il est recommandé de débiter de différentes configurations initiales.

D'après le modèle d'Ising décrit dans l'équation (3.1), on peut calculer des grandeurs intéressantes telles que l'aimantation, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique qui sont données respectivement par :

$$M = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i S_i \right\rangle \quad (3.23)$$

$$E = \frac{1}{N} \langle H \rangle \quad (3.24)$$

$$\chi = \beta N \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) \quad (3.25)$$

$$C_v = \frac{\beta^2}{N} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (3.26)$$

Où N représente le nombre total de spins dans le système.

Pour les matériaux étudiés par la MCS dans cette thèse, il convient de noter que, dans l'Hamiltonien (3.1), les constantes d'interaction d'échange sont réduites à la constante d'échange J_1 et le champ extérieur est considéré nul.

3.5.2 Procédure de Calcul

Les étapes de calcul avec l'algorithme Metropolis :

1. Sélectionnez une configuration initiale, par exemple :
 - tous les spins alignés.
 - ou des spins distribués au hasard.
2. Sélectionnez un spin aléatoire.

3. **Retournement de ce spin.**
4. Nous calculons la différence d'énergie d'interaction ΔE des spins entre la nouvelle configuration à spin inversé et la configuration initiale.
5. Si $\Delta E < 0$, c'est-à-dire que le spin flip diminue l'énergie, alors nous acceptons la nouvelle configuration.
6. Si $\Delta E > 0$, Nous tirons un nombre aléatoire r , suivant une loi uniforme sur le segment $[0,1]$.
 - Si $r < e^{-\Delta E/kT}$ nous acceptons la configuration avec spin inversé comme nouvelle configuration.
 - Sinon, nous rejetons le retournement et la configuration à l'étape suivante sera identique à la configuration précédente.
7. Les grandeurs suivantes sont calculées : aimantation, susceptibilité, énergie interne, chaleur spécifique, ...

Généralement, et pour des bons résultats, on prend un nombre de simulation très grand à l'ordre de 10^5 , et pour chaque configuration acceptée, on associe un pas de simulation, et on calcul pour chaque pas les valeurs moyennes des grandeurs thermodynamiques.

3.6 Approximation de champ moyen

L'approximation de champ moyen a été développée pour étudier les systèmes à corps en interaction [108]. Elle consiste à remplacer le problème des spins en interaction par un problème de spins indépendants placés dans un champ moyen produit par l'ensemble des autres spins voisins [109, 110].

La base de cette méthode théorique a été introduite par Weiss en 1907 dans le domaine de la physique statistique pour décrire les transitions de phase. Elle consiste à prendre un seul spin S_i pour calculer son énergie en remplaçant tous les autres spins par leur valeur moyenne $\langle S_j \rangle$ [2].

Considérant l'hamiltonien du modèle d'Ising donné dans l'équation (3.1)

$$H = -J \sum_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (3.27)$$

Considérons toutes les interactions avec un spin donné S_i , dans l'approximation du champ moyen, l'énergie du spin S_i est donnée par :

$$E_i = -JS_i \sum_j S_j - hS_i \quad (3.28)$$

Où la somme représente sur tous les plus proches voisins du site S_i .

$$E_i = -zJmS_i - h \quad (3.29)$$

Où z est le nombre de spins plus proches voisins du site S_i . m représente l'aimantation par spin, et elle est définie comme la valeur moyenne des spins et donné par la forme suivante :

$$m = \frac{1}{N} \sum_j S_j \quad (3.30)$$

Selon que le spin est dirigé vers le haut (+1) ou vers le bas (-1), l'énergie du site a deux valeurs E_{i+} et E_{i-} [109, 110].

$$\begin{cases} E_{i+} = -J \sum_j S_j = -Jzm - h \\ E_{i-} = J \sum_j S_j = Jzm + h \end{cases} \quad (3.31)$$

La valeur moyenne du spin i est donnée par :

$$m = \langle S_j \rangle_T = \frac{\sum_j S_j e^{-\beta E_{MFA}}}{\sum_j e^{-\beta E_{MFA}}} \quad (3.32)$$

L'équation de l'aimantation dans l'approximation du champ moyen est donnée par :

$$m = \frac{1}{N} \sum_j S_j = \tanh(\beta z J m + \beta h) \quad (3.33)$$

On peut écrire l'aimantation aussi sous la forme :

$$\tanh^{-1}(m) = \beta z J m + \beta h \quad (3.34)$$

Cette équation est la base de l'approximation du champ moyen que l'on peut résoudre graphiquement [110].

Au voisinage de la température critique, l'aimantation est faible ce qui permet d'utiliser le développement en puissance de m suivant [2] :

$$\tanh(m) \approx m - \frac{m^3}{3} + O(m^5) \quad (3.35)$$

Dans la résolution graphique seul le premier terme de l'équation (3.35) est réellement nécessaire, les solutions de l'équation (3.33) résultent des intersections de la ligne droite

$(\beta J z)m$ avec la courbe $\tanh(m)$ présentées dans la figure

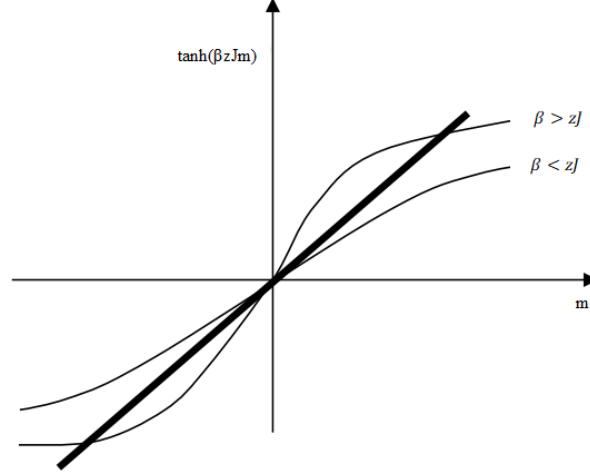


FIGURE 3.2 – La solution graphique de l'équation (3.33) pour $h=0$ [2].

D'après la figure (3.2), il y a deux solutions symétriques en plus de $m=0$ si $\beta J z > 1$. $m=0$ est la seule solution si $\beta J z < 1$.

Nous pouvons voir que zJ peut être identifiée comme la température critique, pour $k_B = 1$.

$$T_C = zJ \quad (3.36)$$

Pour trouver le comportement près de la température critique, on développe en puissance de $\beta J z m$ le terme droite de l'équation (3.33), pour $h=0$.

$$m \approx \beta z J m - \frac{1}{3}(\beta z J m)^3 \quad (3.37)$$

Puisque $T_C = zJ$, on trouve que :

$$m \approx \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{1/2} \quad (3.38)$$

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'essentiel sur le concept et les étapes de la méthode de Monte Carlo, du modèle d'Ising et des algorithmes de Metropolis. De plus, nous avons présenté la théorie du champ moyen et les différentes approximations utilisées pour faciliter le calcul des quantités thermodynamiques de ces matériaux magnétiques.

La méthode de Monte Carlo, qui sera utilisée dans les chapitres suivants, est une méthode de calcul efficace pour la compréhension de phénomènes physiques complexes tels

que ceux rencontrés dans le cas des matériaux magnétiques ferroélectriques et multiferroïques.

Les ferrites spinelles $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ avec A=Cd ou Zn et B=Co ou Ni

4.1 Introduction

Le ferrite spinelle a été étudiée de manière intensive ces dernières années en raison de ses applications potentielles dans les systèmes de stockage d'informations à haute densité, les dispositifs à micro-ondes, les fluides magnétiques et le diagnostic médical [111–114]. Ces ferrites ayant la formule générale MFe_2O_4 ($M = Co, Mg, Mn, Ni, \text{etc.}$), cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (cfc) des anions oxygène avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (No. 227). La structure cristalline est constituée de deux sous-réseaux magnétiques : Le premier sous-réseau (A) contient les cations tétraédriques et le second sous-réseau (B) contient les cations octaédriques (voir Figure 4.1).

Parmi ces divers matériaux ferrites, le ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$, le ferrite de cadmium $CdFe_2O_4$, le cobalt ferrite $CoFe_2O_4$ et le ferrite de nickel $NiFe_2O_4$. $ZnFe_2O_4$ et $CdFe_2O_4$ sont des ferrites spinelles de structure normale avec tous les ions Fe^{3+} sont localisés aux sites (B) et tous les ions diamagnétiques Zn^{2+} ou Cd^{2+} sont localisés aux sites (A). $CdFe_2O_4$ est un type de système géométriquement frustré [43] et un antiferromagnétique matériel [44]. La distribution cationique s'écrit sous la forme $(Cd^{2+})_A(Fe^{3+})_BO_4^{2-}$ [115, 116].

Le ferrite de nickel $NiFe_2O_4$ est un exemple de ferrite spinelle entièrement inverse [46]. La distribution cationique s'écrit sous la forme $(Fe^{3+})_A(Ni^{2+}Fe^{3+})_BO_4^{2-}$, où tous les ions Ni^{2+} occupent la moitié des sites octaédriques (B) et les ions Fe^{3+} répartis uniformément entre les sites octaédriques et tétraédriques. Le cobalt ferrite $CoFe_2O_4$ correspond à un spinelle inverse dans lequel la moitié de Fe^{3+} est située aux sites tétraédriques (A) et les sites octaédriques (B) seront dominés par le reste de Fe^{3+} et le Co^{2+} [117]. $CoFe_2O_4$ montre la structure ferrimagnétique qui provient du moment magnétique des spins anti-

parallèles entre les ions Fe^{3+} sur les sites tétraédriques et les ions Co^{2+} sur les sites octaédriques [118]. La structure spinelle permet l'introduction de différents ions métalliques, qui peuvent modifier considérablement les propriétés magnétiques et électriques [117].

Dans les ferrites spinelles, les interactions magnétiques inter-réseaux (A-O-B) et intra-réseaux (A-O-A et B-O-B) ont un caractère de super-échange. Ces interactions donnent lieu à trois types d'interactions d'échange : J_{AA} (intra-sites A), J_{AB} (inter-sites A et B) et J_{BB} (intra-sites B). Des études sur les interactions de super-échange dans les ferrites ont été rapportées par un certain nombre d'auteurs [48, 49]. Ces interactions magnétiques dépendent des distances de ces ions à l'ion oxygène O et de l'angle ion-O-ion. En général, J_{AB} est beaucoup plus fort que J_{AA} et J_{BB} .

La substitution des ions non magnétiques comme Cd^{2+} et Zn^{2+} dans les sites tétraédrique ou octaédriques et la distribution cationique entre les deux sous-réseaux modifie les interactions d'échange J_{AB} et J_{BB} , ce qui entraîne un changement significatif de leurs propriétés physiques et magnétiques telles que l'aimantation et la température de Curie [117].

Dans ce chapitre, les propriétés électroniques et magnétiques des ferrites spinelles $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) avec ($A=Cd$ ou Zn et $B=Co$ ou Ni) ont été étudiées en utilisant la DFT et le développement en séries à haute température (HTSE) combiné aux approximants de Padé (PA).

4.2 Détails de calcul

La structure cristalline des ferrites spinelles qui appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (No. 227), contient huit unités de formule. Les cations peuvent occuper deux sites différents dans une structure spinelle, y compris des sites A et B dans le sous-réseaux fcc d'oxygène, c'est-à-dire que les cations A peuvent occuper les positions de Wyckoff 8b de coordonnées $(3/8, 3/8, 3/8)$ et les sites B occupent les positions de Wyckoff 16c de coordonnées $(0, 0, 0)$, tandis que les ions oxygène occupent les positions 32e en (u, u, u) , où u est le paramètre de l'oxygène 4.1.

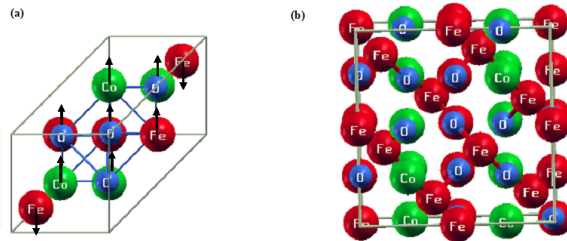


FIGURE 4.1 – .Cellule de structures cristallines de $CoFe_2O_4$. (a) cellule primitive : spins down dans les sites (A), spin up dans les sites (B). (b) la cellule de réseau conventionnelle.

Les calculs présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans le cadre de DFT implémentée dans le package QUANTUM ESPRESSO [78], pour la modélisation des effets d'échange et corrélation électroniques, nous avons utilisé les deux approximations (GGA) paramétrisée par Perdew–Burke et Ernzerhof [71] avec un pseudo-potentiel ultra-doux [77] et (GGA+U) où U est le paramètre de la répulsion électrostatique dans l'hamiltonien de Hubbard [119] introduit dans la DFT à cause de fortes interactions coulombiennes entre les électrons 3d. Les valeurs du paramètre U que nous avons utilisées sont les suivantes : 4.5 eV pour les états 3d de Fe [120], 3.3 eV pour les états 3d de Co [121] et 6.2 eV pour Ni [122]. Les effets magnétiques ont été pris en compte en effectuant des calculs polarisés en spin. La configuration électronique pour les électrons de valence de chaque atome est $\text{Cd}(4d^{10}5s^2)$, $\text{Zn}(3d^{10}4s^2)$, $\text{Co}(3d^74s^2)$, $\text{Ni}(3d^84s^2)$, $\text{Fe}(3d^64s^2)$ et $\text{O}(3s^22p^4)$.

Le nombre de k-points et l'énergie de coupure (cutoff) utilisés dans nos calculs ont été déterminés par des tests de convergence. Ces tests ont été effectués par le calcul de la variation de l'énergie totale du système en fonction du nombre de k-points et de l'énergie de cutoff.

La Figure 4.2 montre la variation de l'énergie totale de notre système en fonction de l'énergie de cutoff et du nombre de k-points dans la zone de Brillouin. Nous voyons bien que la convergence est atteinte très rapidement.

Pour prendre en compte la rapidité de calcul et la précision des résultats, nous avons pris le nombre de k-points et l'énergie de cutoff, lorsque la différence de l'énergie entre deux états consécutif est inférieur de $2 \cdot 10^{-4}$ eV. Pour les k-points nous prenons $6 \times 6 \times 6$ et pour l'énergie de cutoff 520 eV pour les systèmes $\text{Cd}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Pour le système $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nous prenons l'énergie cinétique de coupure de 500 eV et $6 \times 6 \times 6$ k-points pour la cellule unitaire de 14 atomes et $3 \times 3 \times 3$ k-points pour une supercellule de taille $1 \times 1 \times 2$ contenant 28 atomes.

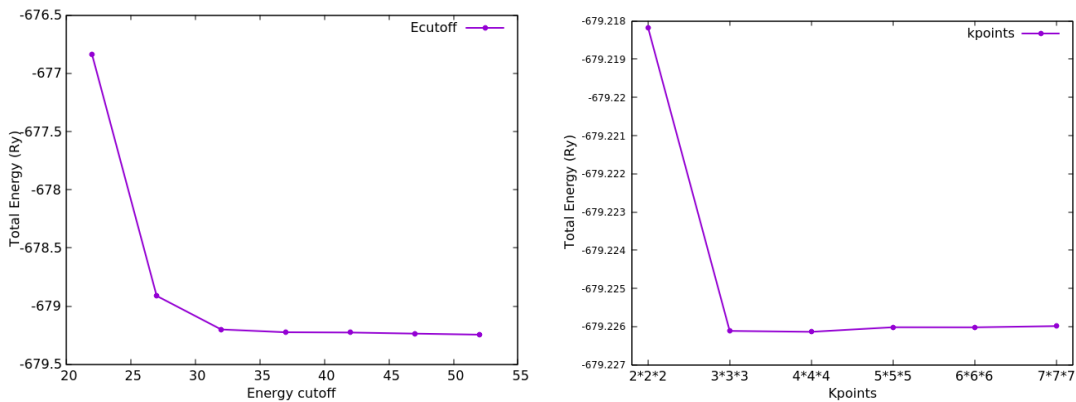


FIGURE 4.2 – Energie totale en fonction de l'énergie de cutoff (in Ry) pour le choix de k-points $6 \times 6 \times 6$ à gauche et l'énergie totale en fonction du nombre de k-points pour la valeur de l'énergie de cutoff 38.3 eV à droite.

Il reste de noter que plus les seuils de l'énergie de cutoff et le nombre des k-points sont élevés, plus la précision des résultats est bon. Le seul défi est que les seuils plus élevés exigent plus de temps de calcul. Ainsi, il faut trouver un équilibre entre la précision des résultats et le temps de calcul. Les calculs de la structure de bande pour les ferrites spinelles ont été effectués dans la zone Brillouin de la structure cubique à face centrée. Le chemin des points k dans l'espace réciproque qui est utilisé dans la première zone de Brillouin de la structure cristalline cubique à face centrée (cfc) des ferrites spinelles est illustré dans la Figure 4.3.

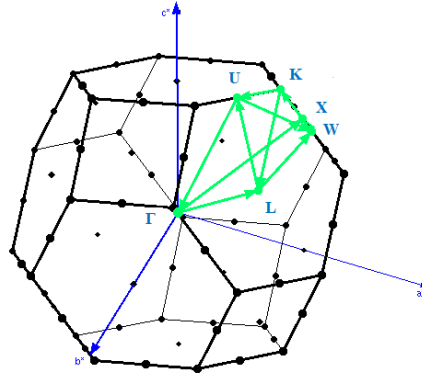


FIGURE 4.3 – Le chemin des points k dans la zone primitive de Brillouin pour les ferrites.

$$\Gamma \rightarrow \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{W} \rightarrow \mathbf{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \mathbf{L} \rightarrow \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{W} \rightarrow \mathbf{L} \rightarrow \mathbf{K} \rightarrow \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{X}$$

Certains des points critiques de la première zone Brillouin sont définis comme :

- Γ : centre de la zone Brillouin
- $\mathbf{K}$: milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales
- $\mathbf{L}$: centre de la face hexagonale
- $\mathbf{U}$: milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée
- $\mathbf{W}$: point d'angle
- $\mathbf{X}$: centre d'une face carrée

4.3 Etude théorique

4.3.1 Études magnétiques

La distribution cationiques des ferrites spinelles s'écrit sous la forme de $(A_xFe_{1-x})_A(B_{1-x}Fe_{1+x})_BO_4$ avec les moments magnétiques dans les sites A et B sont antiparallèles. Selon la théorie de Néel du ferrimagnétisme, l'aimantation totale par unité de formule en μ_B , est définie comme :

$$M(x) = M_B(x) - M_A(x) \quad (4.1)$$

Où M_A et M_B sont les aimantations des sous-réseaux A et B, respectivement. suivant le processus présenté dans la Ref. [123], l'aimantation totale théorique est donnée par l'équation suivante :

$$M_{th}(x) = (1 - x)\sigma_B + (1 + x)S_{Fe} - xm_A - (1 - x)S_{Fe} \quad (4.2)$$

$S_{Fe} = 5\mu_B$ $\sigma_B = 3\mu_B$ pour B=Co et $\sigma_B = 2\mu_B$ pour B=Ni $m_A = 0\mu_B$ avec μ_B est le magneton de Bohr.

TABLE 4.1 – Distrubution cationique de $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) X=Cd ou Zn et B=Co ou Ni.

x	Distrubution des ions en site A	Distrubution des ions en site B
0	$(Fe^{3+})_A$	$(B^{2+}Fe^{3+})_B$
0.25	$(A_{0.25}^{2+}Fe_{0.75}^{3+})_A$	$(B_{0.75}^{2+}Fe_{1.25}^{3+})_B$
0.5	$(A_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{3+})_A$	$(B_{0.5}^{2+}Fe_{1.5}^{3+})_B$
0.75	$(A_{0.75}^{2+}Fe_{0.25}^{3+})_A$	$(B_{0.25}^{2+}Fe_{1.75}^{3+})_B$
1	$(A^{2+})_A$	$(Fe_2^{3+})_B$

Les intégrales d'échanges sont calculées à partir de la loi de probabilité basée sur la distribution des ions dans les deux sous-réseaux A et B (voir Tableau 4.1), et par l'approche utilisée par Bercoff et al. [124]. Les couplages $J_{AA}(x)$, $J_{AB}(x)$ et $J_{BB}(x)$ pour les ferrites spinelles diluées $(A_xFe_{1-x})_A(B_{1-x}Fe_{1+x})_BO_4$ sont exprimés pour chaque concentration x, par les expression suivantes [123, 125] :

$$J_{BB}(x) = \frac{1}{4} \left[(1 - x)^2 J_{BB}^{B^{2+}-B^{2+}} + 2(1 - x^2) J_{BB}^{Fe^{3+}-B^{2+}} + (1 + x)^2 J_{BB}^{Fe^{3+}-Fe^{3+}} \right] \quad (4.3)$$

$$J_{AB}(x) = \frac{1}{2} \left[(1 - x)^2 J_{AB}^{Fe^{3+}-B^{2+}} + (1 - x^2) J_{AB}^{Fe^{3+}-Fe^{3+}} \right] \quad (4.4)$$

$$J_{AA}(x) = (1 - x)^2 J_{AA}^{Fe^{3+}-Fe^{3+}} \quad (4.5)$$

Pour le $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ purs, les interactions $J_{BB}^{B^{2+}-B^{2+}}$, $J_{BB}^{Fe^{3+}-B^{2+}}$, $J_{BB}^{Fe^{3+}-Fe^{3+}}$,

$J_{AA}^{Fe^{3+}-Fe^{3+}}$, $J_{AB}^{Fe^{3+}-B^{2+}}$ et $J_{AB}^{Fe^{3+}-Fe^{3+}}$ sont calculés par Srivastava et al. dans la Ref. [126].

4.3.2 Calcul de la température critique de $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ avec A=Cd ou Zn et B=Co ou Ni

Basé sur la théorie des champs moyens (MFT) et la méthode utilisée par Groenou [127]. L'expression de la température critique T_C pour le système $(A_xFe_{1-x})_A(B_{1-x}Fe_{1+x})_BO_4$ est donnée par :

$$T_C = \frac{(2J_{ij}(n_{ij}n_{ji})^{1/2}(s_i(s_i+1))^{1/2}(s_j(s_j+1))^{1/2})}{3k_B} \quad (4.6)$$

J_{ij} est l'intégrale d'échange (Trois types d'interactions d'échange J_{AA} , J_{AB} et J_{BB}). $n_{ij}(i, j = A, B)$ est le nombre de voisins les plus proches et k_B est la constante de Boltzmann.

Cette équation suggère que la température de Curie T_C dépend de l'intégrale d'échange $J_{ij}(i, j = A, B)$ et du nombre de plus proches voisins n_{ij} .

$$T_C(x) = \frac{2}{3k_B} \left(J_{AA}(x)(n_{AA}n_{AA})^{1/2}(s_A(s_A+1))^{1/2}(s_A(s_A+1))^{1/2} \right. \\ \left. + J_{AB}(x)(n_{AB}n_{BA})^{1/2}(s_A(s_A+1))^{1/2}(s_B(s_B+1))^{1/2} \right. \\ \left. + J_{BB}(x)(n_{BB}n_{BB})^{1/2}(s_B(s_B+1))^{1/2}(s_B(s_B+1))^{1/2} \right)$$

Nous avons obtenu l'expression générale de T_C :

$$T_C(x) = \frac{2}{3k_B} \left((1-x)^2 J_{AA}^{Fe-Fe} S(S+1)(n_{AA}n_{AA})^{1/2} \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \left[(1-x)^2 J_{AB}^{Fe-B} \sqrt{\sigma(\sigma+1)S(S+1)} \right. \right. \\ \left. \left. + (1-x^2) J_{AB}^{Fe-Fe} S(S+1) \right] (n_{AB}n_{BA})^{1/2} \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{2} (1-x)^2 J_{BB}^{B-B} \sigma(\sigma+1) \right. \right. \\ \left. \left. + 2(1-x^2) J_{BB}^{Fe-B} \sqrt{\sigma(\sigma+1)S(S+1)} \right. \right. \\ \left. \left. + (1+x)^2 J_{BB}^{Fe-Fe} S(S+1)(n_{BB}n_{BB})^{1/2} \right] \right)$$

Ou $n_{AA} = 4$, $n_{BB} = 6$, $n_{BA} = 6$ et $n_{AB} = 12$ d'après la référence [123].

4.3.3 Développement en séries à haute température

La méthode de développement en séries à haute température semi classique considérée ici a été largement développée dans des travaux précédents [124, 126, 128–132], il est utilisée pour calculer la température de Curie. L'Hamiltonien qui décrit le système $(A_x Fe_{1-x})_A(B_{1-x} Fe_{1+x})_B O_4$, sous un champ externe h_{ex} au sein du modèle de Heisenberg est de la forme suivante :

$$H = -J_{AA}^{Fe-Fe} \sum_{\langle ii' \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_{i'} - J_{BB}^{Fe-Fe} \sum_{\langle jj' \rangle} \vec{S}_j \vec{S}_{j'} - J_{BB}^{Fe-B} \sum_{\langle jj' \rangle} \vec{S}_j \vec{\sigma}_{j'} \\ - J_{BB}^{Co-B} \sum_{\langle jj' \rangle} \vec{\sigma}_j \vec{\sigma}_{j'} - J_{AB}^{Fe-Fe} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j - J_{AB}^{Fe-B} \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{\sigma}_j \\ - \mu_B h_{ex} \left(g^{Fe} \sum_{i \in A} S_i^z - g^{Fe} \sum_{j \in B} S_j^z - g^B \sum_{j \in B} \sigma_j^z \right)$$

Où $\vec{S}$ et $\vec{\sigma}$ sont des opérateurs de spin des ions Fe et Co(Ni), respectivement. J_{AA} , J_{BB} , and J_{AB} sont les interactions d'échange entre les ions Fe et Co(Ni) dans les deux sous-réseaux A et B.

L'expression générale de la susceptibilité magnétique est donnée dans les Refs. [130, 131] par :

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{3k_B T} \left(N_A^{Fe} g_A^2 \vec{S}^2 + N_B^{Fe} g_A^2 \vec{S}^2 + N_B^B g_B^2 \vec{\sigma}^2 + N_A^{Fe} g_A^2 \Gamma_{AA} \vec{S}^2 + \right. \\ \left. \frac{N_B^{Fe} (N_B^{Fe} - 1) g_A^2 \Gamma_{BB} \vec{S}^2}{N_B^{Fe} + N_B^B - 1} + \frac{2 N_B^{Fe} N_B^B g_A g_B \Gamma_{BB} \vec{\sigma} \vec{S}}{N_B^{Fe} + N_B^B - 1} + \frac{N_B^B (N_B^B - 1) g_B^2 \Gamma_{BB} \vec{\sigma}^2}{N_B^{Fe} + N_B^B - 1} - \right. \\ \left. 2 \left(\frac{N_A^{Fe} N_B^B g_A g_B \Gamma_{AB} \vec{\sigma} \vec{S}}{N_A^{Fe} + N_B^B} - \frac{N_B^{Fe} N_A^{Fe} g_A^2 \Gamma_{AB} \vec{S}^2}{N_A^{Fe} + N_B^B} \right) \right)$$

$N_{A(B)}$ sont les nombres d'ions magnétiques sur les sites tétraédrique (A) et octaédrique (B). Selon le processus dans les Refs. [56, 133], les fonctions de corrélation de spin Γ_{AA} , Γ_{BB} , et Γ_{AB} en termes de puissances de β et de puissances mixtes des couplages d'échanges ont été calculés comme suit :

$$\Gamma_{AA} = \sum_{q=1}^7 \sum_{m=0}^q \sum_{n=0}^{q-m} \sum_{p=0}^{m-n} a(m, n, p, q) J_1^m J_2^n J_3^p \beta^q \\ \Gamma_{BB} = \sum_{q=1}^7 \sum_{m=0}^q \sum_{n=0}^{q-m} \sum_{p=0}^{m-n} b(m, n, p, q) J_1^m J_2^n J_3^p \beta^q \\ \Gamma_{AB} = \sum_{q=1}^7 \sum_{m=0}^q \sum_{n=0}^{q-m} \sum_{p=0}^{m-n} c(m, n, p, q) J_1^m J_2^n J_3^p \beta^q$$

$$\text{Où } J_1(x) = \frac{1}{2} (1-x)(1-x) J_{BB}^{B-B} \sigma(\sigma+1) + 2(1-x)(1+x) J_{BB}^{Fe-B} \sqrt{\sigma(\sigma+1)S(S+1)} \\ + (1+x)^2 J_{BB}^{Fe-Fe} S(S+1))$$

$$J_2(x) = \frac{1}{4}[(1-x)^2 J_{AB}^{Fe-B} \sqrt{\sigma(\sigma+1)s(s+1)} + (1-x^2) J_{AB}^{Fe-Fe} S(S+1)]$$

$$J_3(x) = (1-x)^2 J_{AA}^{Fe-Fe} S(S+1)$$

Les coefficients non nuls $a(m, n, p, q)$, $b(m, n, p, q)$, et $c(m, n, p, q)$ développés jusqu'à l'ordre 7 de β sont donnés dans la Ref [134].

La susceptibilité magnétique présente une singularité au voisinage du point critique et peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\chi(T) \propto (T_C - T)^{-\gamma} \quad (4.7)$$

Où γ est l'exposant critique

Pour obtenir T_C , nous calculons la série de la dérivée logarithmique de χ

$$\frac{d}{dT} \text{Log}[\chi(T)] \approx \frac{-\gamma}{T_C - T} \quad (4.8)$$

Cette fonction a un pôle simple T_C déterminé par les approximants de Padé[M,N].

La méthode de Padé consiste à représenter la susceptibilité magnétique χ comme le quotient de deux polynômes finis de degrés M et N. Les points singuliers de la fonction sont estimés en déterminant les zéros du polynôme de dénominateur.

