

THÈSE

N° d'ordre : 3392

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

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCSi)

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée et soutenue le 12/12/2020 par :

Ibtissam EL HOUSNI

Etude par modélisation et simulation numériques des propriétés magnétiques des matériaux multiferroïques : $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$, La_2NiMnO_6 et $KBiFe_2O_5$.

JURY :

Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Membre résident à l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques – Rabat	Président
Lahoucine BAHMAD	PES, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de Thèse
Soumia ZITI	PH, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences	Co-directeur de Thèse
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/ Examineur
Abdellah BAH	PES, Université Mohammed V - Rabat, École Nationale supérieure des Arts et Métiers (ENSAM)	Rapporteur/ Examineur
Mounir FAHOUME	PES, Université Ibn Tofail - Kénitra, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examineur
Hicham LABRIM	Dr, USM/DERS/Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN)- Rabat	Membre invité

Année Universitaire : 2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

فَالْوَسْبُحَانُ لِلْعَالَمِ لَنَا الْإِمَامُ عَلَمُنَا
إِنَّا نَبَتْ الْعِلْمِ الْحَكِيمِ

صِدْقُ اللَّهِ الْعَظِيمِ

Dédicace

À la mémoire de mes grands-parents

À mes très chers parents

À mes très chères sœurs Sara et Chaimae

À mon très cher frère Mohammed Badr Eddine

À mes amis

*À tous mes professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de
l'enseignement supérieur*

À tous ceux qui m'ont appris quelque chose

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

À tous ceux qui ont cru en moi

Je vous dédie ce Manuscrit avec toute la grâce du monde

Ibtissam EL HOUSNI

Remerciements

« La gratitude est le secret de la vie. L'essentiel est de remercier pour tout. Celui qui a appris cela sait ce que vivre signifie. Il a pénétré le profond mystère de la vie. » Albert Schweitzer

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI), à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, sous la direction du Professeur Lahoucine BAHMAD et la codirection du Professeure Soumia ZITI.

Tout d'abord, Je tiens à remercier très sincèrement et chaleureusement mon directeur de thèse Monsieur Lahoucine BAHMAD, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. Il a toujours eu le temps de répondre à mes questions et il a patiemment fourni la bonne vision, les encouragements, les conseils prodigués et de la persévérance dans son suivi avec beaucoup d'attention, de disponibilité et de bonne humeur.

Je remercie également ma co-directrice de thèse Madame Soumia ZITI, Professeure Habilitée à la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils, ainsi que pour son aide précieuse. Je suis très reconnaissante et très honoré d'avoir travaillé avec elle et j'espère que ce travail est finalement à la hauteur de ses espérances.

Je voudrais remercier les membres de ma commission d'examen pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les remarques constructives qu'ils ont faites sur mon projet de thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Abdelilah BENYOUSSEF, Professeur de l'Enseignement Supérieur et membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et d'en être président de jury. Je vous exprime ma profonde admiration pour la sympathie et la modestie qui émanent de votre personne.

Je tiens à remercier très vivement monsieur Hamid EZ-ZAHRAOUI, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail de thèse. Je vous suis infiniment reconnaissante d'avoir accepté aimablement de juger ce travail. Votre compétence et votre sens de devoir m'ont

profondément imprégné. Que ce travail soit l'expression de mon profond respect et de ma reconnaissance.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Abdellah BAH, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'École Nationale supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) de Rabat. Malgré vos multiples préoccupations, vous avez bien voulu accepter d'être rapporteur et examinateur de ce travail. Vos qualités humaines et professionnelles m'ont toujours marqué. Votre disponibilité et votre acharnement m'inspirent un grand respect. Veuillez trouver, ici, le témoignage de mon estime et de mon sincère gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur Mounir FAHOUME, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des sciences de Kénitra, d'avoir voulu répondre à notre souhait de le voir parmi les membres de jury. En acceptant d'être rapporteur et examinateur de notre travail, vous nous accordez un très grand honneur. Je vous prie, cher professeur de bien vouloir accepter mon respect et mon admiration.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Hicham LABRIM, Docteur et membre du Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), pour avoir accepté d'être membre invité et de juger ce travail de recherche. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance, pour son aide, sa disponibilité, ses nombreux conseils et son soutien sans faille. Soyez assuré, Monsieur, de ma profonde gratitude.