4.4 Résultats et Discussion

4.4.1 Le ferrite spinelle $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

Afin d'étudier les propriétés structurales et magnétiques de $(Cd_xFe_{1-x})_A(Co_{1-x}Fe_{1+x})_BO_4$, nous avons étudié la distribution des cations, caractérisée par le paramètre de degré d'inversion λ , qui est défini comme la fraction des cations métalliques divalents dans les sites octaédriques comme suit : $(M_{1-\lambda}Fe_{\lambda})_A(M_{\lambda}Fe_{2-\lambda})_BO_4$. Avec M=Co ou Cd et $\lambda=0, 0.5$ et 1. Le calcul a été effectué en calculant l'énergie totale en fonction du paramètre d'inversion λ , en utilisant la fonctionnelle GGA+U. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 4.2.

Les résultats du Tableau 4.2 montrent que le ferrite spinelle $CoFe_2O_4$ est énergétiquement plus stable dans la structure inverse, inversement le spinelle $CdFe_2O_4$ est plus stable en structure normale, ce qui montre que les ions Cd^{2+} ont une forte préférence pour les sites tétraédriques (A) et Co^{2+} préfèrent les sites octaédriques (B). Par conséquent, la substitution des ions Cd^{2+} dans $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ change la structure inverse à une structure normale.

TABLE 4.2 – L'énergie totale en fonction du paramètre d'inversion λ pour le système $(M_{1-\lambda}Fe_{\lambda})_A(M_{\lambda}Fe_{2-\lambda})_B$ avec M=Co et Cd

M	λ	Total energy in Ry
Co	0	-626.6362
	0.5	-626.6458
	1	-626.7158
Cd	0	-678.8012
	0.5	-678.6417
	1	-678.5215

L'optimisation de la géométrie de $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.5$ et 1) a été réalisée en calculant les énergies totales en fonction du paramètre de réseau pour différentes concentrations x , en utilisant la fonction de corrélation d'échange GGA+U, en considérant l'arrangement antiparallèle pour les ions magnétiques des deux sous-réseaux A et B. Les variations des paramètres de réseau par rapport à l'énergie totale pour $x = 0$, $x = 0.5$ et $x = 1$ sont illustrées dans la figure 4.4.

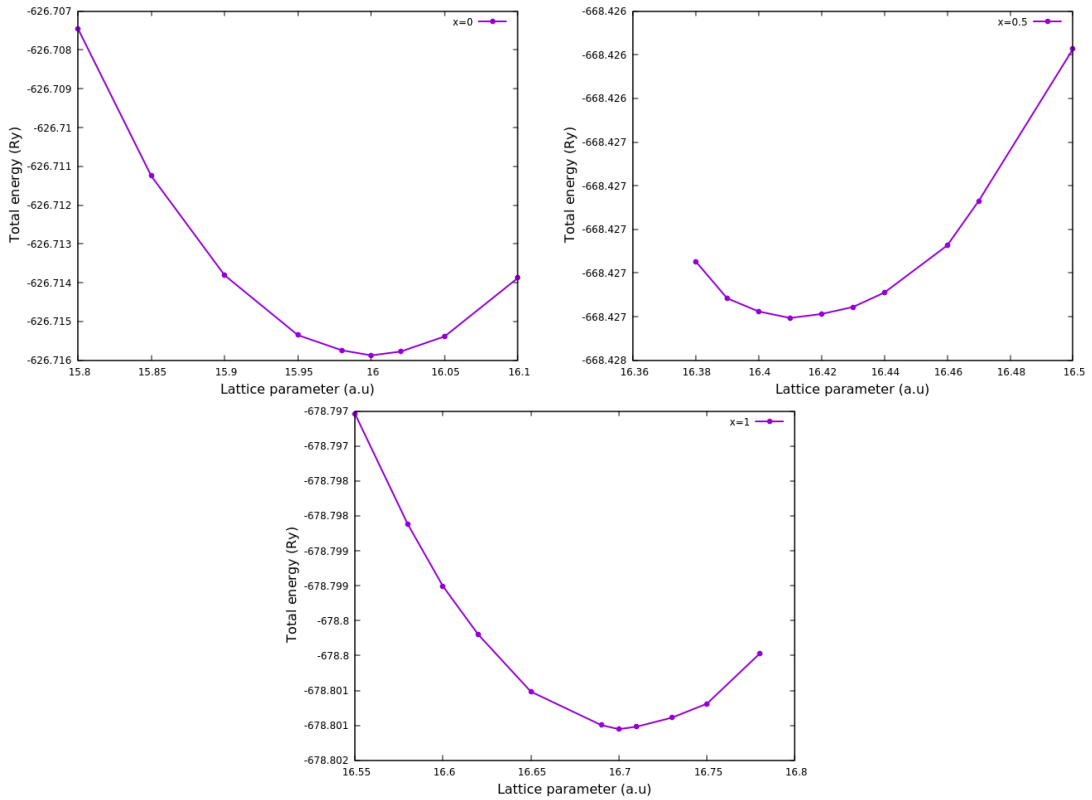


FIGURE 4.4 – Énergie totale en fonction de paramètre du réseau pour différentes concentrations x

Les paramètres de réseau d'équilibre ont été obtenues en ajustant l'énergie totale avec l'équation d'état de Murnaghan [135], qui donne également le module de bulk B_0 . Nos

résultats sont regroupés dans le Tableau 4.3 et montrent que le paramètre de réseau calculé par GGA+U est supérieur à ceux mesurés expérimentalement et augmente avec l'augmentation de la concentration x de Cd. Ces résultats peuvent être interprétés par les ions Cd^{2+} (de rayon plus gros 0.084 nm) remplacer les ions Fe^{3+} (de rayon 0.049 nm) aux sites tétraédriques (A) et les ions fer transférés vers les sites octaédriques (B) et remplacé les ions cobalt (0.078 nm).

TABLE 4.3 – Paramètre de réseau (a) en Å, module de bulk (B_0) en GPa et bande interdite E_g en (eV)

x	a (Å)	B_0 (GPa)	E_g (eV)
0	8.466	163.2	0.84
	8.4514 [121]	171.4 [121]	1.171 [121]
			0.8 [136]
0.5	8.686	148.0	0
1	8.839	144.2	1.35
	8.81 [117]		1.74 [137]

Les moments magnétiques locaux calculés de Co et Fe (dans les sites tétraédriques et octaédriques) pour les calculs de GGA+U sont également répertoriés dans le Tableau 4.4.

TABLE 4.4 – Moments magnétiques calculés (μ_B) de Co, Fe et total par unité de formule de $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

x	σ	$S_{Fe(A)}$	$S_{Fe(B)}$	m_{tot}
0	2.37	-3.61	3.83	2.92
0.5	2.62	-3.66	3.87	6.68
1	0	—	3.91	0

Le moment magnétique en valeur absolue de cobalt $\sigma_{(Co(B))}$ augmente de 2,3796 à $2.619\mu_B$ et de fer $S_{(Fe(B))}$ ($S_{(Fe(A))}$) augmente de $3.8318\mu_B$ ($3.6158\mu_B$) à $3.9155\mu_B$ ($3.6578\mu_B$) et pour les ions de Cd et d'oxygène les moments magnétiques locaux $0.1\mu_B$ et $0.03\mu_B$ sont faibles en raison des couches presque fermés de $4d^{10}$ et $2p^4$. Ces valeurs de moment magnétique de Co et Fe sont comparables aux valeurs théoriques de Fe ($5\mu_B$) et Co ($3\mu_B$). Le moment magnétique total est de $2.92\mu_B$, $6.68\mu_B$ et $0\mu_B$ pour la concentration de Cd 0, 0.5 et 1, respectivement. Le moment magnétique total

augmente entre 0 et 0,5, en raison de la substitution des ions non magnétiques Cd^{2+} dans les sites A par des ions magnétiques Co^{2+} dans les sites B et les ions de fer déplacés aux sites B, ce qui conduit à une diminution de l'aimantation du sous-réseau A et l'aimantation du sous-réseau B augmente. Pour $x = 1$ le moment total disparaît, interprété par le fait que le ferrite spinelle $CdFe_2O_4$ est plus stable à l'état antiferromagnétique [138].

La structure de bande et la densité d'état (DOS) totale de $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0$, 0.5 et 1), déduites des calculs de structure de bande en utilisant GGA+U, au paramètre de réseau d'équilibre et le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont présentées dans les figures 4.5-4.7, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par le niveau de Fermi (ligne pointillée).

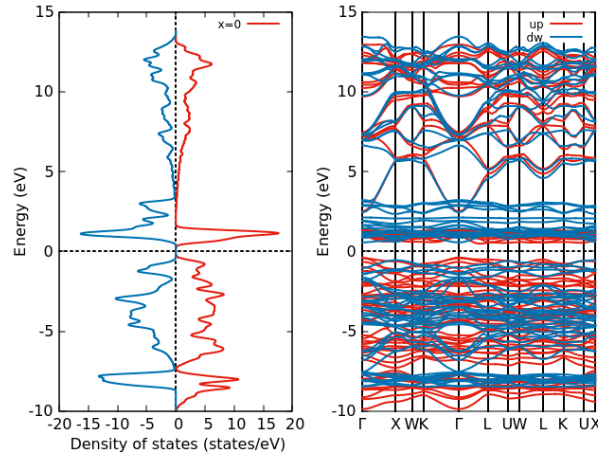


FIGURE 4.5 – La densité d'état totale et la structure de bande de $CoFe_2O_4$

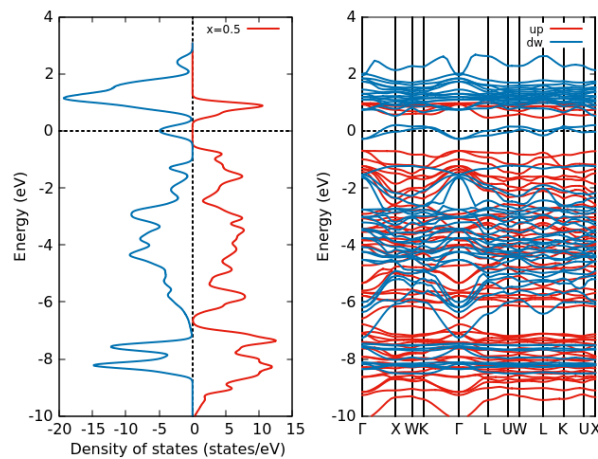


FIGURE 4.6 – La densité d'état totale et la structure de bande de $Cd_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$

Le calcul montre que l'état fondamental pour les deux concentrations $x = 0$ et $x = 1$ a un caractère semi-conducteur, pour le cobalt ferrite ($x = 0$) sur la figure 4.5, avec une

bande interdite indirecte $E_g = 0.84 \text{ eV}$, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne sont pas dans la même ligne de symétrie élevée. Pour le ferrite de cadmium ($x = 1$) de la figure 4.7, avec une bande interdite directe $E_g = 1.35 \text{ eV}$, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont sur la même ligne de haute symétrie.

Pour la concentration, $x = 0.5$ de Cd, l'état fondamental de $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ a un caractère semi-métallique (figure 4.6). Ce résultat peut être interprété selon la distribution cationique $(Cd_{0.5}Fe_{0.5})_A(Co_{0.5}Fe_{1.5})_BO_4$, les niveaux t_{2g} et e_g de Fe aux sites tétraédriques et octaédriques sont à moitié occupés par cinq électrons non appariés. Pour le Co dans les sites octaédriques, les niveaux t_{2g} et e_g sont à moitié occupés par trois électrons non appariés, deux dans e_g et un dans t_{2g} . Les états de spin majoritaires (up) sont entièrement occupés pour les sites tétraédrique et octaédrique de Fe. Les états de spin minoritaire (down) sont entièrement occupés par Co dans des sites octaédriques, deux électrons minoritaires se délocalisent et contribuent aux états à l'énergie de Fermi.

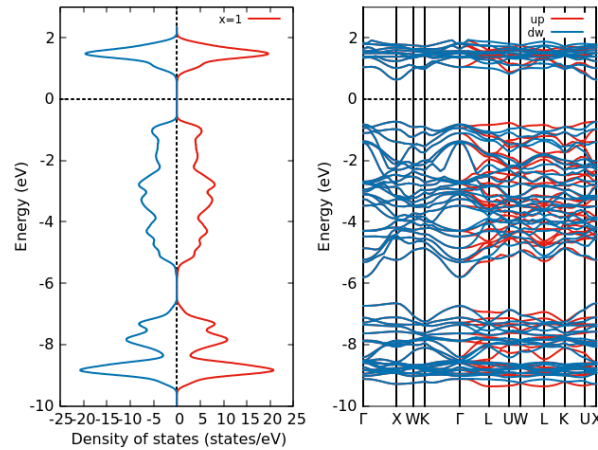
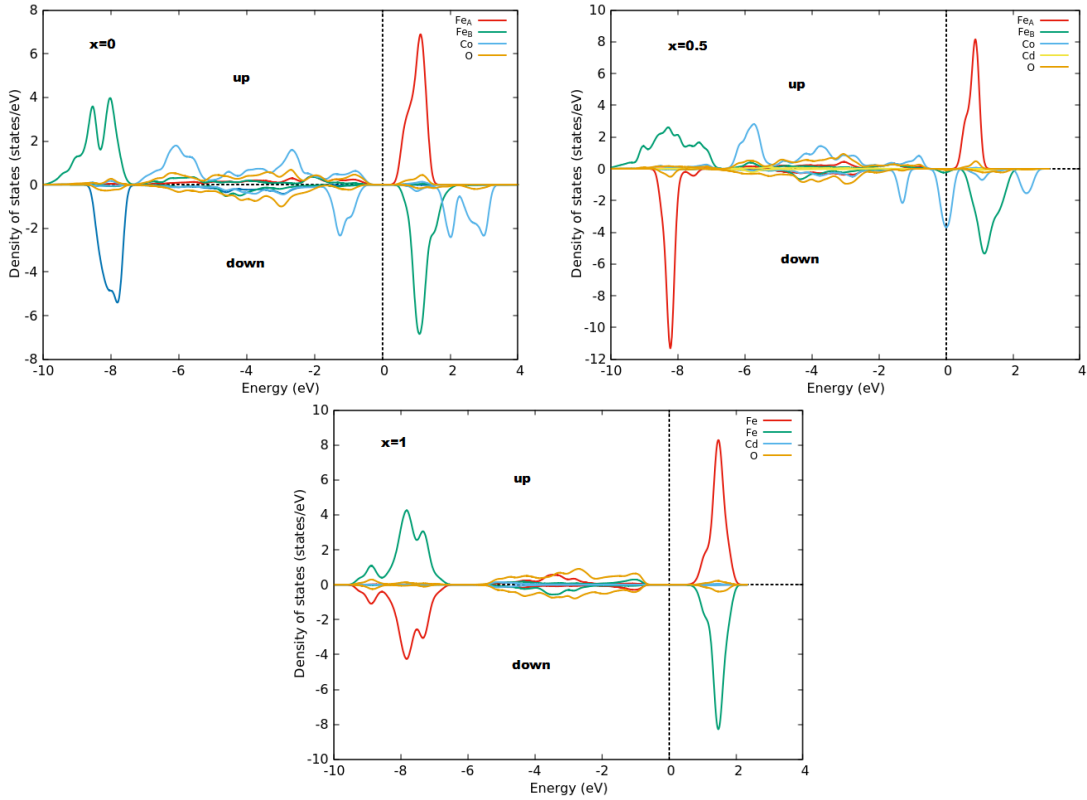


FIGURE 4.7 – TLa densité d'état totale et la structure de bande de $CdFe_2O_4$

La densité d'état partielle (PDOS) de $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0, 0.5$ et 1) est illustrée sur les figures 4.8. Les ions Fe, Co, Cd et O sont représentés par les contributions des bandes 3d, 3d, 5s et 2p, respectivement. Pour $x = 0$ (ferrite de cobalt) et $x = 0.5$ la densité d'état partielle n'est pas symétrique et pour $x = 1$ (ferrite de cadmium) est symétrique par rapport à l'axe des énergies. Le PDOS des figures 4.8 montre que les contributions des ions Co et Fe dans les sites octaédriques (B) sont très importantes autour du niveau de Fermi.

FIGURE 4.8 – Densité d'état partielle de $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

4.4.2 Le ferrite spinelle $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

Le cobalt ferrite $CoFe_2O_4$ adopte une structure spinelle inverse et composée de deux sous-réseaux magnétiques. Le premier contient tous les cations octaédriques Fe(B) et Co(B) et le second contient tout le Fe(A) avec l'arrangement ferromagnétique de moment. Ces deux sous-réseaux ont des moments magnétiques antiparallèles. Pour chaque espèce métallique, seul le moment magnétique local résultant sera considéré : vers le haut ($\uparrow$) ou vers le bas ($\downarrow$). Pour la structure ferrite de zinc, nous avons utilisé la structure normale avec un arrangement antiferromagnétique (AFM) $Zn[Fe(\uparrow)Fe(\downarrow)]O_4$ [139]. Les différents arrangements possibles de spins pour $CoFe_2O_4$ sont considérés et répertoriés dans le Tableau 4.5.

TABLE 4.5 – Les différents arrangements de spin possibles (Co (B) / Fe (B) / Fe (A)) pour la structure spinelle inverse.

Inverse	Fe (B) $\uparrow$ / Fe (A) $\downarrow$	Fe (B) $\downarrow$ / Fe (A) $\uparrow$
Co (B) $\uparrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$
Co (B) $\downarrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\uparrow$

Dans le but de chercher l'état magnétique le plus stable de différents arrangements de spin considérés dans le Tableau 4.5, nous avons effectué des calculs en utilisant l'approximation GGA polarisée en spin, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.6. Il est apparu que les états ($\uparrow\uparrow\downarrow$) et ($\downarrow\downarrow\uparrow$) ont été trouvés énergétiquement plus favorable que les autre arrangements, avec des moments magnétiques locaux de $+2.4535/+3.5681/-3.2725 \mu_B$ et $-2.4535/-3.5681/+3.2725 \mu_B$ pour Co(B)/Fe(B)/Fe(A), respectivement.

TABLE 4.6 – Moment magnétique et énergie totale pour différents arrangements possibles de spin pour la structure de spinelle inverse à partir de calculs GGA.

structure	μ_{tot}	$\mu_{Fe(A)}$	$\mu_{Fe(B)}$	μ_{Co}	Total energy in Ry
$\uparrow\uparrow\downarrow$	6.14	-3.2725	3.5681	2.4535	-627.38502888
$\uparrow\downarrow\uparrow$	6.03	3.3164	-3.5259	2.4511	-627.30505318
$\downarrow\uparrow\downarrow$	-6.03	-3.3164	3.5259	-2.4511	-627.30505318
$\downarrow\downarrow\uparrow$	-6.14	3.2725	-3.5681	-2.4535	-627.38502888

Les paramètres de réseau calculés avec l'état énergétique le plus stable ($\downarrow\uparrow\uparrow$) pour les différentes concentrations x (x = 0, 0.5 et 1), y compris les moment magnétiques et le module de bulk B_0 en utilisant les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation GGA et GGA+U, répertoriées dans les Tableaux 4.7 et 4.8.

Les paramètres du réseau d'équilibre ont été obtenus en ajustant l'énergie totale avec l'équation d'état de Murnaghan [135]. Nos résultats montrent que le paramètre de réseau et le moment magnétique total augmentent avec l'augmentation de la concentration x de Zn. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les plus gros ions Zn^{2+} (0,074 nm) remplacent les ions Fe^{2+} (0,049 nm) aux sites tétraédriques et les ions Fe^{3+} remplacent les ions de Co^{2+} dans les sites octaédriques (0,072 nm) comme confirmé par des études antérieures [143].

TABLE 4.7 – Paramètres structuraux : paramètres de réseau (a), moment magnétique en μ_B et module de bulk (B_0) calculés par l'approche GGA.

GGA							
x	$a(\text{\AA})$	$\mu_{Fe(A)}$	$\mu_{Fe(B)}$	$\mu_{Co(B)}$	$\mu(\mu_B)$	B_0 (GPa)	Expt. [140]
0	8.3648	-3.2725	3.5681	2.453	6.14	171.6	8.397
[141]	8.366	-3.45	3.66	2.43		211.0	
0.5	8.4283	-3.3024	3.6894	2.603	13.04	165.1	8.42
1	8.4989	-3.7266		-	0.0d	159.9	8.44

Les moments magnétiques locaux calculés de Co et Fe (occupant les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement) pour les calculs GGA+U et GGA sont également répertoriés dans les Tableaux 4.7 et 4.8, respectivement. les moments magnétiques en valeur

absolue avec les calculs GGA+U de Co ($\mu_{Co(B)}$) se situe entre 2.4691 et 2.5489 et pour le Fe, $\mu_{Fe(B)}$ ($\mu_{Fe(A)}$) se trouve entre 3.8257 (3.5782) et 3.8896 μ_B (3.6021), ces valeurs sont comparables aux valeurs théoriques pour Fe ($5\mu_B$) et Co ($3\mu_B$), et pour l'ion de Zn et l'ion oxygène les moments locaux sont négligeables en raison des couches 2p et 3d sont presque fermées.

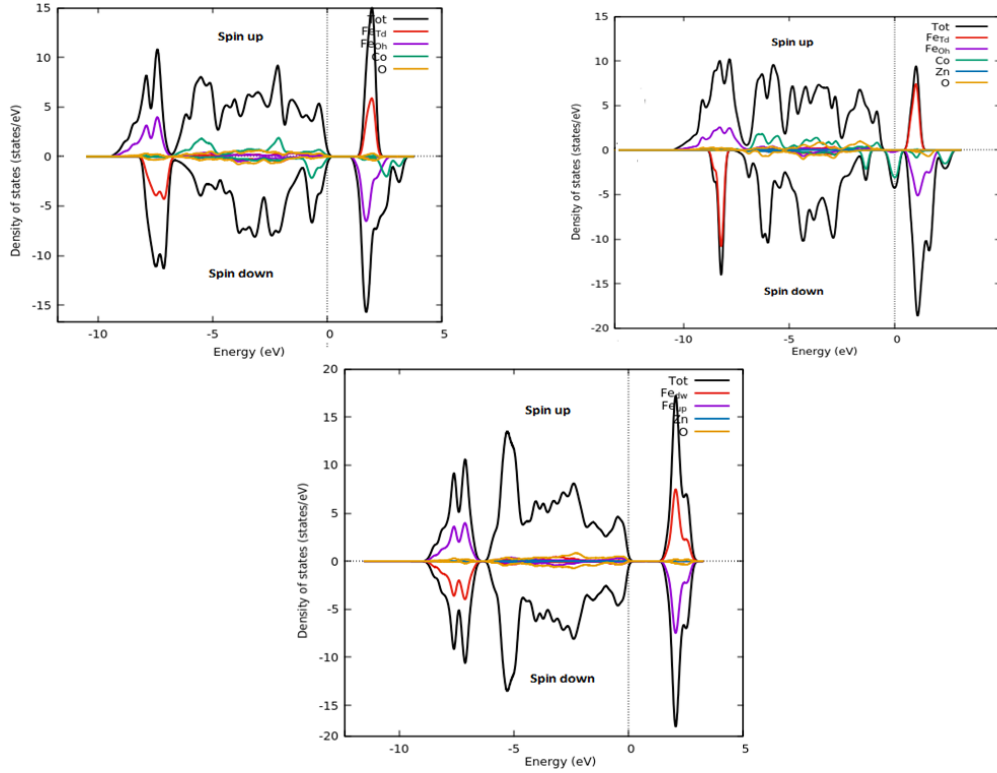
TABLE 4.8 – Paramètres structuraux : paramètres de réseau (a), moment magnétique en μ_B et module de bulk (B_0) calculés par l'approche GGA+U.

GGA+U						
x	$a(\text{\AA})$	$\mu_{Fe(A)}$	$\mu_{Fe(B)}$	$\mu_{Co(B)}$	$\mu(\mu_B)$	B_0 (GPa)
0	8.496	-3.5782	3.8257	2.4691	6.01	161.5
[141]		-3.98	4.10	2.62		172.3
0.5	8.529	-3.6021	3.8329	2.5489	13.00	159.1
1	8.586	-	3.8896	-	0.0	156.5
[142]	8.541					161.1
[139]					0.0	

Les moments magnétiques locaux augmentent avec GGA+U en raison de la correction de Hubbard. Il a une influence significative sur la distribution spatiale de la densité de l'aimantation qui conduit à des moments magnétiques plus localisés par rapport au GGA.

Les densités des états (DOS) totales et partielles de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.5$ et 1), ont été déduites d'après les calculs de structure de bande, en utilisant la fonctionnelle GGA+U sont représentées dans les figures 4.9. Le niveau de Fermi est pris comme référence. Le calcul montre que l'état fondamental de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ a un caractère semi-conducteur pour les concentration $x = 0$ et $x = 1$, et de caractère semi-métallique avec $x = 0.5$.

La DOS de $ZnFe_2O_4$ dans la figure 4.9 est symétrique par rapport à l'axe des énergies et cette DOS dominé par contribution de l'atome de Fe provient essentiellement des contributions de la bande 3d, l'atome Zn est dominé par la contribution de la bande 4s, et de l'atome O il est dominé par le contribution de la bande 2p. De plus, les DOS de $CoFe_2O_4$ et de $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ présentés dans la Figure 4.9 sont dominés par les contributions de la bande 3d d'atomes de Fe et Co. En fait, la DOS partielle des ions Co et Fe dans les sites octaédriques joue un rôle important dans la structure électronique autour du niveau de Fermi.


 FIGURE 4.9 – Densité d'état partielle de $ZnxCo_{1-x}Fe_2O_4$

4.4.3 Le ferrite spinelle $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$

Tout au long de cette section, la distribution de cations s'écrit $(Cd_xFe_{1-x})_A(Ni_{1-x}Fe_{1+x})_BO_4$ (d'après le Tableau 4.1), avec les spins d'ions magnétiques dans le même sous-réseau sont parallèles et ceux des deux sous-réseaux différentes sont antiparallèles. Les paramètres de réseau calculés pour chaque concentrations x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), ont été réalisés en calculant les énergies totales en fonction du paramètre de réseau. Les résultats obtenus pour les deux formalismes GGA et GGA+U sont listés dans le Tableau 4.9.

TABLE 4.9 – Paramètre de réseau (a), moment magnétique et module de bulk (B) à partir des calculs GGA et GGA+U.

x		a (Å)	$m_{Fe}(A)$	$m_{Fe}(B)$	m_{Ni}	B (GPa)
0	GGA	8.38487	-3.4028	3.6081	1.3837	166.2
		8.366 [141]				166.2 [141]
	GGA+U	8.45375	-3.6024	3.7869	1.4538	175.8
		8.463 [141]				177.1 [141]

0.25	GGA	8.49572	-3.4447	3.7180	1.4827	164.25
	GGA+U	8.56563	-3.6279	3.8276	1.5589	162.15
0.5	GGA	8.61208	-3.4868	3.7445	1.5195	151.5
	GGA+U	8.66664	-3.6670	3.8592	1.5226	160.6
0.75	GGA	8.71510	-3.5176	3.8543	1.5365	150.3
	GGA+U	8.76403	-3.6688	3.8882	1.6275	156.4
1	GGA	8.81535	-	3.8778	-	147.9
		8.795 [145]				
		8.75 [146]				
	GGA+U	8.85357	-	3.9232	-	148.5
		8.81 [147]				

Les paramètres de réseau et le module de volume B sont obtenus en ajustant l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau avec l'équation d'état de Murnaghan [135]. Nos résultats montrent que le paramètre de réseau augmente avec l'augmentation de la concentration x de Cd, et correspond bien à la loi de Vegard [144] comme montre la Fig. 4.10.

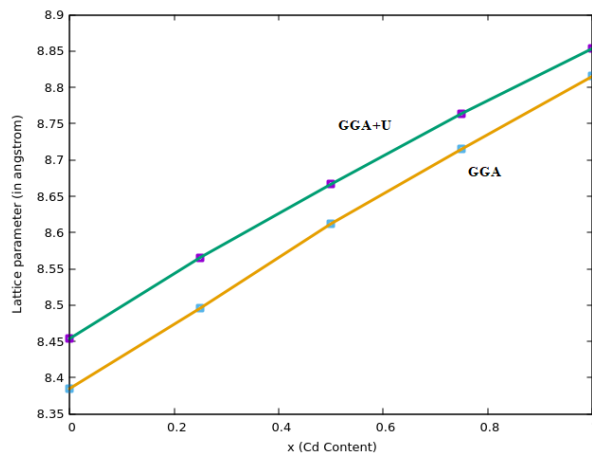


FIGURE 4.10 – Les paramètres de réseau par rapport au contenu Cd.

Le paramètre de réseau augmente avec x en raison de la plus grande taille des ions

Cd^{2+} (0.84 Å) par rapport aux ions Fe^{3+} (0.49 Å) au niveau des sites octaédriques, et les ions de Fer transférés vers les sites octaédriques (B) et remplacés les ions de nickel comme confirmé dans les Refs. [148, 149].

Les valeurs des moments magnétiques locaux calculés des ions de Ni (m_{Ni}) et de Fe dans les sites A et B ($m_{Fe}(A)$ et $m_{Fe}(B)$) obtenus par les calculs GGA+U et GGA sont listés dans Tableau 4.9. Les moments magnétiques en valeur absolue obtenues par les calculs GGA+U de m_{Ni} se situe entre 2.4691 et 2.5489 et le $m_{Fe}(B)$ ($m_{Fe}(A)$) dans le rang de 3.7869 (3.6024) à 3.8896 μ_B (3.6021 μ_B), ces valeurs sont comparables aux valeurs théoriques de Fe (5 μ_B) et de Ni (2 μ_B), et pour les ions Cd et oxygène, les moments locaux sont négligeables en raison des couches 2p et 4d sont presque fermées [145]. Les résultats obtenus montrent que les moments magnétiques locaux pour les calculs GGA+U sont légèrement supérieurs à ceux de GGA. Cette différence due à la correction d'Hubbard qui conduit à des moments magnétiques plus localisés [141].

La variation de l'aimantation totale en fonction de la concentration x de Cd est représentée sur la Fig. 4.11 et répertoriée dans le Tableau 4.10. Les valeurs obtenues avec les calculs GGA et GGA+U sont presque égales et en bon accord avec les valeurs théoriques obtenue par l'équation (4.2) et aussi montre que ces valeurs augmentent avec la teneur en Cd augmente. Lorsque les ions magnétiques Ni^{2+} du site B sont remplacés par des ions non magnétiques Cd^{2+} du site A, l'aimantation du sous-réseau A diminue et l'aimantation du sous-réseau B augmente.

TABLE 4.10 – Aimantation totale calculée (M) avec GGA+U, GGA et théorique (M_{th}) par unité de formule, en magneton de Bohr (μ_B).

x	M_{GGA}	M_{GGA+U}	M_{th}	M (others works)
0	1.94	2	2	2.4 [150]
0.25	3.98	3.98	4	
0.5	5.96	6	6	6 [146]
0.75	7.94	8	8	
1	9.99	10	10	10 [146]

D'après les résultats de DFT on a trouvé que l'aimantation totale augmente avec la concentration x. Ce résultat n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux existants

[146], qui montrent que l'aimantation totale premièrement augmentait puis diminuait avec x . Cela pourrait être dû au type d'arrangement de spin de Yafet-Kittel dans un système réel [145].

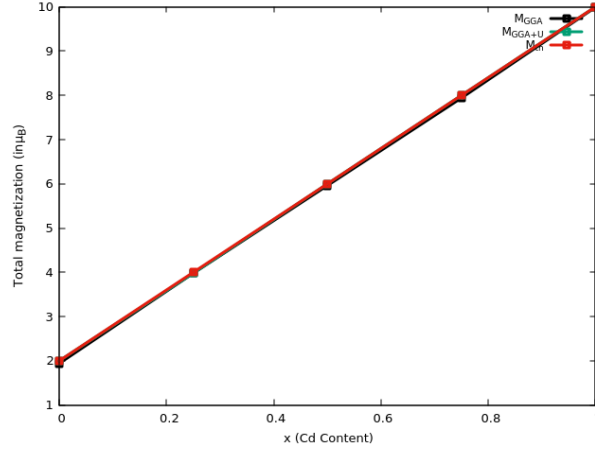


FIGURE 4.11 – Aimantation totale en fonction de la concentration x de Cd.

La structure de bande et la densité d'états (DOS) calculées de $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ pour chaque concentrations x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), déduites des calculs de structure de bande en utilisant l'approche GGA+U, au paramètre de réseau d'équilibre et aux longs des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont présentés sur les Fig. 4.12 - 4.16. Les bandes de valence et de conduction sont séparées par le niveau de Fermi (ligne pointillée). Ces figures montrent que les structures de bande des spins up et down et la DOS ne sont pas symétriques par rapport à l'axe des énergies.

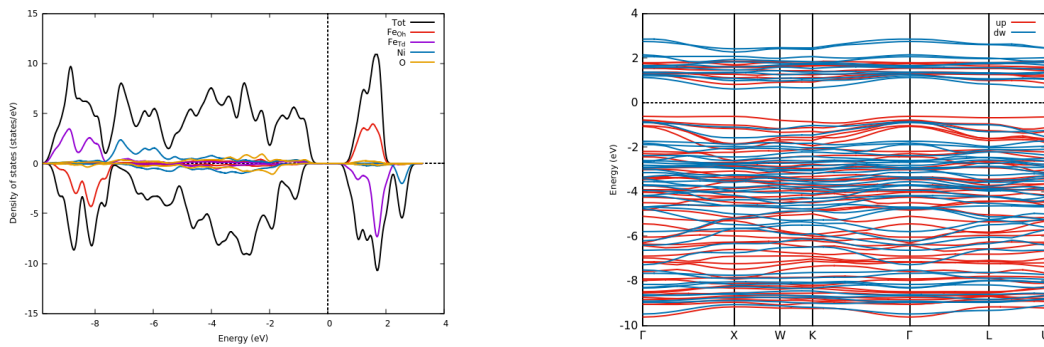


FIGURE 4.12 – La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour $x=0$.

La densité d'état partielle (PDOS) de $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), est dominée par les atomes Fe et Ni issus essentiellement des contributions de bande 3d. Les atomes de Cd et O sont dominés par les contributions des bandes 5s et 2p et ont un effet léger sur la PDOS. On voit que le pic de la bande de conduction up qui représente la contribution de

Fe^{3+} dans le site tétraédrique est diminuée lorsque la concentration x de Cd augmente. Les résultats obtenus montrent aussi que le $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ est un composé ferrimagnétique à un caractère semi-conducteur avec une bande interdite indirecte.

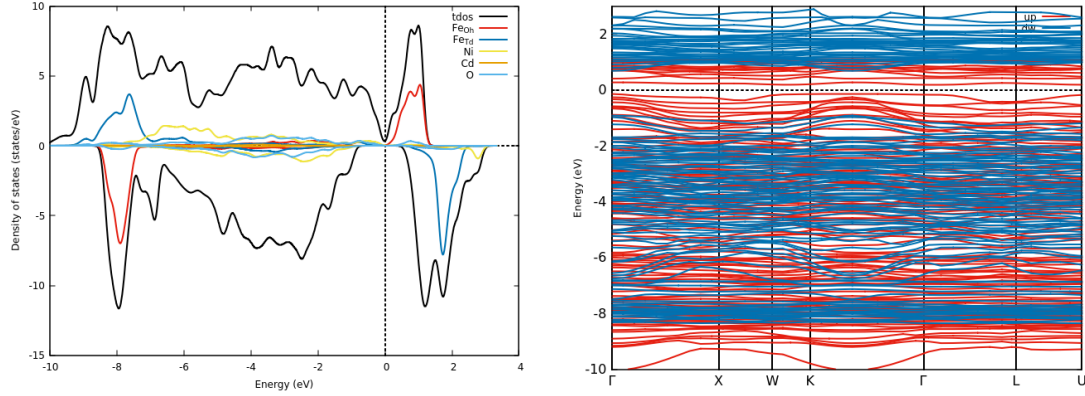


FIGURE 4.13 – La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour x=0.25.

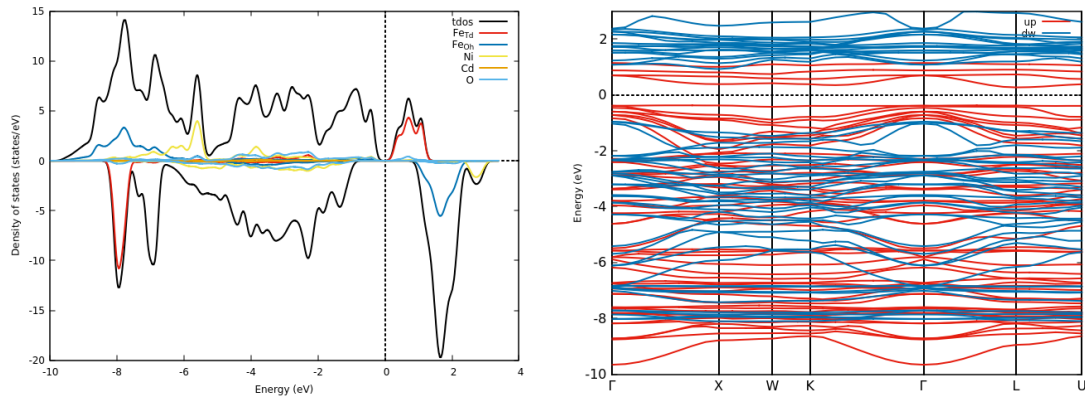


FIGURE 4.14 – La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour x=0.5.

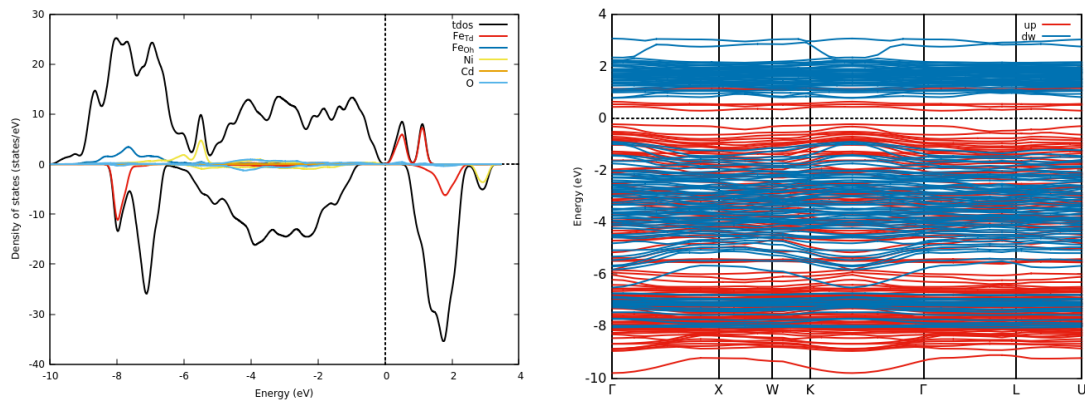
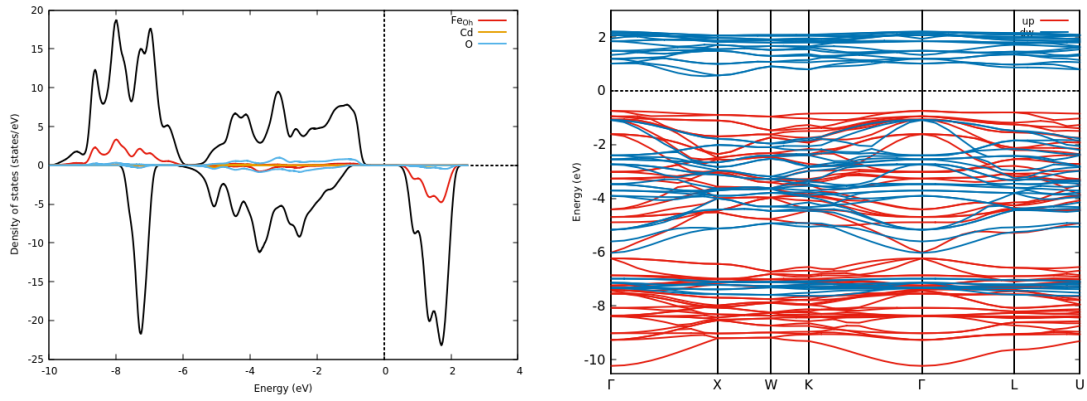


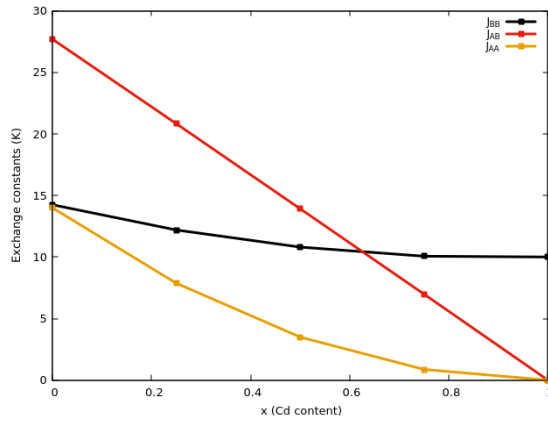
FIGURE 4.15 – La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour x=0.75.

FIGURE 4.16 – La densité d'état totale, partielle et la structure de bande pour $x=1$.

Les valeurs absolues des interactions d'échanges $J_{BB}(x)$, $J_{AA}(x)$ et $J_{AB}(x)$ de ferrite spinelle dilué $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ sont données dans le Tableau 4.11 et représenté sur la Fig. 4.17 pour $(0 \leq x \leq 1)$.

TABLE 4.11 – Les interactions d'échanges $J_{AA}(x)$, $J_{AB}(x)$, et $J_{BB}(x)$, pour $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

x	$ J_{AA}(K) $	$ J_{AB}(K) $	$ J_{BB}(K) $
0	14	27.7	14.25
0.25	7.87	20.83	12.2
0.5	3.5	13.92	10.81
0.75	0.87	6.98	10.07
1	0	0	10

FIGURE 4.17 – Interactions d'échange calculées en fonction de contenu x de Cd.

Ces valeurs décroissent avec l'augmentation de la concentration x de Cd et montrent que l'inégalité $|J_{AB}(x)| > |J_{BB}(x)| > |J_{AA}(x)|$ est valide dans la région $0 \leq x < 0.65$ et au-dessus de $x = 0.65$ l'inégalité change en $|J_{BB}(x)| > |J_{AB}(x)| > |J_{AA}(x)|$ [129]. Ces résultats peuvent être interprétés par : Lorsque la concentration d'ions Cd^{2+} augmente, les interactions (AB) et (AA) diminuent jusqu'aux $J_{AA}(x)$ et $J_{AB}(x)$ devient nul à $x=1$ ($CdFe_2O_4$ spinelle normal, l'ion magnétique dans le site A est disparaît).

4.4.4 Développement en série à haute température et la température de Curie

La méthode de développement en série à haute température (HTSE) combinée avec celle des approximants de Padé [59] est utilisée pour calculer la température de Curie (T_c) du système $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ (A=Cd, Zn et B=Co, Ni) en fonction de x , en utilisant le moment magnétique des ions Co, Fe et Ni calculés par l'approche GGA+U.

• Pour $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

Les valeurs obtenues de T_c sont données dans le Tableau 4.12. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans les Refs. [151, 152] et montrer que, T_c diminue quand la concentration x de Cd augmente et interprété par la substitution des ions non magnétiques Cd^{2+} par des ions magnétiques Fe^{3+} les interactions d'échanges $|J_{AA}|$, $|J_{BB}|$ et $|J_{AB}|$ sont diminuées en valeurs absolues.

TABLE 4.12 – La température de Curie calculée et expérimentale pour le système $Cd_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

x	$T_c(HTSE)$	T_c^{MFT}	T_c [151]	T_c [152]
0	794	910	728	800
0.5	417	553	413	390
1	—	—	—	—

La température de Curie calculée par la théorie du champ moyen en utilisant l'équation (4.6) pour chaque concentration x de Cd est aussi donnée dans le Tableau 4.12. D'après ce Tableau on conclue que les valeurs de T_c calculées par la théorie du champ moyen diminuées rapidement et sont plus grandes que celles calculées par la méthode de HTSEs.

• Pour $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

Les valeurs obtenues de T_c et les interactions d'échange sont données dans le Tableau 4.13. Ces valeurs de T_c sont en bon accord avec celles rapportées dans la Réf. [140] et montrent que la température de Curie diminue avec l'augmentation de la teneur en Zn. la diminution de T_C est interprétée par l'effet de la substitution des ions non magnétiques Zn^{2+} par les ions magnétiques Fe^{2+} , qui provoque une diminution de l'intégrale d'échange entre les deux sous-réseau A et B ($|J_{AB}|$).

TABLE 4.13 – La température de Curie calculée et expérimentale pour le système $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

x	$T_C(HTSE)$	$T_C([140])$
0	832	830
0.5	524	520
1	45	40

• **Pour $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$.**

Les valeurs obtenues de T_c en fonction de la concentration x, de Cd sont données dans le Tableau 4.14, et présentées sur la Figure 4.18. Ces résultats démontrent que la température de Curie diminue quand la teneur en Cd augmente et montre un bon accord avec les valeurs données dans les Refs. [146, 150]. La diminution de T_C de $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ peut être expliquer par la substitution des ions non magnétiques Cd^{2+} par des ions magnétiques Fe^{3+} dans les sites tétraédriques, l'interaction de super-échange entre les sites A et B (J_{AB}) diminue et devient faible.

TABLE 4.14 – La température de Curie calculée et expérimentale pour le système $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$.

x	$T_C(HTSE)$	$T_C(MFT)$	$T_C(Exp)$
0	834	953	815 [146] 831 [150]
0.25	744	726	-
0.5	712	550	723 [150]
0.75	646	424	-
1	589	340	590 [146]

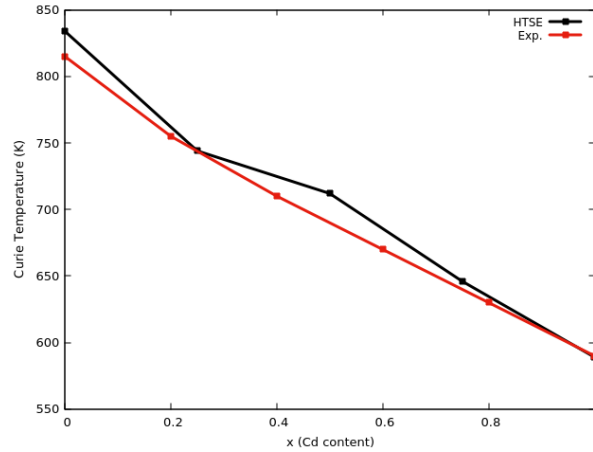


FIGURE 4.18 – Température de Curie en fonction de la concentration x de Cd.

La températures de Curie calculée par la théorie du champ moyen en utilisant l'équation (4.6) pour chaque concentration x de Cd est aussi donnée dans le Tableau 4.12. D'après ce Tableau on conclue que les valeurs de T_C calculées par la théorie du champ moyen diminuées rapidement avec la concentration x de Cd.

4.5 Conclusion

Nous avons étudié l'effet de substitution d'ion non magnétique A (A=Cd ou Zn) dans les sites tétraédriques, sur les propriétés électroniques et magnétiques du système $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$, en utilisant le calcul de DFT et la méthode de développement en séries à haute température combiné avec les approximants de Padé. Les résultats obtenus montrent que le paramètre de réseau cristallin calculé par DFT augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ion non magnétique A et ces valeurs sont supérieures à celles rapportées expérimentalement. On constate également que le moment magnétique des ions Fe et B (Co ou Ni) augmente avec la concentration x augmente. L'étude de la densité d'états de de la structure de bande montre que le système $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ a un caractère semi-métallique pour la concentration $x = 0.5$ dans le cas B=Co et un caractère semi-conducteur pour les autres cas considérés. La densité d'états partielles provient principalement des contributions des atomes Fe (3d) et Co(3d) ou Ni(3d). la substitution de l'ion non magnétique A (Cd, Zn) dans les sites A provoque une augmentation de l'aimantation totale et une diminution des integrales des échanges $|J_{AA}|$ et $|J_{AB}|$ Le calcul par la méthode de HTSE et de la théorie du champ moyen montre que la température de Curie diminue avec l'augmentation de la concentration, x de l'ion A.

Propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des antipérovskites TM_4N (TM=Mn, Cr, Co)

5.1 Introduction

Les matériaux magnétiques à base de nitrures de métaux de transition (TMNs) présentent un grand intérêt pour la physique, la chimie et la technologie. Parmi ces TMNs, les nitrures de métaux de transition de formule TM_4N ($M = \text{Fe, Mn, Co et Ni}$) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs excellentes propriétés structurales, électroniques et magnétiques telles qu'une dureté élevée, une résistance mécanique élevée et présentent des propriétés magnétiques utiles. Ces TMNs sont très importants en raison de leurs applications industrielles possibles dans de nombreux domaines, notamment dans l'enregistrement magnétique [153, 154], les contacts à injection de spin dans les appareils de spintronique [8, 155] et les matériaux absorbant les micro-ondes [156].

Mn_4N et Fe_4N ont été largement explorés expérimentalement et théoriquement. La structure magnétique de Mn_4N a été déterminée pour la première fois en 1960 par Takei et al. [157] en utilisant des expériences de diffraction neutronique et montrent que le Mn_4N a une structure ferrimagnétique avec un moment magnétique faible et une température de Curie élevée ($T_C = 738K$) [11]. Frazer et al. [12] a d'abord exploré la structure magnétique de Fe_4N par la méthode de la diffraction des neutrons et montré que le Fe_4N est une structure ferromagnétique avec un moment magnétique dans la gamme de 8,7 et 11,6 μ_B par cellule et un haut Température de Curie ($T_C = 781K$) [12].

Le nitrure de chrome Cr-N est connu comme un matériau technologiquement important et a suscité un intérêt considérable en raison de sa dureté, de son excellente résistance à la corrosion, à l'oxydation et dans les applications de revêtement dur [158].

Le Cr-N est un exemple typique d'un tel composé interstitiel. Il présente différentes structures cristallines pour différents rapports atomiques Cr/N [159]. Il existe deux composés importants de Cr-N : CrN a une structure de réseau fcc [160], tandis que Cr_2N possède une structure trigonale [161]. En revanche, Cr_4N a reçu peu d'attention des chercheurs et aucune expérience n'a été rapportée à ce jour. Les résultats présentés pour ce composé ne doivent être que des prédictions et doivent être comparés aux résultats expérimentaux lorsqu'ils sont disponibles.

Le nitrure de cobalt (Co-N) a également reçu peu d'attention en raison de la difficulté d'obtenir une phase unique [162], car le système Co-N contient de nombreuses phases telles que CoN avec structure de mélange de zinc [163], Co_2N orthorhombique, Co_3N hexagonal [164] et Co_4N avec structure cubique [165]. Dans des travaux théoriques antérieurs, basés sur les calculs de DFT, ont montré que Co_4N est un matériau ferromagnétique avec un moment magnétique plus élevé [13, 14] admet une polarisation de spin au niveau de Fermi (E_F) plus élevé de 0,875 [15, 16].

Les TMNs sous forme de couches minces et de poudres sont utilisés comme anode matériaux pour batteries lithium-ion. En particulier, avec la formule $Li_{3-x}TM_xN$ (TM = Fe, Co, Ni et Cu), qui montre une remarquable capacité réversible élevée et de bonnes performances de cycle [166–168]. De plus, les résultats rapportés sur les films minces de TMNs indiquent qu'ils peuvent présenter une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) [169, 170]. Cette propriété rend les TMNs de bons candidats dans les dispositifs de mémoire magnétique à haute densité et dans les dispositifs spintroniques tels que la mémoire non volatile [6–9].

5.2 Détails de calcul

Tous les calculs dans ce chapitre sont effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le package QUANTUM ESPRESSO [78]. pour étudier les propriétés élastiques et thermodynamiques, nous avons utilisé le package thermo_pw [171]. Les énergies d'échange et de corrélation ont été calculées par l'approximation généralisée du gradient (GGA) en utilisant le gradient fonctionnel [71] corrigé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt [77] ont été utilisés pour traiter les électrons de valence pour les atomes Mn ($3d^54s^2$), Cr ($3d^54s^1$), Co ($3d^74s^2$) et N ($2s^22p^3$). L'intégration de la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant un étalement de Methfessel-Paxton [172] de 0.01 Ry et une grille spéciale de k-points de

$6 \times 6 \times 6$ [173]. Les états de Khon-Sham sont étendus en ondes planes avec une énergie cinétique de coupure de 520 eV, et la densité de charge de coupure est plus 8 fois que celle de l'énergie cinétique de coupure.

Les calculs de la structure de bande pour les antiperovskites ont été effectués dans la zone Brillouin de la structure cubique à face centrée. Le chemin des points k dans l'espace réciproque qui est utilisé dans la première zone de Brillouin de la structure cristalline cubique à face centrée (cfc) des antiperovskites est illustré dans la Figure 5.1.

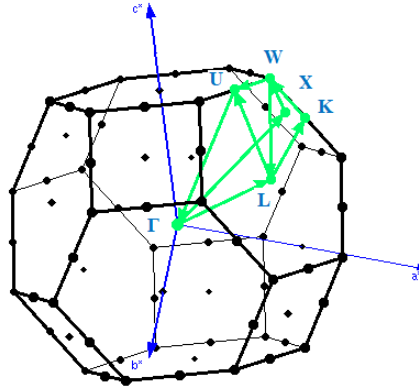


FIGURE 5.1 – Le chemin des points k dans la zone primitive de Brillouin pour les antiperovskites.

$$\Gamma \rightarrow \mathbf{X} \rightarrow \mathbf{W} \rightarrow \mathbf{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \mathbf{L} \rightarrow \mathbf{U} \rightarrow \mathbf{W} \rightarrow \mathbf{L} \rightarrow \mathbf{K}$$

Les composés d'antiperovskites TM_4N cristallisée dans la structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, No. 221). La cellule unitaire contient cinq atomes, un atome d'azote (N) au centre de cube (0.5, 0.5, 0.5) et quatre atomes de métaux de transitions (TM) répartis sur deux sites magnétiques inégaux. Un aux coins étiquetés TM_c (position du coin de cube (0, 0, 0)) et l'autre aux centres des faces étiquetés TM_f (centres des faces de cube (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5) et (0, 0.5, 0.5)) voir Fig. 5.2 et Tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Les positions de Wyckoff de structure antiperovskite TM_4N .

atome	wyckoff site	x	y	z
TM_c	1a	0	0	0
N	1b	1/2	1/2	1/2
TM_f	3c	1/2	1/2	0

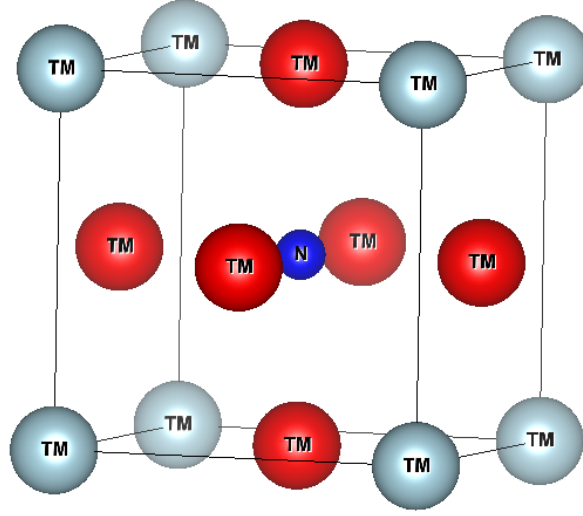


FIGURE 5.2 – la structure antipérovskite de TM_4N . les atomes TM_f aux centres des faces et TM_c aux coins

Dans ce chapitre nous avons considéré trois configurations (phases) magnétiques de TM_4N : ferromagnétique (FM) ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), tous les spins sont up et parallèles, ferrimagnétique ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$) (FIM), un atome au coin TM_c avec le spin up et trois atomes au centre de la face TM_f avec le spin down et la configuration non magnétique (NM).

Pour prédire la stabilité structurale, nous avons calculé l'énergie de formation E_f par unité de formule de TM_4N . E_f peut être exprimée par l'équation suivante [174] :

$$E_f = E(TM_4N) - (4E(TM) + E(N_2)/2) \quad (5.1)$$

Où $E(TM_4N)$ est l'énergie totale de TM_4N massif, $E(TM)$ l'énergie totale du TM métal pur et $E(N_2)$ est l'énergie totale de N_2 gaz à la constante de réseau d'équilibre.

5.3 Modèle et simulation de Monte Carlo

La structure d'antipérovskite TM_4N est formée par deux types de spins : Spin au centre de face σ et S dans le coin. L'hamiltonien du système incluant les interactions entre les atomes TM des plus proches voisins et un champ magnétique externe est donné par :

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i S_j - h_{ex} \left(\sum_i \sigma_i + \sum_j S_j \right) \quad (5.2)$$

Où $\langle ij \rangle$ représente les spins du premier proche voisin (i et j) et h_{ex} est le champ magnétique externe, J est l'interaction d'échange entre les atomes magnétiques des premiers proches voisins avec des spins σ et S. Les projections possible du moment de spin dans la structure TM_4N sont :

Pour Mn_4N : $\sigma = -1, 0, 1$ et $S = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$.

Pour Cr_4N : $\sigma = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ et $S = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$.

Pour Co_4N : $\sigma = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ et $S = -2, -1, 0, 1, 2$.

La simulation de Monte Carlo rapportée dans [175, 176] est appliquée pour simuler l'hamiltonien H. L'algorithme de Metropolis est utilisé pour calculer les grandeurs thermodynamiques d'intérêt. Ainsi, l'aimantation et la susceptibilité magnétique sont calculés en utilisant le nombre total de spins $N = N_\sigma + N_S$ avec $N_\sigma = 375$ et $N_S = 125$. Notre programme calcule les paramètres suivants :

Les aimantations de chaque atome de coin et de face dans la structure TM_4N sont données par :

$$M_\sigma = \frac{1}{N_\sigma} \left\langle \sum_i \sigma_i \right\rangle \quad (5.3)$$

$$M_S = \frac{1}{N_S} \left\langle \sum_i S_i \right\rangle \quad (5.4)$$

L'aimantation totale est donnée par :

$$M_{tot} = \frac{N_\sigma M_\sigma + N_S M_S}{N_\sigma + N_S} \quad (5.5)$$

Les susceptibilités magnétiques :

$$\chi_\sigma = \beta \left(\langle M_\sigma^2 \rangle - \langle M_\sigma \rangle^2 \right) \quad (5.6)$$

$$\chi_S = \beta \left(\langle M_S^2 \rangle - \langle M_S \rangle^2 \right) \quad (5.7)$$

$$\chi_{tot} = \frac{N_\sigma \chi_\sigma + N_S \chi_S}{N_\sigma + N_S} \quad (5.8)$$

Où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et T désigne la température absolue.

5.4 Propriétés d'élasticités et thermodynamiques

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide, les informations qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. Les constantes élastiques sont des paramètres significatifs qui décrivent le comportement mécanique d'un cristal et elles peuvent également fournir des informations sur l'effet de la contrainte sur les propriétés électroniques et les propriétés élastiques des matériaux sont

étroitement liées à de nombreuses propriétés fondamentales à l'état solide, telles que la chaleur spécifique et la température Debye. Une propriété élastique est la mesure de la tendance d'un solide à se déformer de manière non permanente dans diverses directions lorsqu'une contrainte est appliquée. En utilisant des constantes élastiques, nous pouvons décrire la stabilité mécanique et la nature de liaison des cristaux.

Pour les composés de structure cubique, les constantes élastiques C_{ij} sont réduites à seulement trois constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Les critères de stabilité mécanique de Born [177] sont donnés par les expressions suivantes [178] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{12} < B < C_{11} \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (5.9)$$

Pour les matériaux à structure cubique, le module de compressibilité (bulk) à l'équilibre (B) et le paramètre d'anisotropie (A) sont liés aux constantes élastiques par :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (5.10)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5.11)$$

La constante élastique C_{11} représente la résistance dans la direction x contre la compression linéaire.

À partir des trois constantes élastiques indépendantes on peut calculer, les paramètres mécaniques macroscopiques tels que le module de cisaillement dans l'approximation de Voigt (G_V), l'approximation de Reuss (G_R) et la moyenne arithmétique de Hill (G) sont donnés par [179, 180] :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (5.12)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (5.13)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (5.14)$$

À partir de ces quantités, nous pouvons également calculer les paramètres suivantes.

Le rapport de Pugh (k) :

$$k = G/B \quad (5.15)$$

Le coefficient de Poisson (ν) :

$$\nu = (3 - 2k)/[2(3 + k)] \quad (5.16)$$

Le module d'Young (E)

$$E = 9G/(3 + k) \quad (5.17)$$

La pression de Cauchy (C_p) :

$$C_p = C_{12} - C_{44} \quad (5.18)$$

Les valeurs de coefficient de Poisson (ν), de rapport de Pugh (k) et de la pression de Cauchy sont utilisées pour identifier la nature ductile et fragile des matériaux. Le coefficient de Poisson (ν) est un paramètre important pour caractériser la nature de liaison des matériaux solides, si le coefficient de Poisson ($\nu = 0, 1$), le matériau est covalent et pour les composés ioniques, sa valeur typique est supérieur ou égal à 0.25 [181, 182]. Le comportement fragile/ductile de TM_4N est également déterminé par le rapport de B/G . La valeur critique séparant la ductilité et la fragilité est de 1.75 [183]. La pression de Cauchy P est définie comme $P = C_{12} - C_{44}$ et considérée comme une indication de ductilité. La valeur positive de P présente une nature ductile et sa valeur négative caractérise un matériau de nature fragile. La température de Debye (θ_D) est un paramètre important pour estimer plusieurs types de propriétés physiques, y compris les vibrations du réseau, la chaleur spécifique, la conductivité thermique. θ_D peut être lié à la vitesse du son donnée par les équations suivantes :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \nu_m \quad (5.19)$$

h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité de masse, M est le poids moléculaire de la cellule primitive, n est le nombre d'atomes dans la cellule pour laquelle M est calculé et ν_m est la vitesse moyenne du son calculée par la relation suivante.

$$\nu_m = \left[\frac{2}{\nu_t^3} + \frac{3}{\nu_l^3} \right]^{1/3} \quad (5.20)$$

Où ν_t et ν_l sont les vitesses du son transversale et longitudinale, respectivement, obtenues par la formule suivante [184] :

$$\nu_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad \nu_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (5.21)$$

La température de fusion est un paramètre très important peut être exprimée en fonction des constantes élastiques par l'équation suivante [185, 186] :

$$T_m = [553 + 5.911 \times C_{12}](GPa) \pm 300 \quad (5.22)$$

La capacité calorifique (C_v) est un paramètre thermodynamique important car elle fournit des informations sur les propriétés vibratoires, la transition de phase. Selon le modèle Debye, C_v est donnée par la relation suivante [187].

$$C_v = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5.23)$$

5.5 Antiperovskite Mn_4N

5.5.1 Propriétés structurales et magnétiques

Tout d'abord, nous avons optimisé le paramètre de réseau pour deux configurations magnétiques FM et FIM afin de déterminer les paramètres de réseau d'équilibre. la Fig. 5.3 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les deux configurations considérées dans l'approximation de GGA polarisé en spin. les paramètres de réseau d'équilibre sont obtenues par l'ajustement avec l'équation d'état de Murnaghan [135] et présentés dans le Tableau 5.2. Nous rapportons aussi sur ce tableau les valeurs de l'énergie totale, du module de bulk et de l'énergie de formation.

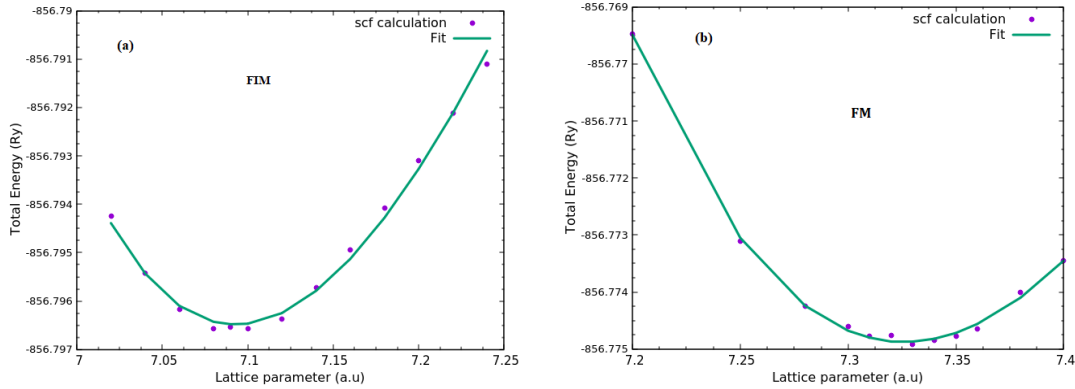


FIGURE 5.3 – Énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour la configuration FIM à gauche et FM à droite.

Le Tableau 5.2 indique que la configuration FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$) est plus stable que la configuration FM. Le paramètre de réseau obtenue pour la configuration FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$) est 3.7475 Å. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres travaux théoriques publiés [188, 190], et inférieure à la valeur (3,86 Å) rapportée expérimentalement dans la Ref. [189]. Les résultats répertoriés dans le Tableau 5.2 montrent que Mn_4N est un matériau dur avec la valeur du module de bulk de 402.4 GPa et la dureté diminue de 490.0 GPa pour la configuration ferromagnétique à 402.4 GPa pour la configuration ferromagnétique [188].

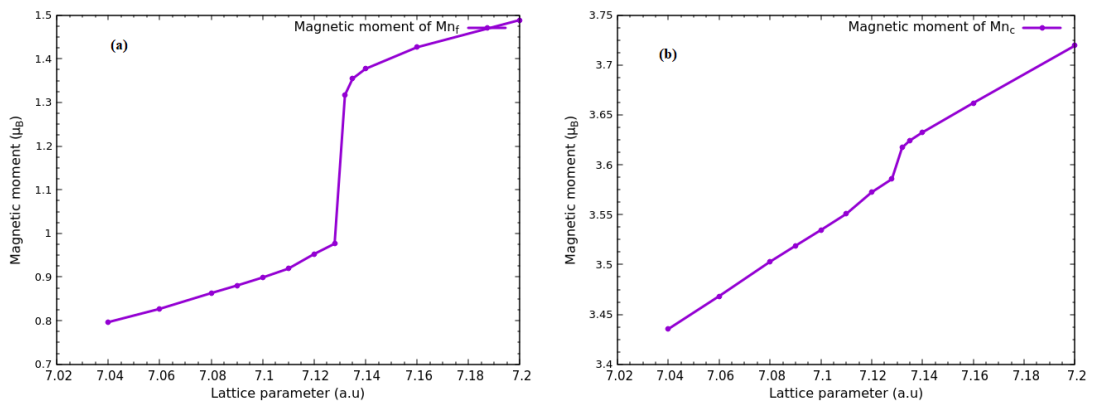
TABLE 5.2 – Configuration, paramètres de réseau, énergie totale, module de bulk et énergie de formation par unité de formule.

Configuration	a (Å)	Énergie Totale (Ry)	B (GPa)	Énergie de formation (eV)
FM ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$)	3.876	-856.77483	490.0	-1.7
FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$)	3.748	-856.79649	402.4	-1.78
other works [188]	3.744		219.8	-1.47
Experiment [189]	3.86			

Pour prédire la stabilité structurale de Mn_4N , nous avons calculé l'énergie de formation en utilisant l'équation (5.1). L'énergie de formation calculée est -1.7 eV dans la configuration FM et -1.78 eV dans la configuration FIM. Ces résultats est en bon accord avec la valeur obtenue dans la Ref. [188] et indique que l'antiperovskete Mn_4N est stable.

TABLE 5.3 – Moment total et local, en magnéton de Bohr (μ_B), par unité de formule.

Configuration	μ_{tot}	μ_{Mn_c}	μ_{Mn_f}
FM ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$)	11.12	3.1437	2.2453
FiM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$)	0.76	3.5076	-0.8686

FIGURE 5.4 – Moment magnétique en fonction de paramètre de réseau pour l'atome de Mn_f à gauche et l'atome de Mn_c à droite.

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés en magnéton de Bohr (μ_B) par unité de formule de Mn_4N pour les configurations FM et FIM sont répertoriés dans le Tableau 5.3. Nos valeurs obtenues en configuration ferrimagnétique ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$) sont en bon

accord avec les expériences rapportées dans la Ref. [191], avec le moment de $\mu_{Mn_c} = 3.50\mu_B$ et le moment de $\mu_{Mn_f} = -0.8686\mu_B$. Les résultats répertoriés dans le Tableau 5.3 montrent clairement que le Mn_4N est un matériau ferrimagnétique à faible moment magnétique [11].

Nous avons présenté sur la Fig. 5.4 les variations du moment magnétique de Mn_f (Figure à gauche) et Mn_c (Figure à droite) en fonction du paramètre de réseau. Les moments magnétiques augmentent lorsque le paramètre de réseau augmente, et au voisinage du paramètre de réseau optimal, les deux moments magnétiques ont des écarts importants. Le moment total par unité de formule pour le système Mn_4N à structure cubique peut être exprimé par l'expression suivante :

$$\mu_{tot} = \mu_{Mn_c} + 3\mu_{Mn_f} \quad (5.24)$$

La valeur de μ_{tot} est $0,5\mu_B$. Notre valeur obtenue est de $0,76\mu_B$. Cette valeur est supérieure à $0.5\mu_B$ et inférieure à celle obtenue expérimentalement ($\mu_{exp} = 0.9\mu_B$) [191].

5.5.2 Propriétés électroniques

Pour bien comprendre les propriétés électroniques de Mn_4N , nous avons calculé la densité d'état totale et partielle en utilisant l'approximation GGA, afin d'expliquer la contribution des différents éléments de Mn_4N dans les structures de bandes. Les résultats obtenus sont représentés par la fig. 5.5. Ces calculs sont effectués le long des directions des plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin. Les diagrammes de structure de bande pour Mn_4N sont représentés dans la Fig. 5.5.

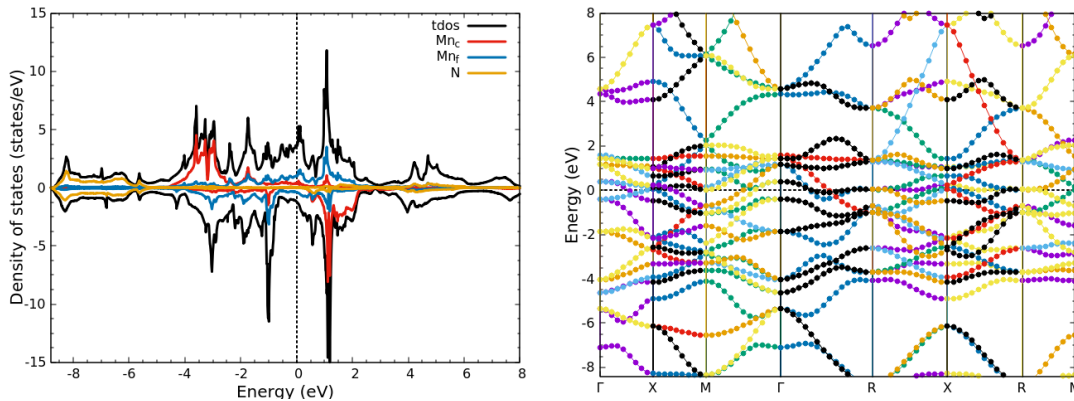


FIGURE 5.5 – Densité totale, partielle et structure de bande de Mn_4N .

Nous pouvons voir clairement d'après ces Figures que l'antipérovskite Mn_4N est un caractère métallique à cause du chevauchement de la bande de valence avec la bande de conduction que le niveau de Fermi (le niveau de Fermi correspond l'axe d'énergie nulle)

est principalement peuplé par les orbitales $Mn-d$. Aucun gap n'existe ce qui confirme leur caractère métallique. La DOS caractérisé par une asymétrie des contributions des spins up et down et une forte hybridation entre les états $Mn-3d$ et les états $N-2p$ autour du E_f , ce qui donne un autre argument pour confirmer le caractère métallique de Mn_4N .

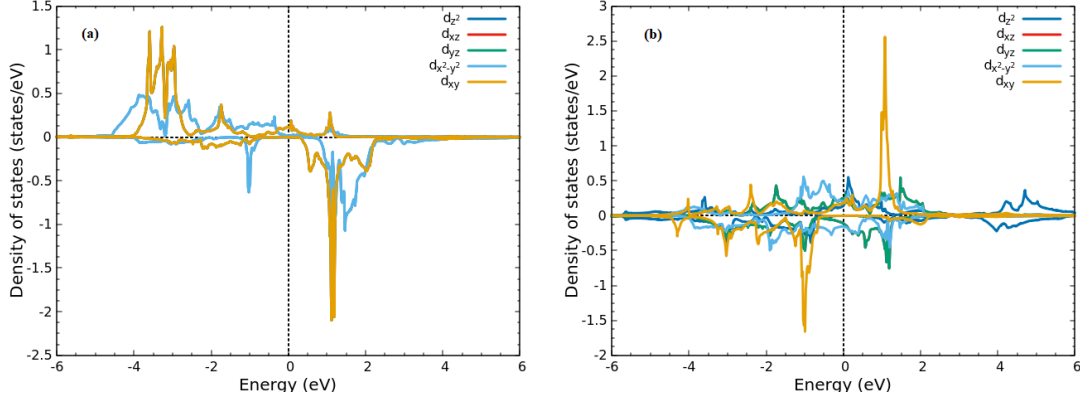


FIGURE 5.6 – densité projeté des orbitales de $Mn-d$: (a) au coin et (b) au centre de face.

5.6 Antiperovskite Cr_4N

5.6.1 Propriétés structurelles et magnétiques

Pour l'antiperovskite Cr_4N nous avons considéré trois configurations FM, FIM et NM. La Fig. 5.7 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour les trois configurations considérées en utilisant l'approximation de GGA. les paramètres de réseau d'équilibre de chaque configuration sont obtenues par l'ajustement avec l'équation d'état de Murnaghan [135] et présentés dans le Tableau 5.4.

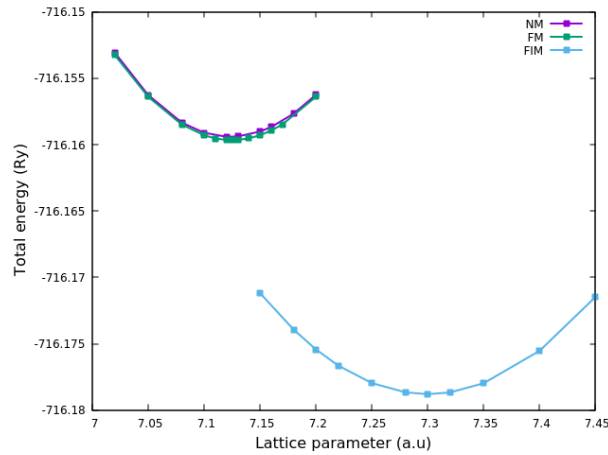


FIGURE 5.7 – Énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) avec calculs GGA (b) avec calculs GGA+U.

Selon les résultats obtenus dans le Tableau 5.4, la configuration FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$) est de plus faible énergie, ce qui suggère qu'elle est la plus stable configuration que les autres. Le paramètre de réseau obtenu pour FIM est $3.86 \text{ \AA}$, $3.77 \text{ \AA}$ pour FM et $3.77 \text{ \AA}$ pour NM. Ces valeurs sont en bon accord avec les travaux théoriques publiés [174, 188, 190]. Le paramètre de réseau de la configuration FIM est plus grand que le paramètre de réseau des configurations FM et NM. Les valeurs du paramètre de réseau optimisé, l'énergie totale, le module de bulk et l'énergie de formation sont répertoriées dans le Tableau 5.4.

TABLE 5.4 – Configuration, paramètres de réseau, énergie totale et énergie de formation par unité de formule.

Configuration	a ($\text{\AA}$)	Énergie Totale (Ry)	Énergie de formation (eV)
FM ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$)	3.77	-716.16	-0.69
FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$)	3.86	-716.19	-0.68
[174]	3.81		-0.463
[190]	3.81		
NM	3.77	-716.16	-0.69
[174]	3.776		-0.33
[188]	3.77		-0.44

Pour prédire la stabilité structurale, nous avons calculé l'énergie de formation du composé Cr_4N en utilisant l'équation (5.1). L'énergie de formation calculée de Cr_4N est -0.68V dans la configuration FIM, -0,69V en FM et -0,69 eV de la configuration NM. Ces résultats montrent que les configurations FM et NM ont le même paramètre de réseau et l'énergie de formation.

Les valeurs de l'énergie de formation de Cr_4N obtenues sont inférieure aux valeurs des autres structures connues des composés Cr-N, pour CrN is -1.44 eV/f.u, tandis que pour Cr_2N is -1.25 eV/f.u [192]. Ces valeurs montrent que Cr_4N est moins stable que CrN et Cr_2N .

TABLE 5.5 – Moment magnétique total et local, par unité de formule de Cr_4N .

Configuration	m_{Cr_c}	m_{Cr_f}	m_{tot}
FM ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$)	0	0	0
[188]			0
FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$)	2.75	-1.50	-2.52
[190]	1.79	-0.96	-1.06

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés en magnéton de Bohr (μ_B) par unité de formule de Cr_4N sont listés dans le Tableau 5.5. La valeur obtenue des moments locaux pour Cr_c/Cr_f est $(2.75/-1.50\mu_B)$ dans la configuration FIM et pas de moments magnétiques pour Cr_c et Cr_f dans la configuration FM. D'après les Tableaux 5.4 et 5.5, Cr_4N est un matériau ferrimagnétique. Pour la configuration ferromagnétique, Cr_4N est un composé non magnétique et en bon accord avec les résultats obtenus dans la Ref. [188].

Fig. 5.8 montre le moment magnétique en fonction du paramètre de réseau pour la configuration FIM. Comme on peut le voir, la grandeur absolue des moments magnétiques de Cr augmente lorsque le paramètre de réseau augmente mais garde l'ordre ferrimagnétique.

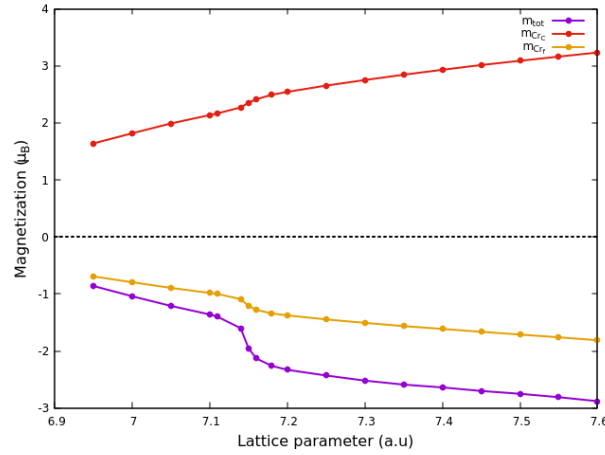


FIGURE 5.8 – Moments magnétiques en fonction du paramètre de réseau de Cr_4N .

5.6.2 Propriétés électroniques

La densité d'état totale et partielle et la structure de bande pour Cr_4N , est obtenue en utilisant la fonctionnelle GGA pour les configurations FIM et FM, aux paramètres de réseau d'équilibre et le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour la structure de bande et sont représentées sur les Figs. 5.9 et 5.10, respectivement. L'énergie nulle correspond au niveau de Fermi.

La densité d'état de Cr_4N en configuration FIM est caractérisé par une asymétrie des contributions de spin up et down et en configuration FM les contributions de spin up et down sont symétriques.

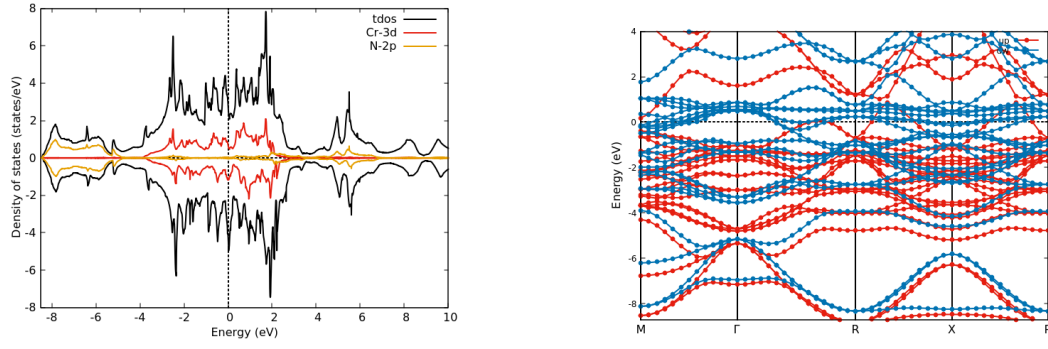


FIGURE 5.9 – Totale, partielle DOS et structure de bande de Cr_4N dans la configuration FM.

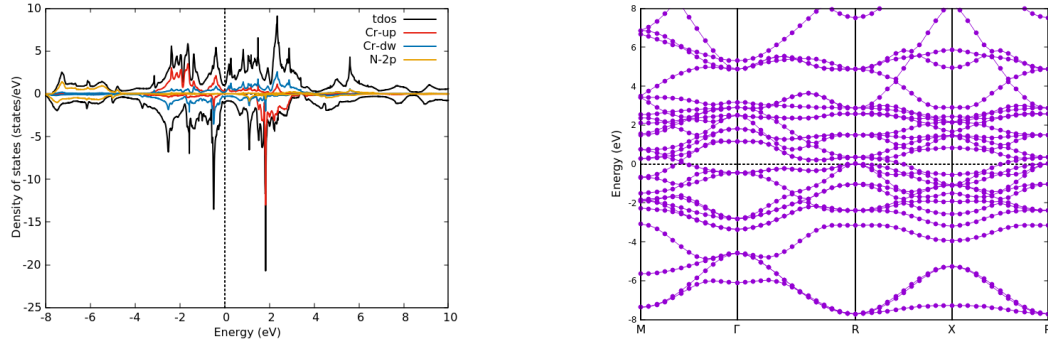


FIGURE 5.10 – Totale, partielle DOS et structure de bande de Cr_4N dans la configuration FM.

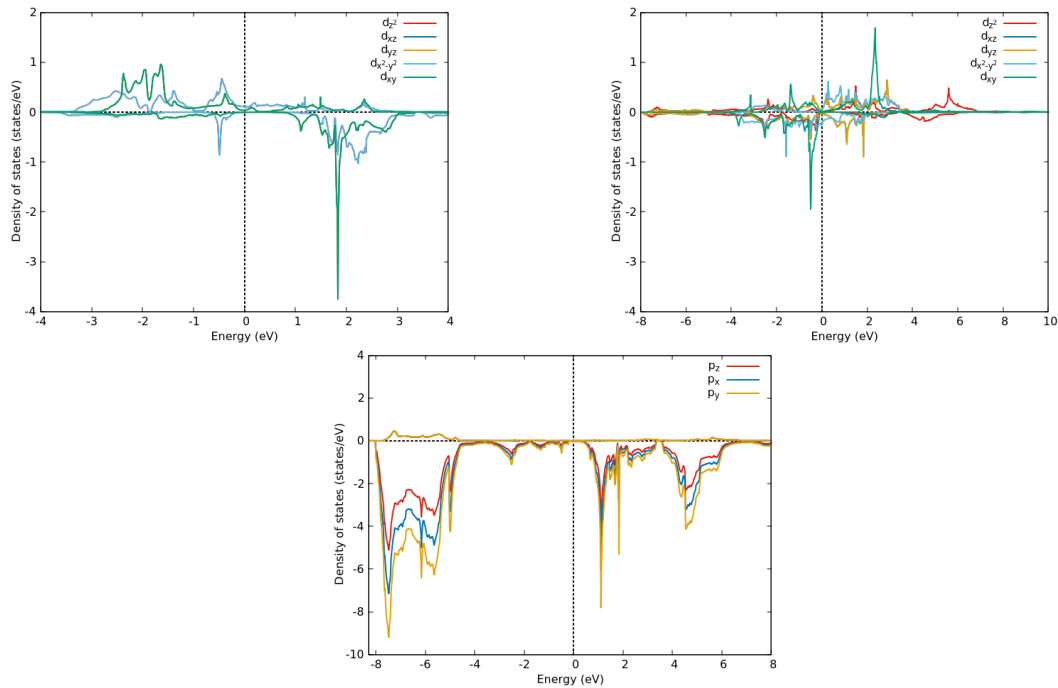


FIGURE 5.11 – DOS partielle des orbitales Cr-d au coin, Cr-d au centre de face et N-p.

La densité d'état partielle (PDOS) pour la configuration FIM des atomes Cr_c , Cr_f et N est présentée dans la Fig. 5.11. Ces PDOS donnent une image plus détaillée sur le composé Cr_4N et montrent que la plus grande contribution au niveau de Fermi provient des contributions des atomes Cr_f et Cr_c , essentiellement des orbitales d_{xy} et d_{z^2} . La PDOS de l'atome d'azote n'a que de faibles contributions en DOS de Cr_4N et la contribution principale vient de la contribution de spin down des orbitales N-p.

5.6.3 Propriétés élastiques

Pour étudier la stabilité de Cr_4N , nous avons calculé les constantes élastiques au paramètre de réseau d'équilibre dans l'approche GGA pour les trois configurations. Dans le cas d'un système cubique, il existe trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les valeurs calculées de C_{ij} et le paramètre d'anisotropie (A) sont présentés dans le Tableau 5.6. Nous avons observé que les critères de Born [177] pour la stabilité mécanique sont satisfaits par les constantes élastiques calculées de Cr_4N .

La constante élastique C_{11} représente la résistance dans la direction x contre la compression linéaire. Les constantes élastiques C_{11} de Cr_4N sont supérieures à C_{12} et C_{44} indiquant que Cr_4N est moins compressible au long de la direction de l'axe des x [193] et que le composé étudié est plus résistif à la compression (ou la traction) uniaxiale. Les valeurs calculées de (A) pour les trois configurations FIM, FM et NM de Cr_4N sont 0.71, 0.34 et 0.34, respectivement, ce qui n'est pas égal à l'unité et présentera donc un caractère anisotrope de Cr_4N .

Les valeurs calculées du module de bulk (B), module de cisaillement (G), module d'Young (E) et de coefficient de Poisson (ν) de Cr_4N sont résumées dans le Tableau 5.7. Ces résultats ont été comparés à d'autres résultats théoriques rapportés dans la Ref. [188]. Les résultats dans le Tableau 5.7 montrent que les valeurs du module de cisaillement (G) et du module de bulk (B) sont bien élevées. Ces valeurs suggèrent que le Cr_4N est un matériau dur.

TABLE 5.6 – Constantes d'élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et paramètre d'anisotropie (A) de Cr_4N à 0 GPa.

Configuration	FIM	FM	NM	autres travaux [188]
C_{11} (GPa)	382.58	522.18	521.1	529.8
C_{12} (GPa)	68.94	129.39	128.49	148.8
C_{44} (GPa)	111.36	67.06	67.02	60.4
A	0.71	0.34	0.34	

Les valeurs de B/G sont respectivement 1.26, 2.89 et 2.87 pour le composé Cr_4N dans

les configurations FIM, FM et NM. Ces valeurs indiquent que Cr_4N se comportera comme un matériau fragile dans la configuration FIM et ductile dans les configurations FM et NM.

TABLE 5.7 – Module de bulk (B), module de cisailment (G), rapport B/G, module de Young (E), coefficient de Poisson (ν) et température de Debye (θ_D) de Cr_4N à 0 GPa.

Configuration	FIM	FM	NM	autres travaux [188]
B (GPa)	158.94	263.42	261.32	275.8
G (GPa)	125.97	91.04	90.99	97.8
B/G	1.26	2.89	2.87	2.85
E (GPa)	307.7	244.6	244.39	262.3
ν	0.2	0.34	0.34	0.34
θ_D (K)	648.7	574.58	574.37	570.7

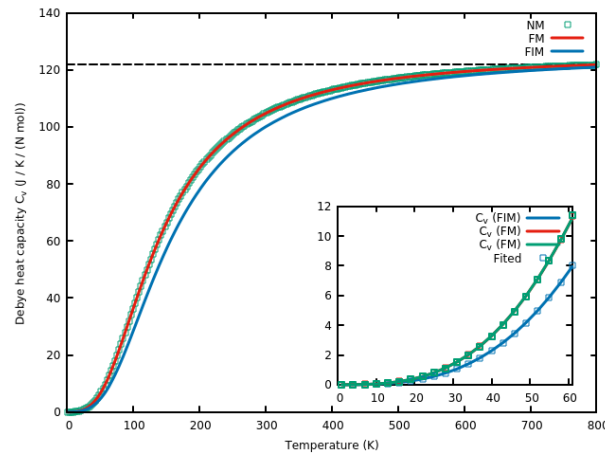


FIGURE 5.12 – La dépendance de la température à volume constant de chaleur spécifique C_v pour Cr_4N dans les trois configurations. La figure intérieure montre le C_v fité par loi de puissance de Debye à basse température.

Les valeurs de (ν) calculées pour le composé Cr_4N dans différentes configurations sont supérieures à 0.25, cela indique une liaison ionique pour ce composé.

Nos valeurs calculées de la température de Debye (θ_D) sont représentés dans le Tableau 5.7. Les valeurs dans les configurations FM et NM sont en bon accord avec la valeur indiquée dans la Ref. [188].

La capacité thermique spécifique (C_v) à un volume constant de Cr_4N dans les trois configurations est illustrée sur la Fig. 5.12. Sur cette Fig., nous pouvons voir le bon accord avec la théorie de Dulong-Petit à haute température et à basse température, C_v de Cr_4N présente le comportement de la loi de puissance Debye (voir la Figure intérieure de 5.12).

5.7 Antiperovskite Co_4N

5.7.1 Propriétés structurales et magnétiques

Les paramètres de réseau optimisés sont obtenus en ajustant les énergies totales en fonction du paramètre de réseau, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [135]. Les variations de l'énergie totale avec le paramètre de réseau en utilisant l'approche GGA pour ces trois phases sont présentées dans la Fig.5.13. Les résultats obtenus des paramètres de réseau, de l'énergie totale et de l'énergie de formation de chaque phase sont regroupés dans le Tableau 5.8, ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

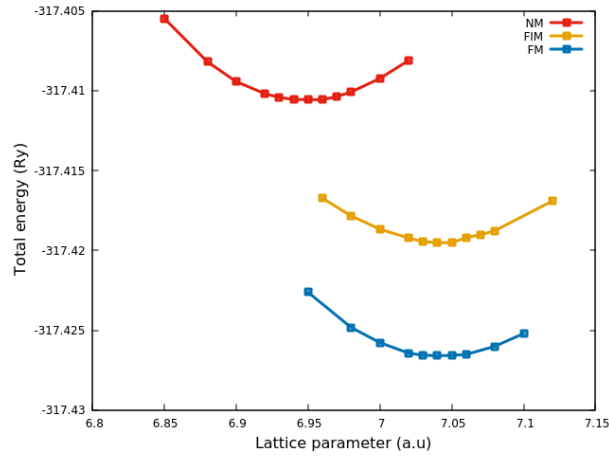


FIGURE 5.13 – Énergie totale en fonction du paramètre de réseau.

TABLE 5.8 – Phase, paramètre de réseau, énergie totale et l'énergie de formation par unité de formule.

phase	a ($\text{\AA}$)	Énergie Totale (Ry)	Énergie de formation (eV)
FM ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$)	3.728	-317.49	0.082
[174]	3.728		0.415
[188]	3.72		-0.46
[14]	3.73		
FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$)	3.727	-317.452	0.244
[190]	3.722		
NM	3.68	-317.43	0.085
[174]	3.68		1.318
[14]	3.69		

D'après le Tableau 5.8, le paramètre de réseau optimisé dans chaque phase est en bon accord avec les valeurs théoriques [174, 188, 190] et le paramètre de réseau de FM et FIM sont presque égaux. De plus, les résultats obtenus dans le Tableau 5.8 montrent que la phase FM ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) à l'énergie la plus basse, ce qui suggère qu'elle est la plus stable phase que les autres .

Les énergies de formation calculées d'après l'équation 5.1 pour E_{bulk}^{Co} l'énergie totale du métal pur Co dans la structure hexagonale compacte (hcp) et E_{bulk}^N est l'énergie totale du gaz N_2 gaz avec la longueur de la distance interatomique N-N de $1.11\text{\AA}$.

Les valeurs obtenues de E_f sont présentées dans le Tableau 5.8. Ces valeurs sont positives pour les trois phases, ce qui indique que Co_4N est métastable.

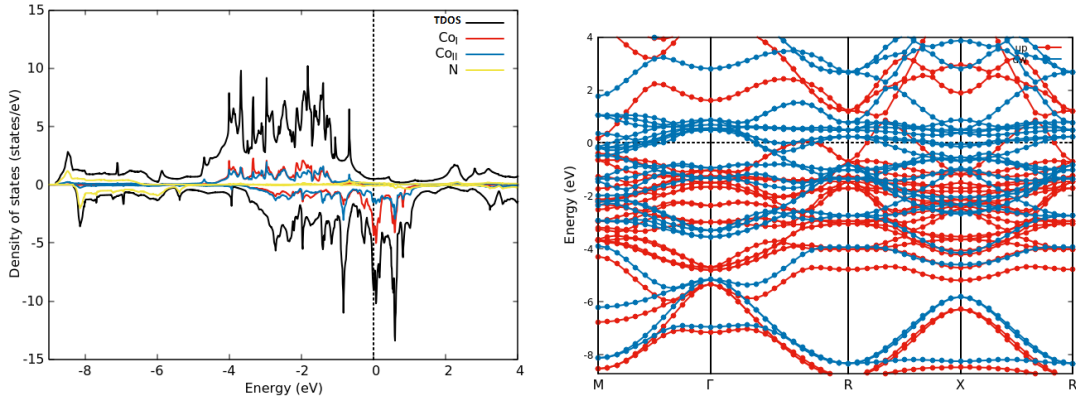
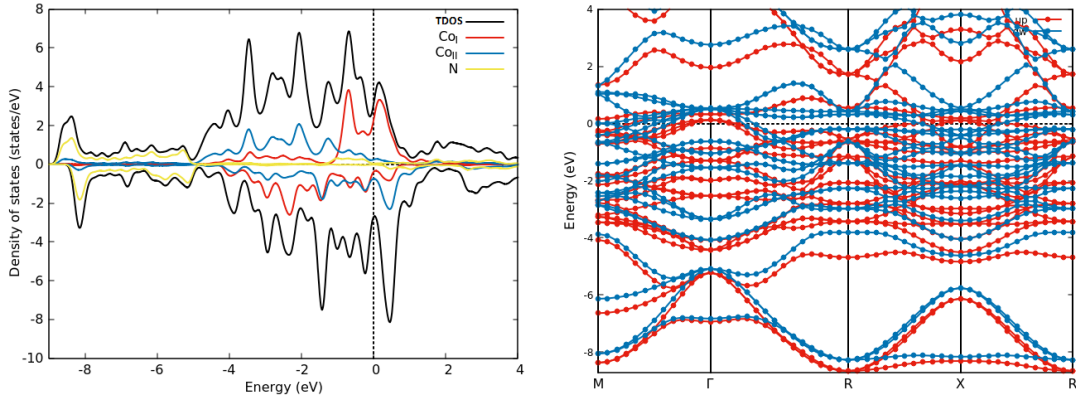
TABLE 5.9 – Moment magnétique total et local, en magnéton de Bohr (μ_B), par unité de formule de Co_4N .

phase	m_{Co_c}	m_{Co_f}	m_{tot}
FM ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$)	1.85	1.45	6.48
[194]	1.9	1.46	
[14]	1.96	1.48	
[188]			6.36
FIM ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$)	-1.28	1.27	2.81
[190]	1.93	1.47	6.32

Les moments magnétiques totaux et locaux en magnéton de Bohr (μ_B) par unité de formule de Co_4N sont répertoriés dans le Tableau 5.9. Nos moments locaux calculés ($1.85/1.45\mu_B$) pour Co_c/Co_f dans la phase FM et ($-1.28/1.27\mu_B$) pour Co_c/Co_f dans la phase FIM. On peut voir que les valeurs obtenues pour les moments magnétiques totaux et locaux dans la phase ferromagnétique de Co_4N , sont proches à celle obtenues théoriquement dans la Ref. [194].

5.7.2 Propriétés électroniques

Nous avons calculé la structure de bande et la densité totale et partielle d'état du composé Co_4N dans les phases FM et FIM. Les structures de bande polarisées en spin le long de directions de hautes symétrie élevée et les densités totales d'états (TDOS) des deux phases sont calculées à des paramètres de réseau optimisés, avec l'approche de GGA, et elles sont illustrées dans la Fig. 5.14. Le E_f est mis à zéro énergie. Les ions Co et N sont présentés par les contributions des bandes 3d et 2p, respectivement. D'après l'analyse de ces Figs., on peut voir que certaines bandes franchissent le niveau de Fermi, ce qui indique le comportement métallique du composé Co_4N .

FIGURE 5.14 – DOS totale, partielle et structure de bande de Co_4N pour la phase FM.FIGURE 5.15 – DOS totale, partielle et structure de bande de Co_4N pour la phase FIM.

La polarisation de spin P au niveau de Fermi exprimée par la formule suivante [39] :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (5.25)$$

Où $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ sont les DOS de spin up et down au niveau de Fermi. Les valeurs des DOS et de la polarisation de spin de Co_4N à leurs niveaux de Fermi sont données dans le Tableau 5.10.

TABLE 5.10 – Calcul des densités d'états polarisés en spin de Co_4N et des rapports de polarisation de spin à leurs niveaux de Fermi. Les unités des valeurs de DOS sont (eV/spin de cellule).

phase	$n_{\uparrow}(E_F)$	$n_{\downarrow}(E_F)$	$P(\%)$
FM	0.493	8.92	-89.52
FIM	2.73	3.06	5.7
[15]	1	15	-87.5

La polarisation de spin calculée est -89.52% pour la phase FM et 5.7% pour la phase FIM. La valeur obtenue de P en phase FM est en bon accord avec les valeurs obtenues dans les Refs. [15, 174] et montre que le Co_4N a une valeur de polarisation de spin élevée, ce qui le rend important dans les dispositifs de spintronique. Afin d'étudier la structure électronique de Co_4N , nous présentons la densité d'état partielle (PDOS) pour la phase FM (la phase plus stable) dans la Fig. 5.16. On voit que la plus grande contribution proche du niveau de Fermi est liée aux atomes de Co dans la gamme d'énergie de -4 eV à 1.5 eV, alors que les atomes N présentent une faible contribution aux PDOS au E_F .

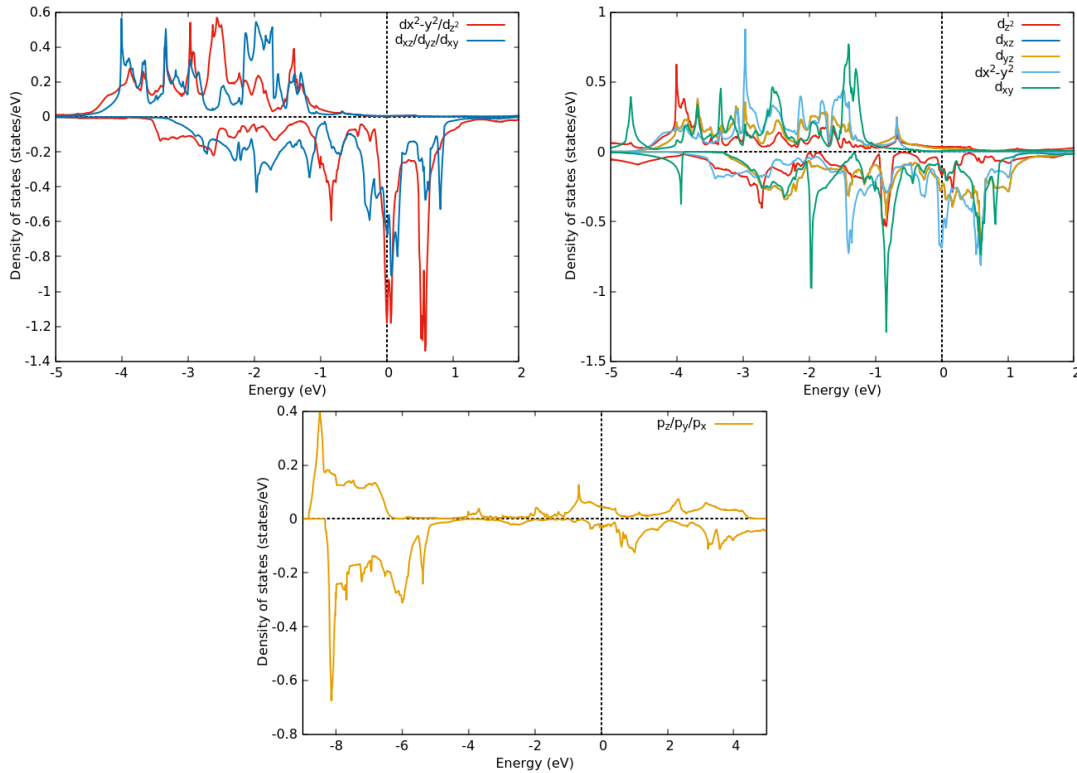


FIGURE 5.16 – La DOS partielle des orbitales Co-d au coin, à la face et N-p.

Les PDOS pour Co_c et Co_f sont représentés sur la Fig. 5.16. Il fournit une image plus détaillée du composé Co_4N et montre que la contribution principale des atomes Co_c et Co_f près de E_f provient des spins up.

5.7.3 Propriétés élastiques

La constante élastique est la grandeur physique qui décrit les propriétés mécaniques d'un matériau et sa réponse du cristal aux forces extérieures. Il existe trois constantes élastiques indépendantes pour le système cubique, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les valeurs obtenues de C_{ij} sont présentées dans le tableau 5.11, avec les résultats théoriques disponibles. Les constantes élastiques calculées sont en bon accord avec les valeurs précédem-

ment rapportées dans la Ref. [188] et satisfont aux critères de stabilité de Born (l'équation 5.9), ce qui suggère que Co_4N est stable dans la structure antipérovskite.

TABLE 5.11 – Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} de Co_4N .

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
FIM	383.76	96.05	83.78
FM	371.38	130.6	75.38
[188]	401.3	133.2	82.1
NM	411	156.02	74.42
[188]	428.6	160.6	72.0

Les valeurs calculées du module de bulk (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de Poisson (ν), rapport de Pugh ($k = G/B$), température de Debye et la température de fusion pour les trois phases de Co_4N sont résumées dans le Tableau 5.12.

TABLE 5.12 – Module de bulk (B), Module de cisaillement (G), Module de Young (E), coefficient de Poisson (ν), rapport de Pugh k, temperature de Debye (θ_D) et la temperature de fusion de Co_4N .

phase	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	k	θ_D (K)	T_m
FIM	191.96	104.19	264.6	0.27	0.54	544.6	1121 ± 300
FM	210.85	91.01	238.7	0.31	0.43	515	1325 ± 300
[188]	222.6	100.0	260.9	0.30	0.45	537.8	
NM	241	92.46	245.9	0.32	0.38	513.8	1475 ± 300

Les valeurs obtenues du rapport de Pugh sont inférieures à la valeur critique de 0.571, séparant le comportement ductile et fragile d'un matériau [183]. On voit que Co_4N en trois phases est un matériau ductile. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson dans les trois phases sont supérieures à la valeur critique. Le coefficient de Poisson a également confirmé que le matériau est ductile et possède une liaison ionique. Les valeurs positives de la pression de Cauchy suggèrent que Co_4N est un matériau ductile.

Nos valeurs calculées de la température Debye (θ_D) sont listées dans Table 5.12. On voit que la température Debye en phases FM et NM est presque égale et inférieure à celle

obtenue en phase FIM (544,6K).

La température de fusion est un paramètre important peut être exprimée en fonction des constantes élastiques par l'équation (5.22).

Les valeurs obtenues de T_m sont listées dans Table 5.12. Ces valeurs montrent que le Co_4N a une température de fusion élevée.

L'évolution de la capacité calorifique spécifique (C_v) avec la température à un volume constant de Co_4N est illustrée dans la Fig. 5.17. C_v augmente très rapidement entre de 0K et 250K, au-dessus de 250K C_v augmente très lentement et tend vers une valeur constante. D'après cette Figure, nous pouvons voir le bon accord avec la théorie de Dulong-Petit à haute température et à basse température, la C_v de Co_4N présente le comportement de la loi de puissance de Debye (voir la Figure intérieure de la Fig. 5.17). à basse température, C_v fité par l'équation (5.26).

$$C_v \sim 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (5.26)$$

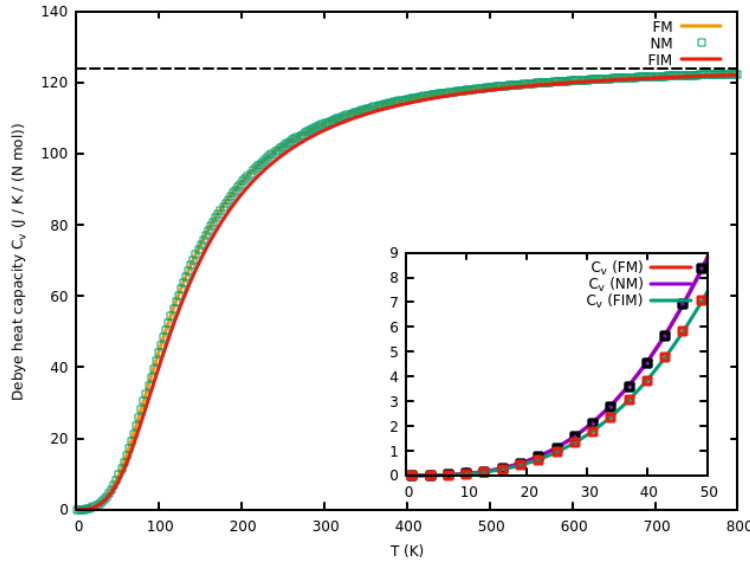


FIGURE 5.17 – La dépendance de la température à volume constant de chaleur spécifique C_v pour les trois phases considéré de Co_4N . la figure à l'intérieure montre C_v fité par loi de puissance de Debye à basse température.

5.7.4 Courbe de dispersion des phonons

Nous avons calculé les courbes de dispersion des phonons dans la phase FM (la phase énergétiquement la plus stable), selon les directions de hautes symétrie dans la première zone de Brillouin et la densité des états de phonons (Fig. 5.18). La courbe de dispersion des phonons comporte 14 branches, 3 branches acoustiques et 11 branches optiques. Les fréquences des modes phonons observées dans Co_4N sont positives (voir Fig. 5.18) et on

n'observe aucune anomalie de phonon dans la densité des états de phonon. Cette figure montre que le matériau est dynamiquement stable.

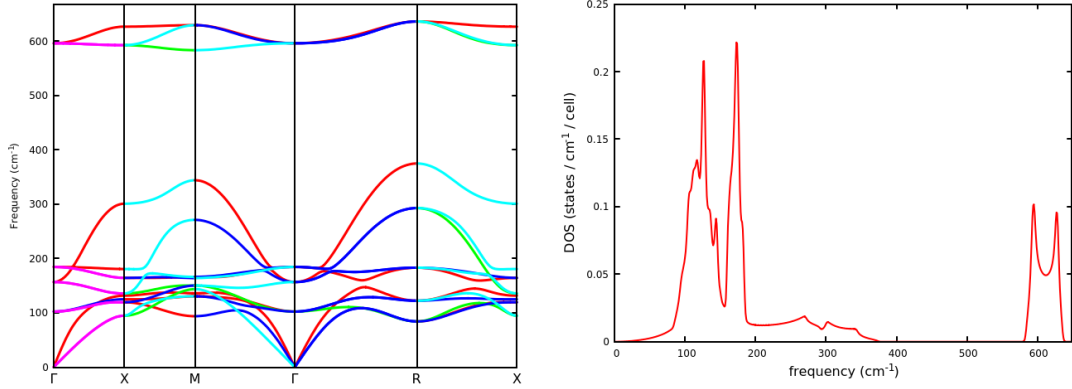


FIGURE 5.18 – Dispersion de phonons et densité des états de phonons in Co_4N .

5.8 Simulation de Monte Carlo

Pour étudier les propriétés magnétiques du système TM_4N par la théorie du champ moyen et les simulations de Monte Carlo avec le modèle d'Ising. Nous avons étudié les interactions magnétiques entre les ions TM par des calculs de DFT en utilisant l'approximation GGA. La différence d'énergie entre les ordres ferrimagnétiques et ferromagnétiques peut être exprimée par [195, 196] :

$$\Delta E = E_{FIM} - E_{FM}$$

Où E_{FIM} et E_{FM} sont respectivement l'énergie totale des états ferrimagnétique et ferromagnétique.

Basé sur la théorie du champ moyen (MFT) et la méthode utilisée par Holland et Brown dans la Ref. [197]. La température de Curie du système TM_4N peut être donnée approximativement par :

$$k_B T_C^{MFT} = \frac{2}{3} \sum_{i \neq 0} J_{0i}$$

Où la somme s'étend sur tous les atomes premiers proches voisins et k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8,617330 \cdot 10^{-5} eV K^{-1}$).

$$k_B T_C^{MFT} = \frac{2}{3} z J_{\sigma S} S \sigma$$

z est le nombre de premiers voisins les plus proches autour de l'atome TM ($z = 12$).

Par conséquent, T_C peut être donné en fonction de ΔE par :

$$T_C = \frac{\Delta E}{6K_B} = \frac{(E_{FIM} - E_{FM})}{6k_B}$$

L'interaction d'échange peut être exprimée en fonction de ΔE par l'expression suivante :

$$\frac{J_{\sigma S}}{k_B} = \frac{\Delta E}{2z\sigma S}$$

La valeur obtenue du paramètre d'échange avec calcul DFT est utilisée comme paramètre entrée dans la simulation de Monte Carlo pour calculer la température critique.

• **Pour Mn_4N**

La Fig. 5.19 montre l'aimantation totale, partielle et la susceptibilité magnétique de chaque atome de manganèse Mn_c et Mn_f avec des spins $S = 5/2$ et $\sigma = 1$, avec champ magnétique externe nul ($h_{ex} = 0$). La transition de la phase ferrimagnétique à la phase paramagnétique se produit à la température de Critique $T_C = 705K$, est déduite du maximum de susceptibilité magnétique de la Fig. 5.19. La valeur obtenue de T_C est en bon accord avec celle obtenue par simulation de Monte Carlo dans la Ref. [190]. Cette valeur est inférieure à celles obtenues au sein de MFT ($T_C^{MFT} = 1025K$) et comparable aux valeurs expérimentales obtenues dans les travaux précédents [11, 198].

Les valeurs de l'interaction d'échange et des températures critiques T_C de Mn_4N sont présentées dans le Tableau 5.13.

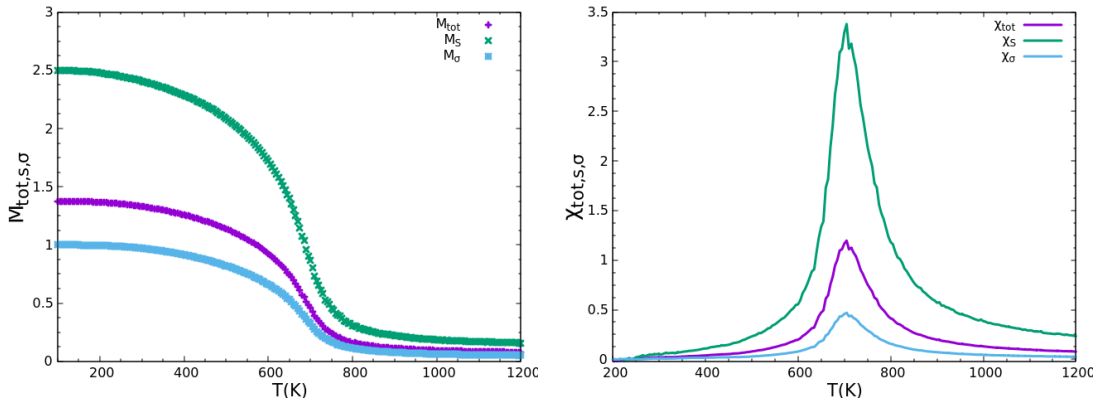


FIGURE 5.19 – L'aimantation totale et partielle et la susceptibilité magnétique totale et partielle de Mn_4N pour $h_{ex} = 0$.

• **Pour Cr_4N**

Les variations thermiques de l'aimantation et de la susceptibilité respectivement, à champ magnétique extérieur nul ($h_{ex} = 0$) sont tracés dans la Fig. 5.20. Pour la simulation de Monte Carlo, la transition de phase se produit à la température critique avec la valeur de $T_C^{MC} = 295K$. La valeur obtenue de T_C est en bon accord avec celle obtenue dans Ref. [190] et plus petits que celle obtenue par MFT ($T_C^{MFT} = 385K$). Les valeurs de l'interaction d'échange et des températures critiques T_C de Cr_4N sont présentées dans le Tableau 5.13.

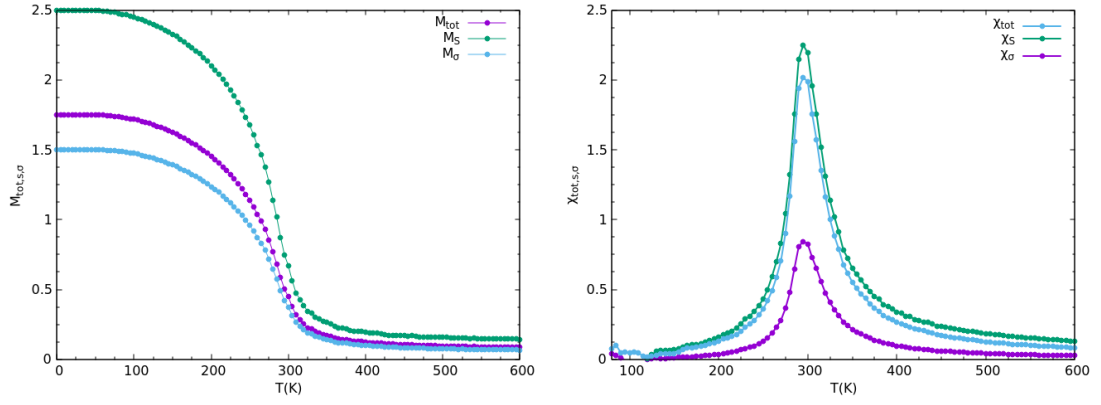


FIGURE 5.20 – L’aimantation totale et partielle et la susceptibilité magnétique totale et partielle de Cr_4N pour $h_{ex} = 0$.

• Pour Co_4N

La variation de l’aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température à champ magnétique externe nul pour Co_4N sont reportées dans la Fig. 5.21.

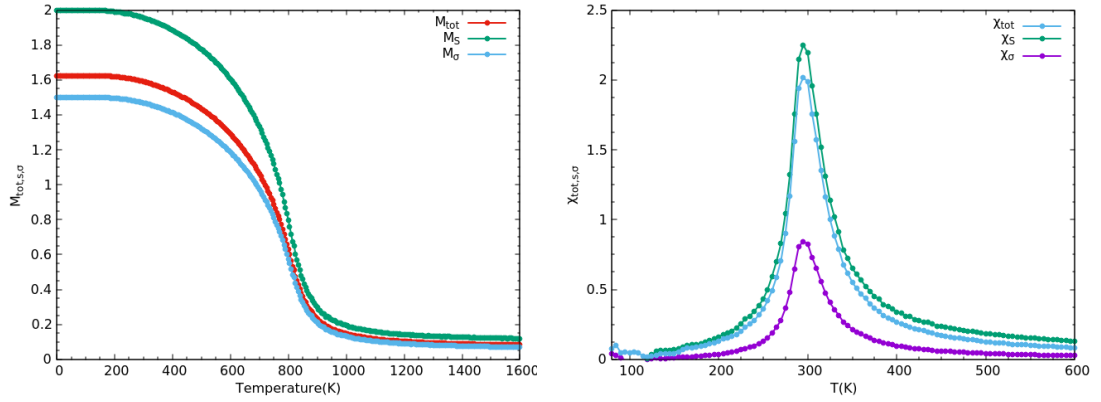


FIGURE 5.21 – L’aimantation totale et partielle et la susceptibilité magnétique totale et partielle de Co_4N pour $h_{ex} = 0$.

TABLE 5.13 – L’interaction d’échange et les températures critiques (T_C) de TM_4N .

System	$ J/k_B (K)$	T_C^{MFT} (K)	$T_C^{(MC)}$ (K)	T_C (K) other work
Mn_4N	62	1025	705	710 [190]
Cr_4N	16.826	385	295	291 [190]
Co_4N	52.84	986	820	827 [190]

Les valeurs de l'interaction d'échange et des températures critiques T_C de Co_4N sont données dans le Tableau 5.13. La transition de phase se produit à la température critique avec la valeur de $T_C^{MC} = 820K$, est déduit du maximum de susceptibilité magnétique de la Fig. 5.21. La valeur obtenue de T_C est proche à la valeur obtenue dans la Ref. [190] ($T_C = 827K$) et inférieure à celle trouvé par la théorie des champs moyens ($T_C^{MFT} = 986K$).

5.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des antipérovskites cubiques à base d'azote de formule TM_4N (TM=Mn, Cr, Co), en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de Monte Carlo. Les valeurs calculées pour les paramètres de réseau par l'approche GGA pour les trois configurations considérées s'accordent parfaitement avec les résultats théoriques et expérimentaux publiés précédemment et le calcul de la densité d'état et de structure de bande montre que ces antipérovskites possèdent un comportement métallique. L'étude de la densité d'état révèle que DOS autour du niveau de Fermi provient principalement des contributions de la bande 3d de l'atome TM.

Ces antipérovskites présentent aussi une variété des propriétés magnétiques : Pour le composé Mn_4N , les résultats obtenus montrent qu'il est plus stable énergétiquement dans un arrangement ferrimagnétique de spins et de faible moment magnétique. Pour le composé Cr_4N , les résultats obtenus montrent qu'il est plus stable énergétiquement dans un arrangement ferrimagnétique de spins, et pour un arrangement ferromagnétique est un composé non magnétique. Pour le composé Co_4N , les résultats montrent qu'il est plus stable dans un arrangement ferromagnétique avec un moment magnétique plus élevé, un rapport de polarisation de spin plus élevé.

Nous avons calculé les constantes élastiques des antipérovskites TM_4N , les résultats obtenus montrent que les TM_4N (avec TM=Cr ou Co) sont des composés mécaniquement stables selon les critères de stabilité élastique de Born et ayant des liaisons ioniques. Les températures de Debye et de fusion calculées dans les trois configurations sont plus élevées. Ces résultats montrent aussi que Co_4N est un composé dynamiquement stable selon les courbes de dispersion des phonons et la densité des états de phonons. La chaleur spécifique calculée C_v des TM_4N suit la limite de Dulong-Petit à haute température et un comportement de la loi de puissance de Debye à basse température. Les températures critiques obtenues par la simulation de Monte Carlo avec le modèle d'Ising montrent un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux. Les valeurs de T_C sont trouvées

à l'ordre de la température ambiante pour Cr et largement supérieure pour Co et Mn. Les T_C obtenues par MCS sont inférieures à celles obtenues par la théorie du champ moyen. Ces résultats montrent aussi que les antiperovskites de formule TM_4N sont des matériaux durs, ce qui rendent importantes dans des applications de revêtement dur (dans le domaine de l'aviation) et dans les dispositifs spintroniques tel que la mémoire non volatile.

Propriétés structurelles, magnétiques et électroniques du CrX (X=N et As)

6.1 Introduction

Les semi-métaux ferromagnétiques (HMF) sont des matériaux plus souhaitables dans le domaine de la spintronique, qui peuvent fournir un courant avec une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi. Cette caractéristique est d'une grande importance dans les dispositifs magnétoélectroniques, tels que les dispositifs à magnétorésistance tunnel, et nous permettra d'améliorer considérablement les performances du dispositif.

De nombreux travaux ont été apportés à la compréhension des propriétés physique et à l'application possible de plusieurs types de matériaux semi-métalliques connus tels que les alliages Heusler NiMnSb, la magnétite Fe_3O_4 , le CrO_2 de type rutile, le manganite pérovskite $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, les semi-conducteurs magnétiques dilués (Ga, Mn)As. En plus de l'intérêt des semi-métaux ferromagnétiques, d'autres matériaux de nature antiferromagnétiques sont présentés comme un nouveau paradigme pour la spintronique. Leur grande fréquence d'excitation, leur robustesse face à des champs extérieurs, une aimantation totale nulle et la possibilité de générer de forts effets de magnéto-transport les rendent particulièrement intéressants. Parmi ces semi-métaux étudiés dans cette thèse, les composés CrX avec (X=N, As) sont caractérisé par une résistance mécanique élevée, point de fusion élevé et stabilité à haute température [199].

Les mononitrures de métaux de transition (TMN) sont considérés comme une classe de matériaux technologiquement importants et ont été très intéressés ces dernières années pour leurs propriétés prometteuses, telle que la dureté élevée [200], ces propriétés rendent les TMNs attractifs dans de nombreuses applications telles que les barrières de diffusion, les revêtements protecteurs durs sur les outils de coupe et les contacts électriques résistants.

Pour prédire la stabilité mécanique des composés TMN et leurs propriétés, de nombreuses études théoriques ont été menées sur les métaux de transition, basées sur le calcul de DFT [201–203]. Des résultats très variables sur les propriétés structurales ont été trouvés et ont montré que les propriétés structurales des mononitrides de métaux de transition dépendent fortement du modèle théorique utilisé. La plupart des nitrides de métaux de transition sont connus pour avoir une structure de rocksalt (NaCl) ou une structure de zincblende (ZB). La structure NaCl a suscité un intérêt considérable, comme une large plage de résistance à la température ambiante ρ [204].

Parmi ces mononitrides de métaux de transition, le nitride de chrome (CrN) est largement applicable dans l'industrie pour son revêtement dur, sa stabilité thermique, sa résistance à la corrosion et sa résistance à l'oxydation. [205].

À température ambiante, *CrN* adopte une structure rock salt paramagnétique (PM) (NaCl prototype, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, No. 225) Fig.6.1, avec un paramètre de réseau $a=4.14\text{\AA}$ [160]. Lors d'un refroidissement en dessous de la température Néel ($T_N = 200 - 287\text{K}$) [160, 206–208], il se produit une transition de phase structurale et magnétique simultanée vers une phase orthorhombique antiferromagnétique (groupe spatial $Pnma$) induite par une contrainte magnétique, qui s'accompagne d'une réduction de volume discontinue de $\sim 0.59\%$ [160, 209].

6.2 Détails de calcul

La structure de *CrN* adopte une structure rocksalt (NaCl prototype, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, No. 225) Fig.6.1.

Cr (0,0,0) et N (0.5,0.5,0.5)

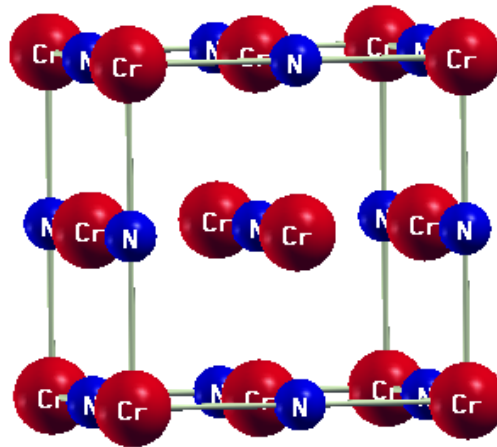


FIGURE 6.1 – Structure NaCl du composé CrN. Les boules rouges représentent les atomes de chrome et les boules bleues représentent les atomes d'azote.

La structure zinc blende possède un réseau cubique de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, No. 216. Dans la cellule unitaire, il y a quatre unités asymétriques. Les positions atomiques sont les suivantes : Cr à (0.25 0.25 0.25) et (0.0.0) occupé par l'atome de As (voir Fig. 6.2).

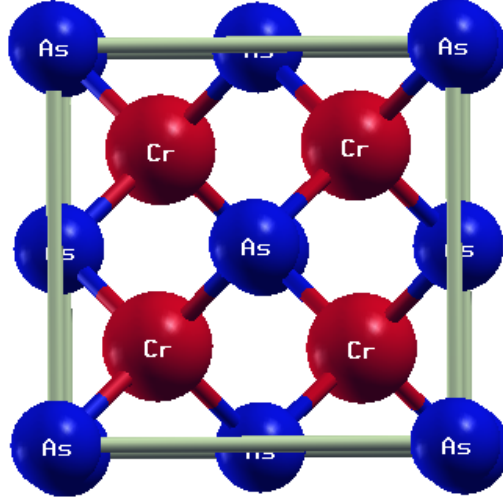


FIGURE 6.2 – structure zinc-blende du composé CrAs. Les boules rouges représentent les atomes de chrome, et les boules bleues représentent les atomes d'arsinede.

Tous les calculs dans ce chapitre sont effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le package QUANTUM ESPRESSO [78]. Les énergies d'échange et de corrélation ont été calculées par l'approximation de GGA et GGA+U en utilisant le gradient fonctionnel [71] corrigé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt [77] ont été utilisés pour traiter les électrons de valence pour les atomes Cr ($3d^5 4s^1$), N ($2s^2 2p^3$) et As ($4s^2 4p^3$). Les états de Khon-Sham sont étendus en ondes planes avec une énergie cinétique de coupure de 520 eV, et la densité de charge de coupure est plus 8 fois que celle de l'énergie cinétique de coupure. Afin d'obtenir la valeur de U la plus appropriée, pour laquelle la méthode GGA+U décrit mieux les propriétés pertinentes de CrN, Herwadkar et al [210], ont suggéré que les valeurs de U entre 3eV et 5eV. La valeur utilisée dans ce chapitre pour CrN est $U = 4\text{eV}$ [206]. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué en utilisant un schéma de Methfessel-Paxton [173] avec un paramètre de smearing de 0.01 Ry et une grille spéciale de k-points de $13 \times 13 \times 13$ [173] pour l'état FM et $13 \times 13 \times 7$ avec une supercellule de taille $1 \times 1 \times 2$ pour l'état AFM. Pour les calculs de la structure de bande des composés CrX (X=N, As), nous avons utilisé le même chemin pour les calculs de la structure de bande des antiperovskites, qui défini dans la Figure 5.1 du chapitre 5.

6.3 Etude théorique

6.3.1 Développement en série à haute température

La méthode théorique utilisée pour calculer la température critique a été développée dans des articles précédents [211–213]. L'hamiltonien du système est exprimé par :

$$H = -2J \sum_{\langle ij \rangle} m_i m_j - \mu_B g^{Cr} h \sum_i m_i^z \quad (6.1)$$

Où $\langle ij \rangle$ représente les spins du premier voisin le plus proche (i et j) et h est le champ magnétique externe, J est l'interaction d'échange entre les premiers atomes magnétiques voisins les plus proches. m_i est le moment magnétique de l'ion Cr situé sur le $i^{\text{ème}}$ site. Dans ce travail, seul les premiers plus proche voisin a été considéré car pour CrN le couplage Cr-N-Cr entre les plus proches voisins est plus petit que le couplage direct Cr-Cr AFM [209]

Les statistiques de moment magnétique sont étudiées à l'aide de la méthode HTSE, le point de départ est le développement de la fonction de corrélation entre les spins aux sites i et j [56].

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{Tr \sigma_i \sigma_j e^{-\beta H}}{Tr e^{-\beta H}} \quad (6.2)$$

Où $\beta = 1/k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann et T désigne la température absolue.)

$$Tr \sigma_i \sigma_j e^{-\beta H} = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \beta^m \quad (6.3)$$

$$\text{Avec } a_m = \frac{(-1)^m}{m!} \langle \sigma_i \sigma_j H^m \rangle$$

$$Tr e^{-\beta H} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \beta^n \quad (6.4)$$

$$\text{Avec } b_n = \frac{(-1)^n}{n!} \mu_n \text{ et } \mu_n = \langle H^n \rangle_{T=\infty}$$

L'expression finale de la fonction de corrélation s'écrit comme suit :

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_T = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} \alpha_l \beta^l \quad (6.5)$$

La susceptibilité magnétique prend la forme suivante :

$$\chi(\beta) = \sum_{i,j} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle_T = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!} \alpha_l \beta^l \quad (6.6)$$

with $\alpha_l \approx (J_{ik_1}^{m_1} J_{k_2 k_3}^{m_2} \dots J_{k_w j}^{m_w})[\alpha_l]$.

Le "poids" $[\alpha_l]$ de chaque graphique est tabulée et donnée dans la Réf. [55], et $k_1, k_2, \dots, k_w$ représentent les sites entourant les sites i et j .

Le développement en série à haute température de la susceptibilité magnétique à champ nul pour le modèle d'Ising peut être exprimée comme suit :

$$\chi(\beta) = \beta \sum_{n=0}^8 a_n x^n \quad (6.7)$$

Avec $x = \frac{J}{k_B T}$, Les coefficients a_n donnés dans la susceptibilité magnétique de CrN sont listés dans le Tableau 6.1 pour Ising modèle. Pour analyser ces séries, nous utilisons la méthode de PA qu'elle décrit dans le chapitre 1, pour calculer la température critique. Cette dernière représente le point de divergence de la susceptibilité magnétique

TABLE 6.1 – Les coefficients de série pour la série de susceptibilité développée à haute température réseau fcc pour les composés CrN pour le modèle d'Ising.

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
1	181.44	30177.272	$4.828 \cdot 10^6$	$7.554 \cdot 10^9$	$1.165 \cdot 10^{11}$	$1.778 \cdot 10^{13}$	$2.695 \cdot 10^{15}$	$4.06 \cdot 10^{17}$

6.4 Le composé CrN

6.4.1 Propriétés structurales et magnétiques

Afin d'étudier les propriétés structurales et magnétiques de *CrN*, nous avons considéré trois configurations magnétiques : antiferromagnétique (AFM) consistant en une alternance de feuilles ferromagnétiques simples le long de la direction [100], ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). L'optimisation de la géométrie de *CrN* a été réalisée en calculant les énergies totales en fonction du paramètre de réseau pour différentes configurations, en utilisant différentes fonctionnelles de corrélation d'échange GGA et GGA + U. La variation des énergies totales en fonction du paramètre de réseau est présentée sur la Fig. 6.3 a et 6.3 b. Les paramètres de réseau d'équilibre sont obtenus en ajustant l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau avec l'équation d'état de Murnaghan [135] .

Les paramètres de réseau calculés pour les trois configurations NM, FM et AFM, y compris le moment magnétique et le module de bulk B dans les deux formalismes GGA et GGA+U sont répertoriés dans le Tableau 6.2.

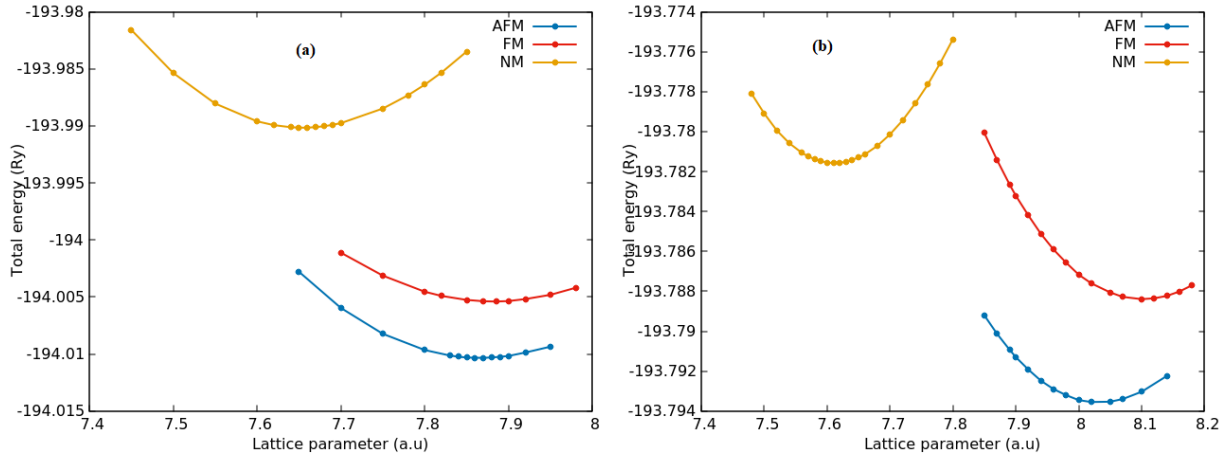


FIGURE 6.3 – Énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) avec GGA (b) avec GGA+U.

TABLE 6.2 – Configuration, paramètre de réseau (a), moment magnétique de Cr, module de bulk B.

Configurations		a ($\text{\AA}$)	m(μ_B)	B (GPa)
NM	GGA	4.05	-	321.4
	GGA+U	4.02	-	325.5
FM	GGA	4.17	2.34	212.0
	GGA+U	4.28	2.84	185.3
AFM	GGA	4.16	2.29	244.35
	GGA+U	4.25	2.71	201.5
other works		4.24 [215]	2.65 [215]	251.2 [216]
Experiment		4.14 [160]	2.4 [160]	253 [207]

Le calcul par GGA+U donnent des valeurs de $4.02(\text{\AA})$, $4.28(\text{\AA})$ et $4.25(\text{\AA})$ pour les configurations NM, FM et AFM respectivement. Le calcul par GGA donnent des valeurs de $4.05(\text{\AA})$, $4.17(\text{\AA})$ et $4.16(\text{\AA})$ pour les configurations NM, FM et AFM respectivement. Les résultats obtenus montrent que les paramètres de réseau calculés par GGA sont plus proches des valeurs expérimentales que celles du GGA + U, et le module de bulk obtenu en GGA est bien comparable au résultat expérimental ($B_0 = 253$ [207]) et plus petits que

ceux obtenus par Rivadulla et al. [206](430 GPa). Pour la configuration NM, le paramètre de réseau calculé est beaucoup plus petit $4.05(\text{\AA})$ en calcul de GGA et en bon accord avec la valeur obtenue par Alling dans la Ref [214] et la valeur du module de bulk est de 321.4 GPa. La grande valeur du module de bulk montre que CrN est un matériau dur.

Les moments magnétiques locaux calculés de l'atome de Cr pour les calculs GGA + U et GGA dans les deux configurations FM et AFM sont également répertoriés dans le Tableau 6.2. Les valeurs des moments magnétiques locaux varient dans une plage de 2.34 à $2,84 \mu_B$ en configuration FM et dans une plage de 2.29 à $2,71 \mu_B$ en configuration AFM. Pour l'atome N, le moments local est négligeable pour les calculs GGA+U et GGA. Les valeurs GGA+U obtenues sont légèrement supérieures à celles obtenues par GGA et ceci est dû à la correction Hubbard qui conduit à des moments magnétiques plus localisés.

6.4.2 Propriétés électroniques

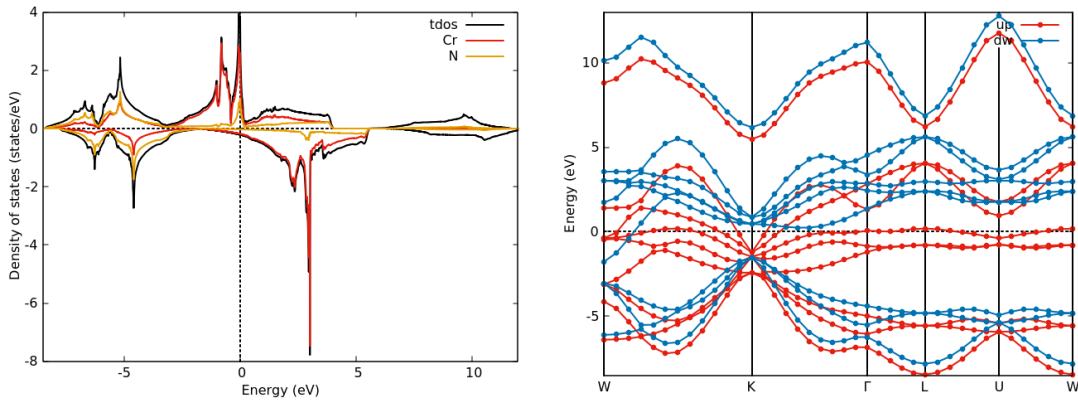


FIGURE 6.4 – DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration FM obtenue par GGA.

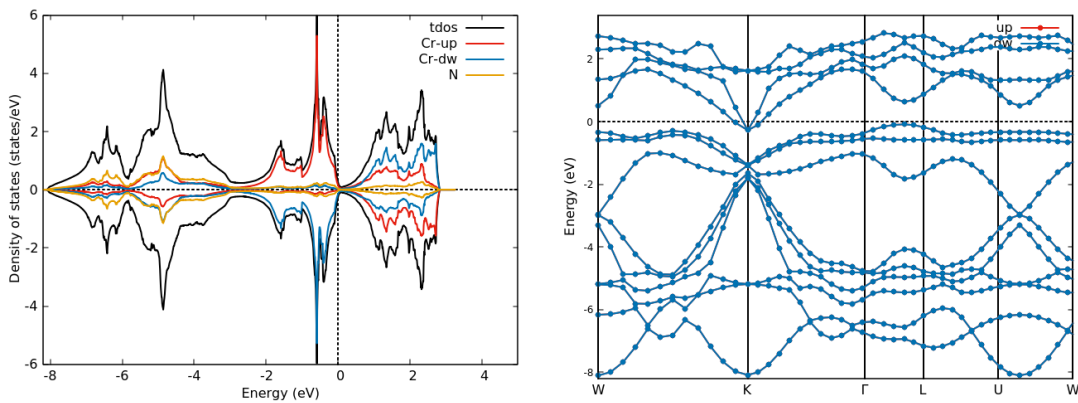


FIGURE 6.5 – DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration AFM obtenue par GGA.

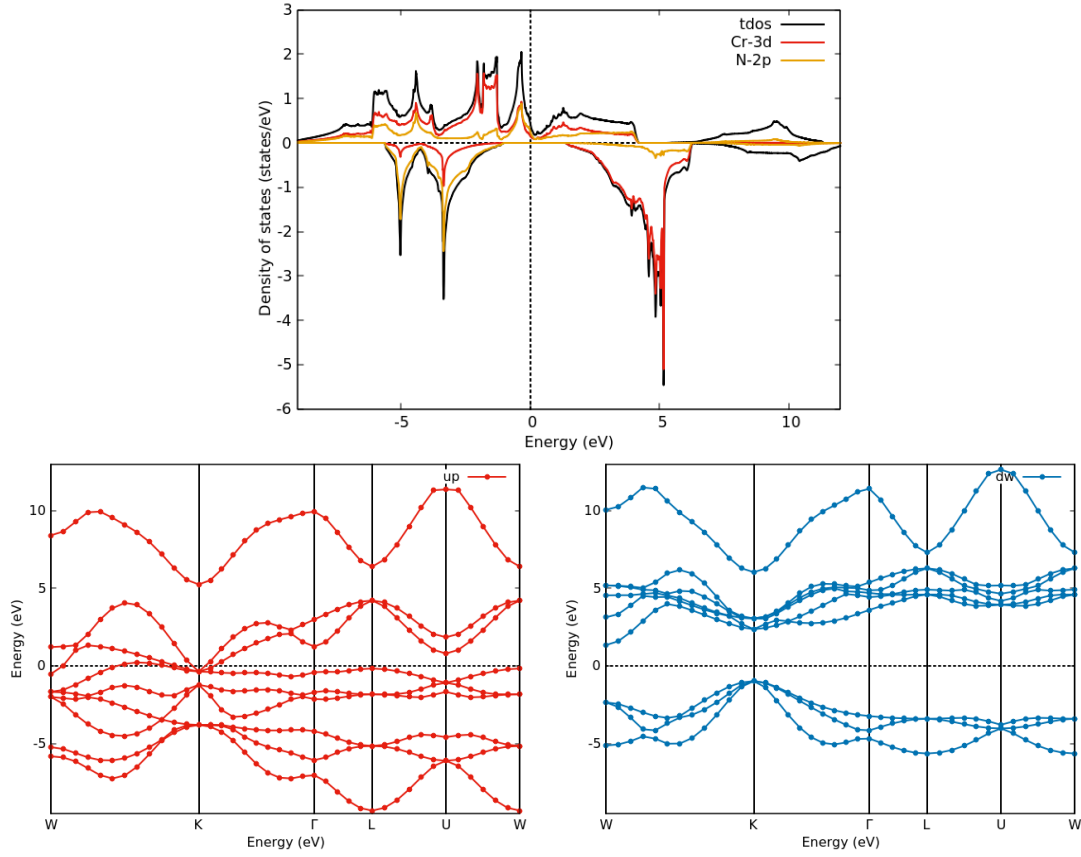


FIGURE 6.6 – DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration FM obtenue par GGA+U.

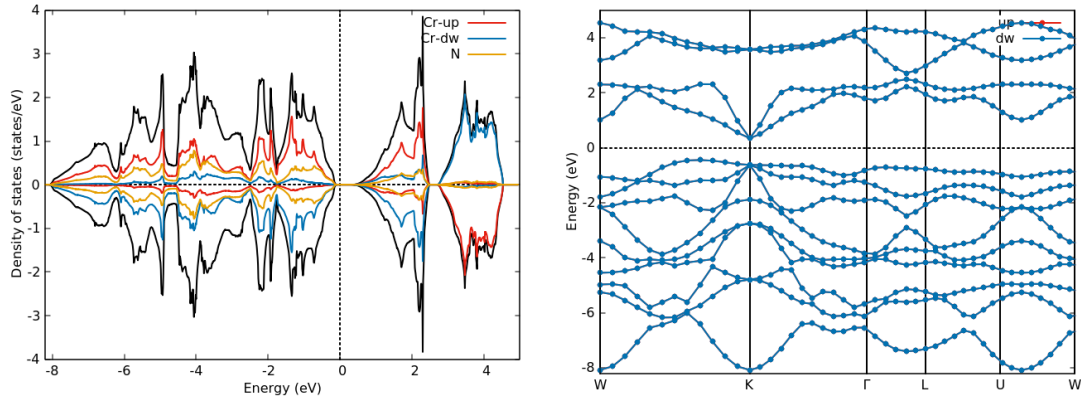


FIGURE 6.7 – DOS total, partiel et la structure des bandes de CrN en configuration AFM obtenue par GGA+U.

Les structures de bande et la densité totale des états (DOS) de CrN déduites des calculs de structure de bande utilisant GGA et GGA+U dans les deux configurations FM et AFM aux paramètres de réseau d'équilibre sont présentées dans les Figs. 6.4-6.7. La bande de valence et la bande de conduction sont séparées par le niveau de Fermi (ligne pointillée). La DOS partielle de *CrN* montre que la contribution la plus importante autour

du niveau de Fermi provient essentiellement des contributions de la bande Cr-3d, et pour l'atome N une petite contribution provient des orbitales 2p.

L'approximation GGA montre que l'état fondamental a un comportement métallique pour les configurations FM et AFM (voir Figs. 6.4-6.5), tandis que les calculs utilisant l'approximation GGA+U ($U=4\text{eV}$) montrent un comportement semi-métallique en configuration FM (voir Figs 6.6), et caractère semi-conducteur en configuration AFM (voir Figs. 6.7).

6.5 Le composé CrAs

6.5.1 Propriétés structurales et magnétiques

Pour étudier les propriétés structurales à l'état fondamental, telles que les paramètres de réseau, le module de bulk. Nous avons effectué les calculs d'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour différentes configurations magnétiques possibles : états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les paramètres de réseau d'équilibre et le module de bulk sont obtenus en ajustant l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau avec l'équation d'état de Murnaghan [135] (voir Fig. 6.8). Les paramètres de réseau calculés dans les configurations NM, FM et AFM, y compris le moment magnétique total et le module de bulk B, sont répertoriés dans le Tableau 6.3.

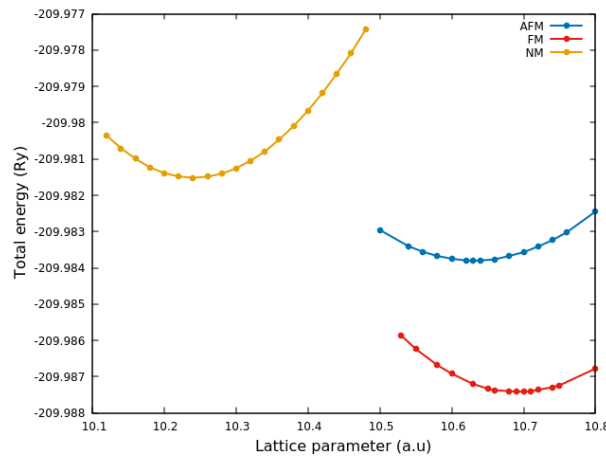


FIGURE 6.8 – Énergie totale par rapport au paramètre de réseau.

Les calculs donnent les valeurs des paramètres de réseau d'équilibre de $5.42(\text{\AA})$, $5.658(\text{\AA})$ et $5.625(\text{\AA})$ pour les configurations NM, FM et AFM, respectivement. Les résultats obtenus montrent que le paramètre de réseau calculé pour la configuration FM est plus proche

des valeurs des travaux théoriques rapportés dans les Refs. [217, 218].

TABLE 6.3 – Configuration, paramètre de réseau (a), moment magnétique total (μ_B), module de bulk B (GPa).

phase	Configurations	a ($\text{\AA}$)	$m(\mu_B)$	B (GPa)
	NM	5.42	-	97.9
CrAs : zb	FM	5.658	3.00	67.6
	AFM	5.625	0.00	117.9
other works				
	[217]	5.66		65.2
	[218]	5.652	3.00	58.07

D'après le Tableau 6.3, la plus grande contribution du moment magnétique total vient de l'atome Cr. Nos valeurs obtenues en configuration FM sont en bon accord avec les valeurs reportées dans Refs. [218, 219].

6.5.2 Propriétés électroniques

La densité d'état totale et partielle et la structure de bande pour *CrAs*, sont obtenues en utilisant la fonctionnelle GGA pour les configurations FM et AFM, aux paramètres de réseau d'équilibre et le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin et représentées sur les Figs. 6.9 et 6.10, respectivement. L'énergie nulle correspond au niveau de Fermi (ligne pointillée).

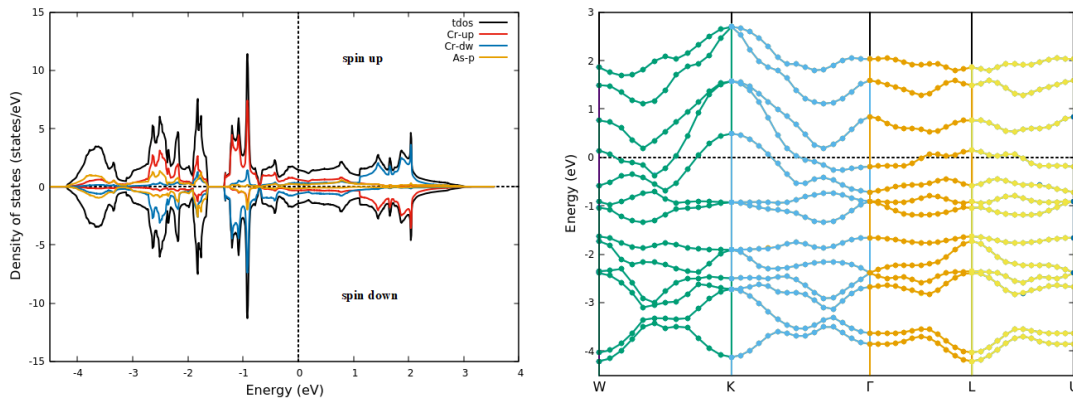


FIGURE 6.9 – DOS totale, partielle et structure des bandes de CrAs en configuration AFM.

Le calcul de structure de bande et de DOS montre que l'état fondamental de ZB-CrAs

a un comportement métallique pour la configuration AFM caractérisé par la symétrie des DOS de spins up et down par rapport à l'axe d'énergie (voir Fig. 6.9). Le calcul montre également que dans une configuration FM, CrAs a un comportement semi-métallique avec la bande de spin up (majoritaire) est métallique, tandis que la bande de spin down (minoritaire) montre un écart semi-conducteur autour du niveau de Fermi. Les densités d'états totales et partielles pour la configuration FM, pour les deux sous-bandes de spin-up et down sont représentées sur la Fig.6.10.

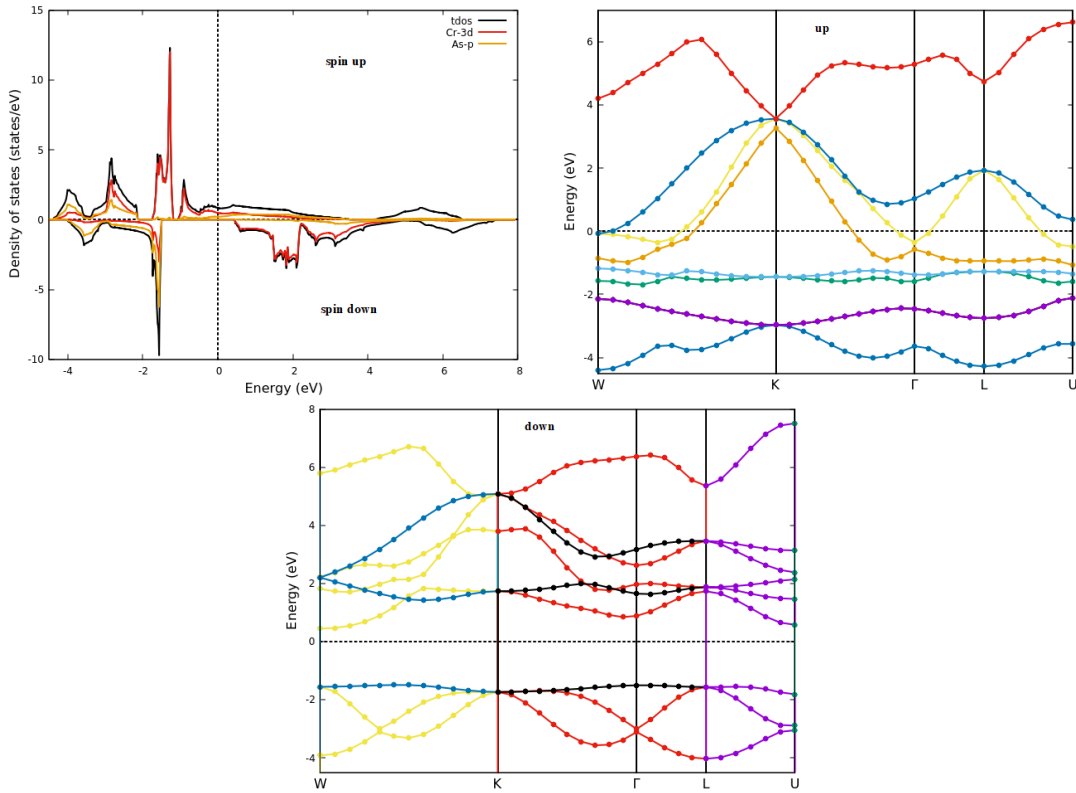


FIGURE 6.10 – DOS totale, partielle et structure des bandes de CrAs pour spin up et down en configuration FM.

Les DOS partielles de CrAs montre que la contribution la plus importante autour du niveau de Fermi provient essentiellement des contributions de la bande Cr-3d et pour l'atome As a une petite contribution provient de la bande 4p.

6.6 L'effet de pression et stabilité de phase

Maintenant, nous avons discuté l'effet de la pression externe sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CrX(X=N, As), pour les trois configurations NM, FM et AFM. Les présents calculs de l'enthalpie de deux composés CrN et CrAs, effectués

dans le cadre de l'approche GGA. La Fig. 6.11a présente la différence d'enthalpie par rapport à l'enthalpie de la phase AFM, en fonction de la pression pour le composé CrN dans la structure rocksalt (NaCl). Les données de la Fig. 6.11 montrent qu'à pression nulle l'enthalpie AFM est inférieure à FM et NM, ce qui indique que CrN à l'état fondamental préfère la phase AFM, ce résultat est en bon aux résultats théoriques publiés précédemment [220, 221]. Cette Fig. indique aussi que l'augmentation de la pression jusqu'à 201 GPa, la structure AFM NaCl est la phase la plus favorable que les autres, mais à 201 GPa, nous avons observé une transition induite par la pression vers une phase Pnma non magnétique ($a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 97.6^\circ$). La valeur obtenue 201 GPa de transition induite par la pression est grande à celui obtenue dans la Ref. [216] (132 GPa). Cette grande valeur de transition de phase, indique que CrN est plus stable dans la structure NaCl avec la configuration AFM.

Les enthalpies calculées en fonction de la pression dans l'intervalle 0 à 10 GPa pour CrAs dans la structure ZB, sont représentées sur la Fig. 6.11. Sur cette Fig., nous pouvons voir que dans l'état fondamental, la phase FM est la plus stable. Comme la pression augmente jusqu'à 5 GPa, la configuration FM est restée la phase la plus favorable que les autres. À 5 GPa, nous avons une transition induite par la pression vers une phase AFM Pnma ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma \approx 83.6^\circ$). Cette faible valeur de transition de phase (5 GPa), indique que CrAs est métastable dans la structure ZB-FM et que CrAs est stable dans la structure Pnma-AFM [222].

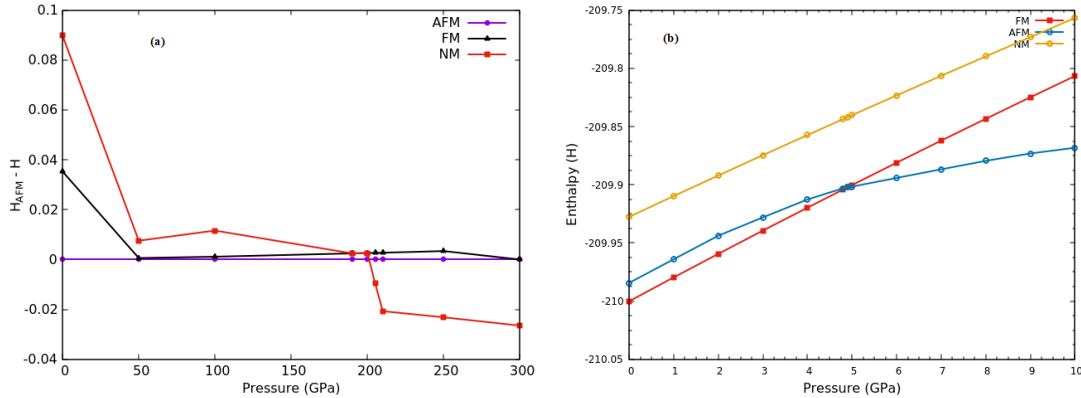


FIGURE 6.11 – Enthalpies par cellule élémentaire de différentes configurations en fonction de la pression : (a) pour CrN, (b) pour CrAs.

6.7 Polarisation de spin

Pour mieux comprendre l'efficacité de l'injection de spin, nous avons calculé la polarisation de spin, P du DOS au niveau de Fermi niveau, de CrX définie par l'équation (5.25). Pour cela, nous avons effectué des calculs de la structure de bandes électroniques dans la

phase la plus stable pour de deux composés, AFM-NaCl pour CrN et ZB-FM pour CrAs.

Nous trouvons que les polarisations de spin à 0 GPa pour la configuration FM avec calculs GGA et GGA+U, environ $P = 1$ (un semi-métal ferromagnétique idéal) et $P = 0.8939$, respectivement, pour la configuration AFM avec le calcul de GGA, la polarisation de spin $P=0$, les contributions du DOS de spin up et down autour de E_F sont égales (voir Fig.6.5).

Les calculs DFT montre que les polarisations de spin de ZB-CrAs à l'état fondamental sont : pour la configuration FM, $P = 1$ (un semi-métal ferromagnétique idéal) et $P = 0$ pour la configuration AFM, signifiant que la densité partielle d'état est symétrique par rapport à l'axe d'énergie (la contribution du DOS de spin up et down autour de E_F sont égaux) (voir Fig. 6.9). Maintenant, nous discutons l'effet de la pression externe sur la polarisation de spin pour le composé CrX (X=N, As). La Fig. 6.12 a présente la variation de la polarisation de spin en fonction de la pression pour le composé *CrN* dans la phase FM. La polarisation de spin diminue légèrement lorsque la pression augmente jusqu'à 28 GPa, et à 28 GPa, la polarisation de spin présente de grands écarts et diminue.

Les variations de P en fonction de la pression pour le composé CrAs en configuration FM sont reportées aussi sur la Fig.6.12b. Les données de la Fig. 6.12b montre que lorsque la pression passe de zéro à 3 GPa, la polarisation de spin, P , est égale à 1, le CrAs est un semi-métal ferromagnétique idéal. Lorsque la pression est supérieure à 5 GPa, P présente de grands écarts et diminue rapidement.

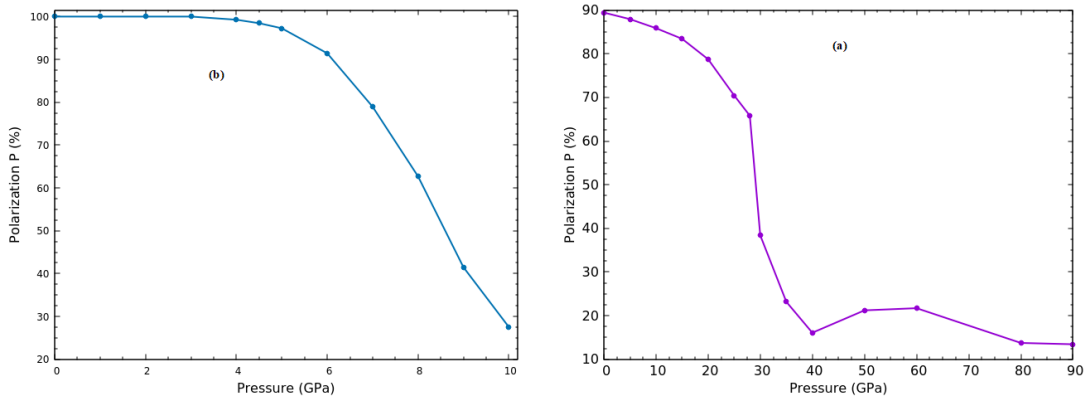


FIGURE 6.12 – Variation de la polarisation de spin en fonction de la pression pour le composé CrX : (a) pour CrN, (b) pour CrAs.

La Fig. 6.13a présente les variations du moment magnétique total et local en fonction de la pression pour le composé CrN en configuration FM avec le calcul de GGA. À 0 GPa, le moment magnétique total prend la valeur de $2.68 \mu_B$ et le moment magnétique de l'atome Cr est $2.34 \mu_B$. Le moment magnétique diminue rapidement avec la pression augmente en raison du moment où la pression augmente la diminution de volume, indiquant une tendance à un état non magnétique [216].

Ces résultats montrent que CrN dans la configuration FM a une polarisation élevée. Ces résultats suggèrent que les nitrures ferromagnétiques ont le potentiel d’agir comme une source d’injection de spin dans les semi-conducteurs non magnétiques destinés à être utilisés en spintronique [223, 224].

La Fig. 6.13b présente les variations du moment magnétique total en fonction de la pression pour le composé CrAs en configuration FM. À 0 GPa, le moment magnétique total prend la valeur $3.00\mu_B$. Cette Fig. montre que quand la pression augmentation au-dessus de 6 GPa, le moment magnétique diminue rapidement. Les moments magnétiques inférieurs à haute pression indiquent une tendance à l’état non magnétique [216].

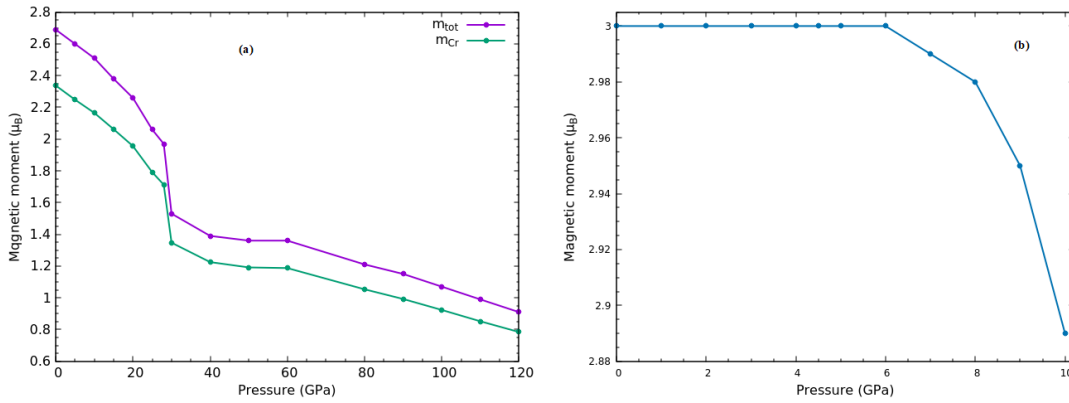


FIGURE 6.13 – Variation du moment magnétique total en fonction de la pression pour le composé CrX en phase FM.

Il est claire que quand la pression augmente la polarisation de CrX et le moment magnétique de Cr diminue.

6.8 Simulation de Monte Carlo

Pour plus de détails sur les propriétés magnétiques du composé CrX (X=N, As), parmi ces propriétés magnétiques, la plus importante est la température critique. Pour estimer T_C nous avons utilisé trois méthodes sont : la simulation de Monte Carlo, la théorie du champ moyen et le développement en séries à haute température. Considérez un ensemble de spins magnétiques situés sur les sites d’un réseau cubique de CrX. Les spins plus proches voisins interagissent par une constante d’échange J . Le système est décrit par l’Hamiltonien définie par l’équation 6.1.

L’interaction magnétique J entre les spins de Cr est calculée par l’approche de DFT. La différence d’énergie totale entre les états ferromagnétique et antiferromagnétique, ΔE est donné par l’équation suivante :

$$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM} \quad (6.8)$$

$$k_B T_N^{MFT} = \frac{2}{3} \sum_{i \neq 0} J_{0i} \quad (6.9)$$

Où la somme s'étend sur tous les atomes de premiers proches voisins.

$$k_B T_N^{MFT} = \frac{2}{3} z J m(m+1) \quad (6.10)$$

Où z est le nombre de premiers proches voisins de l'atome Cr ($z = 12$).

Par conséquent, la température critique T_C du système CrX est donné par :

$$T_C = \frac{\Delta E}{6K_B} = \frac{(E_{AFM} - E_{FM})}{6K_B} \quad (6.11)$$

L'interaction d'échange peut être exprimée en fonction de ΔE par :

$$\frac{J}{k_B} = \frac{\Delta E}{4zm(m+1)} \quad (6.12)$$

La simulation de Monte Carlo décrit dans le chapitre précédent, permis de calculer les paramètres thermodynamiques suivants :

L'aimantation de CrN est donnée par :

$$M = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i m_i \right\rangle \quad (6.13)$$

Les susceptibilités magnétiques :

$$\chi = \beta \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) \quad (6.14)$$

La cellule CrX contient 500 spins d'un seul type m du modèle Ising pour $X=N$ et modèle de Potts dans le cas $X=As$.

Les projections possible du moment de spin pour l'atome de Cr dans la structure CrX sont : $m = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$.

L'interaction d'échange déduite du calcul DFT est utilisée dans l'expression de la susceptibilité magnétique pour la simulation Monte Carlo et le développement en série à haute température (HTSE), afin de calculer T_C .

La valeur de la constante d'échange J entre les spins les plus proches voisins de Cr et les valeurs de T_C dans la simulation de MC et l'approximation de MFT sont répertoriées dans les Tableaux 6.4 et 6.5. La valeur de J est 57.16K est utilisée dans la simulation de Monte Carlo (MC) et MFT pour calculer la susceptibilité magnétique et la température de Curie, respectivement.

TABLE 6.4 – L’interaction d’échange et les températures de Néel T_N de CrN.

System	$ J/k_B $	T_N (K) (HTSE)	T_N (K) (MC)	T_N (K) experiment
CrN	22.68	266	310	273 [160] 280 [225]

 TABLE 6.5 – L’interaction d’échange et la température de Curie T_C de CrAs.

System	J/k_B	T_C (K) (MC)	T_C^{MFT} (K)
CrAs	57.16	790	1714
other work			
[226]	58	-	1600 - 1800
[227]	-	790	1600

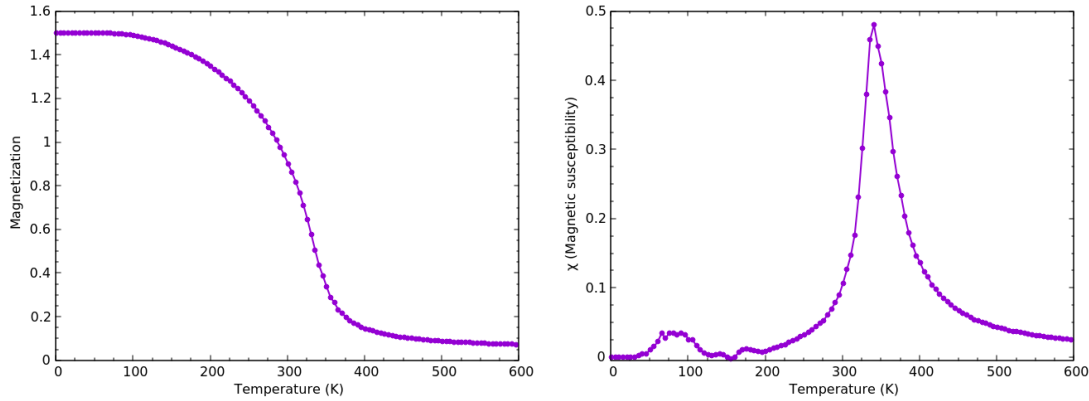

 FIGURE 6.14 – L’aimantation et la susceptibilité magnétique de CrN pour $h = 0$.

Fig. 6.14 montre l’aimantation et la susceptibilité magnétique de CrN , avec le champ magnétique externe nul ($h = 0$). Pour la simulation Monte Carlo, le passage de la phase antiferromagnétique à la phase paramagnétique se produit à la température de Néel $T_N = 310K$ (Tableau 6.4), est déduit du maximum de susceptibilité magnétique de la Fig. 6.14. Pour les HTSE extrapolées avec la méthode des approximants de Padé, la valeur obtenue de $T_N = 266K$, est présenté dans le Tableau 6.4. Ces valeurs de T_N sont comparables à celles obtenues par les Refs. [160, 225].

La Fig. 6.15 montrent l’aimantation et la susceptibilité magnétique des ZB-CrAs, avec des champs magnétiques externes nuls ($h_{ex} = 0$) obtenus par simulation MC. A partir de cette Fig., la transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique se produit à $T_C = 790K$. La valeur obtenue de T_C est en bon accord avec celui obtenu par simulation MC en Ref. [227] et plus petit que celui obtenu par MFT ($T_c^{MFA} = 1714K$).

Bien que la température de Curie soit généralement surestimée dans l'approximation du champ moyen, l'estimation est cohérente avec les résultats expérimentaux qui montrent que la température de Curie du zinc blende CrAs est supérieure à 400 K [219].

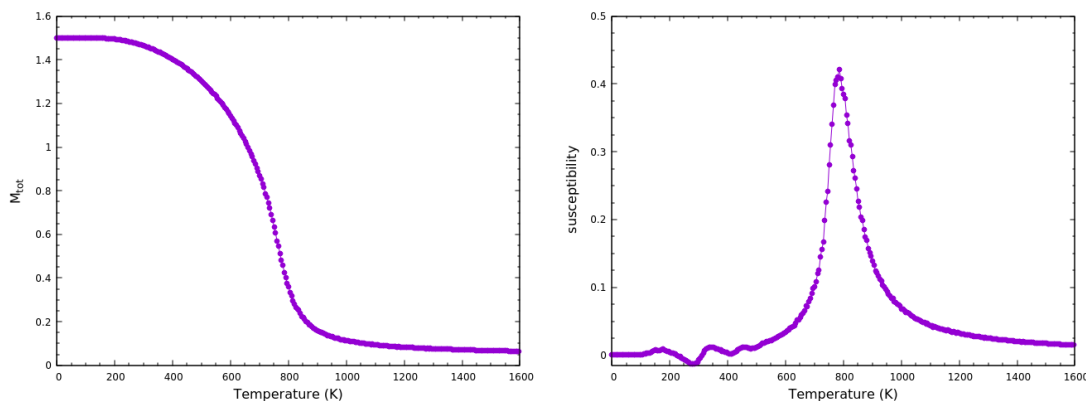


FIGURE 6.15 – L'aimantation et la susceptibilité magnétique de CrAs pour $h = 0$.

6.9 Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CrN avec une structure NaCl ont été étudiées par la théorie fonctionnelle de la densité. Selon le calcul GGA, les résultats montrent que CrN a un comportement métallique et d'après le calcul GGA+U, CrN a un comportement semi-métallique dans l'ordre FM et le caractère semi-conducteur en AFM. L'étude de la densité des états révèle que la DOS provient principalement des contributions de l'atome Cr dominé par la contribution de la bande 3d. CrN subit des transitions structurales et magnétiques d'une structure cubique NaCl antiferromagnétique à une structure orthorhombique non magnétique (phase Pnma) à 201 GPa. La température critique obtenue par simulation de Monte Carlo avec le modèle d'Ising et le développement en séries à haute température est comparable aux résultats expérimentaux. Le composé CrX dans un agencement ferromagnétique a une polarisation élevée et représente un bon candidat pour les applications de spintroniques.

Conclusion

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des antipérovskites à base d'azote de formule TM_4N , les ferrites spinelles de formule MFe_2O_4 et les composés CrX avec $X=N$ ou As , en se basant sur trois approches : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentées dans le code quantum espresso (QE), le développement en séries à haute température et la simulation de Monte Carlo.

Les diverses propriétés étudiées par DFT ont été calculées dans le cadre des deux approximations pour la fonction d'échange-corrélation GGA(PBE) et GGA(PBE)+U. Les propriétés élastiques et thermodynamiques des antipérovskites TM_4N étudiés ont été calculées dans le cadre de package thermo_pw.

Pour les ferrites spinelles nous avons étudié l'effet de substitution d'ion non magnétique A (A=Cd ou Zn) dans les sites tétraédriques, sur les propriétés électroniques et magnétiques du système $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$, en utilisant le calcul de DFT et la méthode de développement en séries à haute température combinée avec les approximants de Padé. Les résultats obtenus montrent que le paramètre de réseau cristallin calculé par DFT augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ion non magnétique A et ces valeurs sont supérieures à celles rapportées expérimentalement. On constate également que le moment magnétique des ions Fe et B (Co ou Ni) augmente avec la concentration x augmente. L'étude de la densité d'états de la structure de bande montre que le système $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ a un caractère semi-métallique pour la concentration $x = 0.5$ dans le cas B=Co et un caractère semi-conducteur pour les autres cas considérés. La densité d'états partielles provient principalement des contributions des atomes Fe (3d) et Co(3d) ou Ni(3d). la substitution de l'ion non magnétique A (Cd, Zn) dans les sites A provoqué une augmentation de l'aimantation totale et une diminution des intégrales des échanges $|J_{AA}|$ et $|J_{AB}|$ Le calcul par la méthode de HTSE et de la théorie du champ moyen montre que la température de Curie diminue avec l'augmentation de la concentration, x de l'ion A.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des antipérovskites cubiques à base d'azote de formule TM_4N (TM=Mn, Cr, Co). Les valeurs calculées pour les paramètres de réseau par l'approche GGA s'accordent parfaitement avec les résultats théoriques et expérimentaux publiés précédemment et le calcul de la densité d'état et de structure de bande montre que ces antipérovskites possèdent un comportement métallique. L'étude de la densité d'état révèle que DOS autour du niveau de Fermi provient principalement des contributions de la bande 3d de l'atome TM.

Ces antipérovskites présentent aussi une variété des propriétés magnétiques : Mn_4N un matériau ferrimagnétique avec une faible moment magnétique, Cr_4N est stable dans la configuration ferrimagnétique, et dans la configuration ferromagnétique est un matériau non magnétique et Co_4N est un matériau ferromagnétique avec un moment magnétique plus élevé et un rapport de polarisation de spin plus élevé.

Nous avons calculé les constantes élastiques des antipérovskites TM_4N , les résultats obtenus montrent que les TM_4N (avec TM=Cr ou Co) sont des matériaux durs, mécaniquement stable selon les critères de stabilité élastique de Born et ayant des liaisons ioniques. Les températures de Debye et de fusion calculées dans les trois configurations sont plus élevées.

La chaleur spécifique calculée C_v des TM_4N suit la limite de Dulong-Petit à haute température et un comportement de la loi de puissance de Debye à basse température. Les températures critiques obtenues par la simulation de Monte Carlo avec le modèle d'Ising montrent un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux. Les valeurs de T_C sont trouvées à l'ordre de la température ambiante pour Cr et largement supérieure pour Co et Mn. Les T_C obtenues par MCS sont inférieures à celles obtenues par la théorie du champ moyen. Ces résultats montrent aussi que les antipérovskites de formule TM_4N sont des matériaux durs,

Enfin, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CrX . Dans le cas de x=N, les résultats montrent que le CrN a un comportement métallique et d'après le calcul GGA et d'après le calcul GGA+U, un comportement semi-métallique dans l'arrangement FM et semi-conducteur pour l'arrangement AFM. CrN subit des transitions de phases structurales et magnétiques d'une structure cubique NaCl antiferromagnétique à une structure orthorhombique non magnétique (phase Pnma) à 201 GPa. Dans le cas de X=As, les résultats montrent qu'à l'état fondamental la structure ZB-CrAs est plus stable en configuration FM. À 5 GPa CrAs-FM subit des transitions de phases structurales et magnétiques vers une structure Pnma antiferromagnétique. L'étude de la densité des états révèle que DOS provient principalement des contributions de l'atome Cr dominé par la contribution de la bande 3d.

D'après les simulations de Monte Carlo, les températures critiques obtenues sont $T_C = 310K$ et $T_C = 790K$ pour CrN et CrAs, respectivement. Le composé CrX dans un arrangement ferromagnétique a une polarisation élevée et représente un bon candidat pour les applications de spintroniques.

Bibliographie

- [1] D. P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge university press, 2014.
- [2] M. Le Bellac, *Quantum and statistical field theory*. Clarendon Press Oxford, 1991.
- [3] I. Herbut, *A modern approach to critical phenomena*. Cambridge University Press, 2007.
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical review letters*, vol. 61, no. 21, p. 2472, 1988.
- [5] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. Brodsky, and H. Sowers, *Physical review letters*, vol. 57, no. 19, p. 2442, 1986.
- [6] F. Parker, K. Takano, and A. Berkowitz, *Physical Review B*, vol. 61, no. 2, p. R866, 2000.
- [7] A. Anzai, F. Takata, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth*, vol. 489, pp. 20–23, 2018.
- [8] X. Shen, A. Chikamatsu, K. Shigematsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 7, p. 072410, 2014.
- [9] T. Komori, A. Anzai, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth*, vol. 507, pp. 163–167, 2019.
- [10] T. He, Q. Huang, A. Ramirez, Y. Wang, K. Regan, N. Rogado, M. Hayward, M. Haas, J. Slusky, K. Inumara *et al.*, *Nature*, vol. 411, no. 6833, pp. 54–56, 2001.
- [11] M. Mekata, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 17, no. 5, pp. 796–803, 1962.
- [12] B. Frazer, *Physical Review*, vol. 112, no. 3, p. 751, 1958.
- [13] A. Houari, S. F. Matar, and M. A. Belkhir, *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 322, no. 6, pp. 658–660, 2010.

- [14] S. F. Matar, A. Houari, and M. Belkhir, *Physical Review B*, vol. 75, no. 24, p. 245109, 2007.
- [15] Y. Imai, Y. Takahashi, and T. Kumagai, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 18, pp. 2665–2669, 2010.
- [16] Y. Takahashi, Y. Imai, and T. Kumagai, *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 323, no. 23, pp. 2941–2944, 2011.
- [17] J. S. Moodera, T. S. Santos, and T. Nagahama, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 19, no. 16, p. 165202, 2007.
- [18] U. Lüders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.-P. Contour, S. Fusil, J.-F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, *Applied physics letters*, vol. 88, no. 8, p. 082505, 2006.
- [19] A. Ramos, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, R. Mattana, C. Deranlot, F. Petroff, and C. Gatel, *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 12, p. 122107, 2007.
- [20] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, “New class of materials : half-metallic ferromagnets,” *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 25, p. 2024, 1983.
- [21] J. Yao, Y. Li, X. Song, Y. Zhang, and J. Yan, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 18, no. 5, pp. 3599–3605, 2018.
- [22] V. J. Angadi, A. Anupama, R. Kumar, S. Matteppanavar, B. Rudraswamy, and B. Sahoo, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 682, pp. 263–274, 2016.
- [23] E. Bruck, *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier, 2017.
- [24] S. Ramachandran, *IETE Journal of Research*, vol. 9, no. 8, pp. 600–623, 1963.
- [25] A. Hajalilou and S. A. Mazlan, *Applied Physics A*, vol. 122, no. 7, p. 680, 2016.
- [26] É. d. T. de Lacheisserie, *Magnétisme*. EDP sciences, 2012, vol. 2.
- [27] S. Kittel, *Physique de l’état solide, 5eme édit.* Dunod Université, Paris, 1983.
- [28] H. Diep, “Physique de la matière condensée» édition dunod,” 2003.
- [29] A. P. Guimarães and I. S. Oliveira, *Magnetism and magnetic resonance in solids*. Wiley New York, 1998.
- [30] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*. EDP sciences, 2012.
- [31] D. D. Stancil, “Propagation characteristics and excitation of magnetostatic waves,” in *Theory of Magnetostatic Waves*. Springer, 1993, pp. 119–153.
- [32] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [33] N. Shimomura, S. Fujita, K. Abe, H. Noguchi, and H. Yoda, “Advanced perpendicular stt-mram technologies for power reduction of high-performance processors,” in *Spintronics-based Computing*. Springer, 2015, pp. 113–143.

-
- [34] S. Bandiera, “Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement,” Ph.D. dissertation, Université de Grenoble, 2011.
- [35] N. F. Mott, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 156, no. 888, pp. 368–382, 1936.
- [36] A. Fert and I. Campbell, *Physical Review Letters*, vol. 21, no. 16, p. 1190, 1968.
- [37] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Physical review B*, vol. 39, no. 7, p. 4828, 1989.
- [38] M. Julliere, *Physics letters A*, vol. 54, no. 3, pp. 225–226, 1975.
- [39] R. Soulen, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P. R. Brousard, C. Tanaka, J. Nowak, J. Moodera *et al.*, *science*, vol. 282, no. 5386, pp. 85–88, 1998.
- [40] W. Fontijn, P. Van der Zaag, L. Feiner, R. Metselaar, and M. Devillers, “A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, pp. 5100–5105, 1999.
- [41] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, “Structure of spinel,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 1999.
- [42] J.-C. Perron, *Matériaux ferromagnétiques amorphes et nanocristallins*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [43] C. Cheng, *Physical Review B*, vol. 78, no. 13, p. 132403, 2008.
- [44] G. Albanese, A. Deriu, G. Calestani, F. Leccabue, and B. Watts, *Journal of materials science*, vol. 27, no. 22, pp. 6146–6150, 1992.
- [45] D. S. Mathew and R.-S. Juang, *Chemical engineering journal*, vol. 129, no. 1-3, pp. 51–65, 2007.
- [46] B. Senthilkumar, R. K. Selvan, P. Vinothbabu, I. Perelshtein, and A. Gedanken, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, no. 1-2, pp. 285–292, 2011.
- [47] M. Getzlaff, *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [48] G. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. Morrish, *Physical Review*, vol. 187, no. 2, p. 747, 1969.
- [49] C. Srivastava, G. Srinivasan, and N. Nanadikar, *Physical Review B*, vol. 19, no. 1, p. 499, 1979.
- [50] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. E. Newman, *The theory of critical phenomena : an introduction to the renormalization group*. Oxford University Press, 1992.

- [51] H. Brown and J. Luttinger, *Physical Review*, vol. 100, no. 2, p. 685, 1955.
- [52] R. L. Stephan and P. J. Wood, *Phys C3*, vol. 173, p. 70, 1970.
- [53] ———, *Physical Review*, vol. 173, p. 475, 1986.
- [54] M. C. Morón, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 8, no. 50, p. 11141, 1996.
- [55] H. Stanley and T. Kaplan, *Physical Review Letters*, vol. 16, no. 22, p. 981, 1966.
- [56] H. E. Stanley, *Physical Review*, vol. 158, no. 2, p. 537, 1967.
- [57] G. Rushbrooke and P. J. Wood, *Molecular Physics*, vol. 1, no. 3, pp. 257–283, 1958.
- [58] G. A. Baker Jr and J. L. Gammel, *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, vol. 2, no. 1, pp. 21–30, 1961.
- [59] P. G.-M. E. G.A. Baker. Addison-Wesley, London, 1981.
- [60] J. Gammel, W. Marshall, and L. Morgan, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 275, no. 1361, pp. 257–270, 1963.
- [61] L. H. Thomas, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5. Cambridge University Press, 1927, pp. 542–548.
- [62] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602-607, p. 32, 1927.
- [63] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [64] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, p. 89, 1928.
- [65] V. Fock, “Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126–148, 1930.
- [66] P. Hohenberg and W. Kohn, “Gas, inhomogeneous electron,” *Phys. Rev. B*, vol. 136, p. 864, 1964.
- [67] E. Fermi, *Physical Review*, vol. 81, no. 5, p. 683, 1951.
- [68] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [69] T. Starkloff and J. Joannopoulos, *Physical Review B*, vol. 16, no. 12, p. 5212, 1977.
- [70] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 16 533–16 539, 1996.
- [71] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [72] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 12, p. 2544–2547, 1999.

-
- [73] S. L. Dudarev, S. Y. Botton, G. A. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. Sutton, *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 1505–1509, 1998.
 - [74] U. von Barth and L. Hedin, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, p. 1629, 1972.
 - [75] J. Kubler, K. H. Hock, J. Sticht, and A. R. Williams, *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 18, no. 3, p. 469, 1988.
 - [76] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979.
 - [77] D. Vanderbilt, *Physical review B*, vol. 41, no. 11, p. 7892, 1990.
 - [78] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo *et al.*, *Journal of physics : Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
 - [79] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni *et al.*, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 29, no. 46, p. 465901, 2017.
 - [80] A. Kokalj, *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 155–168, 2003.
 - [81] [http ://www.xcrysden.org/](http://www.xcrysden.org/).
 - [82] [https ://www.quantum espresso.org/](https://www.quantum-espresso.org/).
 - [83] S. S. A. Naji, “A theoretical study on physical properties of 2d hexagonal nano-structured materials,” 2014.
 - [84] M. Newman and G. Barkema, *Monte carlo methods in statistical physics chapter 1-4*. Oxford University Press : New York, USA, 1999, vol. 24.
 - [85] B. A. Cipra, *SIAM news*, vol. 33, no. 4, pp. 1–2, 2000.
 - [86] W. Lenz, *Physikalische Zeitschrift*, vol. 21, pp. 613–615, 1920.
 - [87] E. Ising, *Zeitschrift für Physik*, vol. 31, no. 1, pp. 253–258, 1925.
 - [88] R. B. Potts, “Some generalized order-disorder transformations,” in *Mathematical proceedings of the cambridge philosophical society*, vol. 48, no. 1. Cambridge University Press, 1952, pp. 106–109.
 - [89] J. Ashkin and E. Teller, *Physical Review*, vol. 64, no. 5-6, p. 178, 1943.
 - [90] C. Domb, *Phase transitions and critical phenomena*. Elsevier, 2000.
 - [91] J. M. Yeomans, *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.
 - [92] H. E. Stanley, *Physical Review Letters*, vol. 20, no. 12, p. 589, 1968.
 - [93] R. Baxter, “Exactly solved models in statistical mechanics (san diego, ca : Academic),” 1982.

- [94] G. Gallavotti, “Coexistence of phases,” in *Statistical Mechanics*. Springer, 1999, pp. 175–207.
- [95] L. Onsager, *Physical Review*, vol. 65, no. 3-4, p. 117, 1944.
- [96] D. Hubbard, “The future of risk management : Why it’s broken and how to fix it,” 2009.
- [97] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *The journal of chemical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [98] H. Fehske, R. Schneider, and A. Weiße, *Computational many-particle physics*. Springer, 2007, vol. 739.
- [99] H. E. Stanley and V. K. Wong, “Introduction to phase transitions and critical phenomena,” *AmJPh*, vol. 40, no. 6, pp. 927–928, 1972.
- [100] K. G. Wilson, *Physical Review B*, vol. 4, no. 9, p. 3184, 1971.
- [101] J. Oitmaa, *Physics Letters A*, vol. 33, no. 4, pp. 230–231, 1970.
- [102] K. Binder and P. Hohenberg, *Physical Review B*, vol. 9, no. 5, p. 2194, 1974.
- [103] J. Hammersley and D. Handscomb, “Monte carlo methods (london),” *New York*, 1964.
- [104] W. S. Kendall, F. Liang, and J.-S. Wang, *Markov chain Monte Carlo : innovations and applications*. World Scientific, 2005, vol. 7.
- [105] J. G. Amar, F. E. Sullivan, and R. D. Mountain, *Physical Review B*, vol. 37, no. 1, p. 196, 1988.
- [106] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [107] M. Matsumoto and T. Nishimura, *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation (TOMACS)*, vol. 8, no. 1, pp. 3–30, 1998.
- [108] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker, “Classical theoretical physics, thermodynamics and statistical mechanics,” 1997.
- [109] F. Jedrzejewski, *Modeles aleatoires et physique probabiliste*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [110] S. Zriouel, “Contributions à l’étude monte carlo des propriétés magnétiques des nanomatériaux type graphyne et graphone,” 2016.
- [111] O. Masala and R. Seshadri, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 26, pp. 9354–9355, 2005.
- [112] D.-H. Kim, H. Zeng, T. C. Ng, and C. S. Brazel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 23, pp. 3899–3904, 2009.

-
- [113] J. Lu, S. Ma, J. Sun, C. Xia, C. Liu, Z. Wang, X. Zhao, F. Gao, Q. Gong, B. Song *et al.*, *Biomaterials*, vol. 30, no. 15, pp. 2919–2928, 2009.
- [114] S. Bae, “Lee, and y. takemura,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 252503, 2006.
- [115] C. O. Arian, E. G. Diaz, J. R. Gonzalez, and M. V. Garcia, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 77, no. 2, pp. 275–280, 1988.
- [116] M. Amer and O. Hemeda, *Hyperfine Interactions*, vol. 96, no. 1, pp. 99–109, 1995.
- [117] Y. Hou, Y. Zhao, Z. Liu, H. Yu, X. Zhong, W. Qiu, D. Zeng, and L. Wen, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07A502, 2011.
- [118] Y. Köseoglu, A. Baykal, F. Gözüak, and H. Kavas, *Polyhedron*, vol. 28, no. 14, pp. 2887–2892, 2009.
- [119] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Physical Review B*, vol. 44, no. 3, p. 943, 1991.
- [120] C. Cheng and C.-S. Liu, in *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 145, no. 1. IOP Publishing, 2009, p. 012028.
- [121] C. O’Brien, Z. Rák, and D. W. Brenner, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 44, p. 445008, 2013.
- [122] ———, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, no. 44, p. 445008, 2013.
- [123] R. Masrour, M. Hamedoun, and A. Benyoussef, *Chemical Physics Letters*, vol. 513, no. 4-6, pp. 280–284, 2011.
- [124] P. Bercoff and H. Bertorello, *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 169, no. 3, pp. 314–322, 1997.
- [125] M. Hamedoun, A. Benyoussef, and M. Bousmina, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 21, pp. 3227–3235, 2010.
- [126] C. Srivastava, G. Srinivasan, and N. Nanadikar, *Physical Review B*, vol. 19, no. 1, p. 499, 1979.
- [127] A. B. Groenou, P. Bongers, and A. Stuyts, *Sci. Eng.*, vol. 3, p. 317, 1969.
- [128] R. Masrour, M. Hamedoun, and A. Benyoussef, *Chemical Physics Letters*, vol. 513, no. 4-6, pp. 280–284, 2011.
- [129] M. Hamedoun, A. Benyoussef, and M. Bousmina, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 21, pp. 3227–3235, 2010.
- [130] R. Masrour, M. Hamedoun, and A. Benyoussef, *Physics Letters A*, vol. 373, no. 37, pp. 3395–3397, 2009.
- [131] O. Mounkachi, M. Hamedoun, M. Belaiche, A. Benyoussef, and M. Sajieddine, *Solid State Communications*, vol. 151, no. 13, pp. 938–942, 2011.

- [132] M. Hamedoun, A. Benyoussef, and M. Bousmina, *Physica B : Condensed Matter*, vol. 406, no. 9, pp. 1633–1638, 2011.
- [133] A. J. G. D S Gaunt. Academic, New York 1974, 1974.
- [134] M. Hamedoun, H. Bakrim, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, N. Benzakour, A. Filali, and R. Masrour, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 12, p. 125216, 2008.
- [135] F. Murnaghan, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, no. 9, p. 244, 1944.
- [136] Z. Szotek, W. Temmerman, D. Ködderitzsch, A. Svane, L. Petit, and H. Winter, *Physical Review B*, vol. 74, no. 17, p. 174431, 2006.
- [137] S. Sagadevan, K. Pal, Z. Z. Chowdhury, and M. E. Hoque, *Materials Research Express*, vol. 4, no. 7, p. 075025, 2017.
- [138] C. R. V. Vasanthi, A. Shanmugavani, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pp. 2100–2107, 2012.
- [139] S. Soliman, A. Elfalaky, G. H. Fecher, and C. Felser, *Physical review B*, vol. 83, no. 8, p. 085205, 2011.
- [140] S. W. Lee, Y. G. Ryu, K. J. Yang, K.-D. Jung, S. Y. An, and C. S. Kim, *Journal of applied physics*, vol. 91, no. 10, pp. 7610–7612, 2002.
- [141] D. Fritsch and C. Ederer, *Physical review B*, vol. 82, no. 10, p. 104117, 2010.
- [142] D. Fritsch, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 30, no. 9, p. 095502, 2018.
- [143] C.-K. Kim, J.-H. Lee, S. Katoh, R. Murakami, and M. Yoshimura, *Materials Research Bulletin*, vol. 36, no. 12, pp. 2241–2250, 2001.
- [144] N. Ashcroft and A. Denton, *Phys. Rev. A*, vol. 43, no. 6, pp. 3161–3164, 1991.
- [145] Y. Hou, Y. Zhao, Z. Liu, H. Yu, X. Zhong, W. Qiu, D. Zeng, and L. Wen, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 07A502, 2011.
- [146] S. P. Jadhav, B. G. Toksha, K. M. Jadhav, and N. D. Shinde, *Chinese Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 4, p. 459, 2010.
- [147] V. Vasanthi, A. Shanmugavani, C. Sanjeeviraja, and R. K. Selvan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 13, pp. 2100–2107, 2012.
- [148] M. Su, C. Liao, T. Chan, K. Shih, T. Xiao, D. Chen, L. Kong, and G. Song, *Environmental science & technology*, vol. 52, no. 2, pp. 775–782, 2018.
- [149] A. Nikumbh, A. Nagawade, G. Gugale, M. Chaskar, and P. Bakare, *Journal of materials science*, vol. 37, no. 3, pp. 637–647, 2002.
- [150] V. Bushkova, 2017.

-
- [151] S. Noor, M. Hakim, S. Sikder, S. M. Hoque, K. H. Maria, and P. Nordblad, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 73, no. 2, pp. 227–231, 2012.
- [152] M. Gabal and S. Ata-Allah, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 85, no. 1, pp. 104–112, 2004.
- [153] H. Jia, X. Wang, W. Zheng, Y. Chen, and S. Feng, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 150, no. 2, pp. 121–124, 2008.
- [154] A. Linnik, A. Prudnikov, R. Shalaev, T. Linnik, V. Varyukhin, S. Kostyrya, and V. Burkhovetskii, *Technical Physics Letters*, vol. 39, no. 2, pp. 143–146, 2013.
- [155] A. Anzai, T. Gushi, T. Komori, S. Honda, S. Isogami, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 12, p. 123905, 2018.
- [156] Y. Duan, Q. Xi, Y. Zhang, M. Wen, and T. Wang, *Applied Physics A*, vol. 120, no. 3, pp. 1075–1081, 2015.
- [157] W. Takei, G. Shirane, and B. Frazer, *Physical Review*, vol. 119, no. 1, p. 122, 1960.
- [158] T. Aizawa, H. Kuwahara, and M. Tamura, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 1, pp. 81–85, 2002.
- [159] P. Wan, Z. Zhang, D. Holec, R. Daniel, C. Mitterer, and H. Duan, *Acta Materialia*, vol. 98, pp. 119–127, 2015.
- [160] L. Corliss, N. Elliott, and J. Hastings, *Physical Review*, vol. 117, no. 4, p. 929, 1960.
- [161] S.-J. Kim, T. Marquart, and H. Franzen, *Journal of the less-common metals*, vol. 158, no. 1, pp. L9–L10, 1990.
- [162] C. Silva, A. Vovk, R. da Silva, P. Strichonavec, P. Algarabel, A. Casaca, C. Meneghini, I. Carlomagno, M. Godinho, and M. Cruz, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 633, pp. 470–478, 2015.
- [163] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Morita, and H. Fujimori, *Journal of alloys and compounds*, vol. 224, no. 2, pp. 232–236, 1995.
- [164] M. Matsuoka and K. Ono, *Applied physics letters*, vol. 49, no. 24, pp. 1644–1646, 1986.
- [165] K. Oda, T. Yoshio, and K. Oda, *Journal of materials science*, vol. 22, no. 8, pp. 2729–2733, 1987.
- [166] Y. Takeda, M. Nishijima, M. Yamahata, K. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, vol. 130, no. 1-2, pp. 61–69, 2000.
- [167] B. Das, M. Reddy, P. Malar, T. Osipowicz, G. S. Rao, and B. Chowdari, *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 17-19, pp. 1061–1068, 2009.
- [168] B. Das, M. Reddy, and B. Chowdari, *Nanoscale*, vol. 5, no. 5, pp. 1961–1966, 2013.

- [169] Y. Yasutomi, K. Ito, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 17, p. 17A935, 2014.
- [170] M. Matsuoka, K. Ono, and T. Inukai, *IEEE transactions on magnetics*, vol. 23, no. 5, pp. 2788–2790, 1987.
- [171] thermo_pw is an extension of the Quantum ESPRESSO (QE) package. For more information see http://qeforge.qe-forge.org/gf/project/thermo_pw/.
- [172] M. Methfessel and A. Paxton, *Physical Review B*, vol. 40, no. 6, p. 3616, 1989.
- [173] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [174] C.-M. Fang, R. S. Koster, W.-F. Li, and M. A. van Huis, *RSC Advances*, vol. 4, no. 16, pp. 7885–7899, 2014.
- [175] R. Masrour, A. Jabar, and E. Hlil, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 453, pp. 220–225, 2018.
- [176] A. Azouaoui, M. El Haoua, S. Salmi, A. El Grini, N. Benzakour, A. Hourmatallah, and K. Bouslykhane, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pp. 1–6, 2019.
- [177] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon press, 1954.
- [178] D. C. Wallace, *American Journal of Physics*, vol. 40, no. 11, pp. 1718–1719, 1972.
- [179] W. V. L. D. Krist. Leipzig, 1928.
- [180] A. Reuss, *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, 1929.
- [181] I. Frantsevich, F. Voronov, and S. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, p. 60, 1983.
- [182] L. Boumia, F. Dahmane, B. Doumi, D. Rai, S. A. Khandy, H. Khachai, H. Meradji, A. H. Reshak, and R. Khenata, *Chinese Journal of Physics*, vol. 59, pp. 281–290, 2019.
- [183] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, no. 367, pp. 823–843, 1954.
- [184] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga *et al.*, *Elastic constants and their measurement*. McGraw-Hill New York, 1973, vol. 6.
- [185] K. Bencherif, A. Yakoubi, N. Della, O. M. Abid, H. Khachai, R. Ahmed, R. Khenata, S. B. Omran, S. Gupta, and G. Murtaza, *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 7, pp. 3479–3490, 2016.
- [186] S. A. Dar, V. Srivastava, U. K. Sakalle, V. Parey, and G. Pagare, *Materials Science and Engineering : B*, vol. 236, pp. 217–224, 2018.

-
- [187] N. W. Ashcroft, “Nd mermin solid state physics,” *Saunders College, Philadelphia*, vol. 120, 1976.
- [188] V. Adhikari, Z. Liu, N. Szymanski, I. Khatri, D. Gall, P. Sarin, and S. Khare, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 120, pp. 197–206, 2018.
- [189] A. Foley, J. Corbett, A. L. Richard, K. Alam, D. C. Ingram, and A. R. Smith, *Journal of Crystal Growth*, vol. 446, pp. 60–67, 2016.
- [190] M. Meinert, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 28, no. 5, p. 056006, 2016.
- [191] W. Takei, R. Heikes, and G. Shirane, *Physical Review*, vol. 125, no. 6, p. 1893, 1962.
- [192] M. Yan and H. Chen, *Computational materials science*, vol. 88, pp. 81–85, 2014.
- [193] M. Özduran, *Chinese Journal of Physics*, vol. 59, pp. 49–57, 2019.
- [194] M. Lourenco, M. Carvalho, P. Fonseca, T. Gasche, G. Evans, M. Godinho, and M. Cruz, *Journal of alloys and compounds*, vol. 612, pp. 176–182, 2014.
- [195] M. M. H.-E. Saad, *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS*, vol. 94, pp. 1–11, 2016.
- [196] H. J. Zhao, X. Q. Liu, and X. M. Chen, *AIP Advances*, vol. 2, no. 2, p. 9, 2012.
- [197] W. Holland and H. Brown, *physica status solidi (a)*, vol. 10, no. 1, pp. 249–253, 1972.
- [198] I. Pop, M. Andreucut, I. Burda, and R. Munteanu, *Materials chemistry and physics*, vol. 37, no. 1, pp. 52–54, 1994.
- [199] L. Hultman, *Vacuum*, vol. 57, no. 1, pp. 1–30, 2000.
- [200] R. Wuhrer and W. Yeung, *Scripta Materialia*, vol. 50, no. 12, pp. 1461–1466, 2004.
- [201] Z. Liu, X. Zhou, S. Khare, and D. Gall, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 26, no. 2, p. 025404, 2013.
- [202] E. Zhao, J. Wang, J. Meng, and Z. Wu, *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 4, pp. 1064–1071, 2010.
- [203] V. F. Hlynsson, E. Skúlason, and A. L. Garden, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp. 172–179, 2014.
- [204] X. Zhang, J. Chawla, B. Howe, and D. Gall, *Physical Review B*, vol. 83, no. 16, p. 165205, 2011.
- [205] L. Zhou, F. Körmann, D. Holec, M. Bartosik, B. Grabowski, J. Neugebauer, and P. H. Mayrhofer, *Physical Review B*, vol. 90, no. 18, p. 184102, 2014.
- [206] F. Rivadulla, M. Bañobre-López, C. X. Quintela, A. Piñeiro, V. Pardo, D. Baldomir, M. A. López-Quintela, J. Rivas, C. A. Ramos, H. Salva *et al.*, *Nature materials*, vol. 8, no. 12, p. 947, 2009.

- [207] S. Wang, X. Yu, J. Zhang, M. Chen, J. Zhu, L. Wang, D. He, Z. Lin, R. Zhang, K. Leinenweber *et al.*, *Physical Review B*, vol. 86, no. 6, p. 064111, 2012.
- [208] X. Zhang, J. Chawla, R. Deng, and D. Gall, *Physical Review B*, vol. 84, no. 7, p. 073101, 2011.
- [209] A. Filippetti and N. A. Hill, *Physical review letters*, vol. 85, no. 24, p. 5166, 2000.
- [210] A. Herwadkar and W. R. Lambrecht, *Physical Review B*, vol. 79, no. 3, p. 035125, 2009.
- [211] R. Masrour, E. Hlil, M. Hamedoun, A. Benyoussef, O. Mounkachi, L. Bahmad, and H. El Moussaoui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 344, pp. 220–223, 2013.
- [212] R. Masrour, E. Hlil, M. Hamedoun, A. Benyoussef, O. Mounkachi, and H. El Mousaoui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 361, pp. 197–200, 2014.
- [213] ———, *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 414, pp. 249–253, 2014.
- [214] B. Alling, T. Marten, and I. A. Abrikosov, *Nature materials*, vol. 9, no. 4, p. 283, 2010.
- [215] R. Ponce-Perez, K. Alam, G. H. Coccoletzi, N. Takeuchi, and A. R. Smith, *Applied Surface Science*, vol. 454, pp. 350–357, 2018.
- [216] L. He and Z. Zhi, *Chinese Physics B*, vol. 20, no. 7, p. 077102, 2011.
- [217] H. Benaissa, A. Zaoui, and M. Ferhat, *Solid State Communications*, vol. 247, pp. 98–103, 2016.
- [218] Z. Charifi, D. Guendouz, H. Baaziz, F. Soyalt, and B. Hamad, *Physica Scripta*, vol. 94, no. 1, p. 015701, 2018.
- [219] H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 11B, p. L1118, 2000.
- [220] M. Miao and W. R. Lambrecht, *Physical Review B*, vol. 71, no. 21, p. 214405, 2005.
- [221] T. Rojas and S. E. Ulloa, *arXiv preprint arXiv :1805.09405*, 2018.
- [222] B.-S. Wang, K.-C. Zhang, and Y. Liu, *arXiv preprint arXiv :1507.03071*, 2015.
- [223] R. Loloee, “Epitaxial ni3fen thin films : A candidate for spintronic devices and magnetic sensors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 2, p. 023902, 2012.
- [224] G. Schmidt, “Concepts for spin injection into semiconductors—a review,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, no. 7, p. R107, 2005.
- [225] A. Filippetti, W. Pickett, and B. Klein, *Physical Review B*, vol. 59, no. 10, p. 7043, 1999.

- [226] M. Shirai, *Journal of applied physics*, vol. 93, no. 10, pp. 6844–6846, 2003.
- [227] E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, L. Sandratskii, and P. Bruno, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, no. 25, p. 3915, 2005.

Résumé :

Titre : Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés à bases de métaux de transition

Dans ce manuscrit nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés à bases des métaux de transition en se basant sur trois approches : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentées dans le code quantum espresso (QE), le développement en séries à haute température et la simulation de Monte Carlo.

La première partie concerne à l'étude des ferrites spinelles de formule $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$, en utilisant le formalisme de DFT et la méthode de développement en séries à haute température combinée avec les approximants de Padé. Les résultats obtenus montrent que le paramètre du réseau cristallin et le moment magnétique calculés dans le cadre de DFT augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ion non magnétique A. L'étude de la densité d'états de la structure de bande montre que le système $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ a un caractère semi-métallique pour la concentration $x = 0.5$ dans le cas B=Co et un caractère semi-conducteur pour les autres cas considérés. Le calcul par la méthode de HTSE et de la théorie du champ moyen montre que la température de Curie diminue avec l'augmentation de la concentration, x de l'ion non magnétique A.

La deuxième partie concerne à l'étude des antiperovskites de formule TM_4N . Les propriétés élastiques et thermodynamiques des antiperovskites TM_4N étudiées ont été calculées dans le cadre de package thermo_pw. Les résultats obtenus montrent que la chaleur spécifique C_v de TM_4N suit la limite de Dulong-Petit à haute température et un comportement de la loi de puissance de Debye à basse température et montrent aussi que les antiperovskites de type TM_4N sont des matériaux durs. Les températures critiques obtenues par la simulation de Monte Carlo montrent un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux et ces valeurs de T_C sont trouvées à l'ordre de la température ambiante pour Cr et largement supérieure pour Co et Mn.

La troisième partie concerne à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CrX . Les résultats montrent que CrX a un comportement semi-métallique dans l'arrangement FM. CrN subit des transitions de phases structurales et magnétiques d'une structure cubique NaCl antiferromagnétique à orthorhombique non magnétique (phase Pnma) à 201 GPa et CrAs subit aussi des transitions de phases structurales et magnétiques d'une structure cubique ZB ferromagnétique à Pnma antiferromagnétique à 5 GPa. D'après les simulations de Monte Carlo, les températures critiques obtenues sont $T_C = 310K$ et $T_C = 790K$ pour CrN et CrAs, respectivement.

Mots clés : Ferrites spinelles ; Antiperovskites ; Métaux de transition ; DFT ; Monte Carlo ; HTSE ; Température critique.

Abstract :

Title : Contribution to the study of structural, electronic and magnetic compounds based on transition metals.

In this manuscript we have studied the structural, electronic and magnetic properties of compounds based on transition metals. Based on three approaches : Density Functional Theory (DFT) implemented in the quantum espresso (QE) code, high temperature serial development and Monte Carlo simulation.

The first part concerns the study of spinel ferrites of formula $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$, using the formalism of DFT and the method of development in series at high temperature combined with the approximants of Padé. The results obtained show that the crystal lattice parameter and the magnetic moment calculated in the framework of DFT increases with the increase in the concentration of the non-magnetic ion A. The study of the density of states of the band structure shows that the system $A_xB_{1-x}Fe_2O_4$ has a semi-metallic character for the concentration $x = 0.5$ in the case $B = Co$ and a semiconductor character for the other cases considered. Calculation by the method of HTSE and the mean field theory shows that the Curie temperature decreases with increasing concentration, x of the non-magnetic ion A.

The second part concerns the study of antiperovskites of the formula TM_4N . The elastic and thermodynamic properties of the studied antiperovskites TM_4N were calculated within the framework of the thermo package_pw. The results obtained show that the specific heat C_v of TM_4N follows the Dulong-Petit limit at high temperature and a behavior of the Debye power law at low temperature and also show that the antiperovskites of type TM_4N are hard materials. The critical temperatures obtained by the Monte Carlo simulation show a good agreement with the theoretical and experimental results and the values of T_C are found in the order of the ambient temperature for Cr and much higher for Co and Mn.

The third part concerns the study of the structural, electronic and magnetic properties of CrX . The results show that CrX has semi-metallic behavior in the FM arrangement. CrN undergoes structural and magnetic phase transitions from an antiferromagnetic to nonmagnetic orthorhombic NaCl cubic structure (Pnma phase) at 201 GPa and CrAs also undergoes structural and magnetic phase transitions from a ferromagnetic ZB cubic structure to antiferromagnetic Pnma at 5 GPa. According to Monte Carlo simulations, the critical temperatures obtained are $T_C = 310K$ and $T_C = 790K$ for CrN and CrAs, respectively.

Keywords : Spinel ferrites ; Antiperovskites ; Transition metals ; DFT ; Monte Carlo ; HTSE ; Critical temperature.

Listes des publications :

- Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Mn₄N Perovskite : Density Functional Theory Calculations and Monte Carlo Study

Azouaoui, A., M. El haoua, S. Salmi, A. El Grini, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020, 33(5), pp. 1507-1512

- Structural and magnetic properties of Co–Zn ferrites : Density functional theory calculations and high-temperature series expansions

Azouaoui, A., M. El haoua, S. Salmi, A. El Grini, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane Computational Condensed Matter, 2020, 23, e00454

- Structural and Magnetic Properties of Cd–Co Ferrites : Density Functional Theory Calculations and High-Temperature Series Expansions

Azouaoui, A., M. El haoua, S. Salmi, A. El Grini, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020, 33(6), pp. 1831-1838

- Structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of Cr₄N perovskite

Azouaoui, A., Benzakour, N., Hourmatallah, A., Bouslykhane, K. Solid State Sciences, 2020, 105, 106260

- Structural and Magnetic Properties of CrN : Investigated by First-Principles Calculations, Monte Carlo Simulation, and High-Temperature Series Expansions

Azouaoui, A., Benzakour, N., Hourmatallah, A., Bouslykhane, K. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020, 33(10), pp. 3113-3120

- Structural and magnetic properties of Cd-Ni spinel ferrites : density functional theory calculations and high-temperature series expansions

Azouaoui, A., Benzakour, N., Hourmatallah, A., Bouslykhane, K. Phase Transitions, 2020

- Study of Structural, Electronic, Magnetic, Elastic, and Thermodynamic Properties of Co₄N Antiperovskite by First Principles and Monte Carlo Simulation

Azouaoui, A., Benzakour, N., Hourmatallah, A., Bouslykhane, K. Physica Status Solidi (B) Basic Research, 2020

- Structural, magnetic properties and phase stability of CrAs in the zinc-blende structure : Investigated by first principle calculations and Monte Carlo simulation

Azouaoui, A., El haoua, M., Benzakour, N., Hourmatallah, A., Bouslykhane, K.
Solid State Communications, 2021, 323, 114101