Cette expérience n'aurait pas été aussi agréable qu'elle ne l'était sans mes collègues chercheurs du laboratoire LaMCScI, en particulier : Sara MTOUGUI, Najlae EL MEKKAOUI, Rajaa KHALLADI et Samira IDRISI. Merci beaucoup pour tout ce que nous avons partagé, pour votre collaboration et votre esprit d'équipe.

Cette thèse s'est rédigée en une bonne partie à la maison avec l'encouragement continu, le soutien financier et moral constant et la bienveillance sensationnelle de mes chers parents. Merci à vous deux pour tout ce que vous avez fait pour moi durant tout le parcours de ma vie, sans vous je ne serais évidemment jamais arrivée jusqu'ici. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Mille merci à mes sœurs et mon frère pour toutes les petites aussi bien que les grandes choses que vous m'avez présentées et que je n'oublierai jamais. Vous étiez tous présents chaque moment où j'avais besoin de vous, merci pour votre dévouement illimité.

Résumé

Attirés par l'importance des nouveaux matériaux dans le développement technologique, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées dans le domaine de la science des matériaux. Les multiferroïques sont parmi les matériaux les plus étudiés récemment, car ils sont multifonctionnels : ils contiennent au moins deux des propriétés de magnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité. La coexistence de ces propriétés est rare au sein d'un même composé. Dans ce travail, nous avons appliqué les simulations de Monte Carlo pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux multiferroïques : $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, LaNiMnO_6 et KBiFe_2O_5 . Dans une première étape, Nous avons proposé un modèle d'Ising décrit par l'Hamiltonien qui modélise chaque système en tenant compte des différents paramètres physiques. Nous avons également établi et discuté les diagrammes de phase de l'état fondamental en l'absence de la température, dans différents plans correspondant au champ magnétique externe, au champ cristallin et aux interactions de couplage d'échange entre les spins modélisant les systèmes étudiés. En outre, pour une température non nulle, les résultats obtenus par les simulations de Monte Carlo nous ont permis de prédire les comportements des aimantations et les susceptibilités magnétiques, en fonction de la température, du champ cristallin, du champ magnétique externe et des interactions de couplage d'échange. En plus, nous avons pu déterminer la température de transition de chaque composé pour des valeurs sélectionnées des paramètres physiques intrinsèques (le champ cristallin et les couplages d'échange) et extrinsèque (champ magnétique externe).

Mots-clés : $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$; LaNiMnO_6 ; KBiFe_2O_5 ; $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$; les matériaux multiferroïques; Modèle d'Ising; Propriétés Magnétiques ; Simulation Monte Carlo ; Température de Transition.

Abstract

Attracted by the importance of new materials in technological development, many experimental and theoretical studies have been carried out in the field of materials science. Multiferroics are among the most studied materials recently, because they are multifunctional: they contain at least two of the properties of magnetism, ferroelectricity and/or ferroelasticity. The coexistence of these properties is rare within the same compound. In this work, we applied Monte Carlo simulations to study the magnetic properties of multiferroic materials: $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, LaNiMnO_6 and KBiFe_2O_5 . In a first step, we proposed an Ising model described by the Hamiltonian which models each system by taking into account the different physical parameters. We had also established and discussed the phase diagrams of the ground state in the absence of temperature, in different planes corresponding to the external magnetic field, to the crystal field and to the coupling interactions of exchange between spins modeling the systems studied. In addition, for a non-zero temperature, the results obtained by the Monte Carlo simulations allowed us to predict the magnetization behaviors and the magnetic susceptibilities, as a function of the temperature, the crystal field, the external magnetic field and the interactions of exchange coupling. In addition, we were able to determine the transition temperature of each compound for selected values of the intrinsic (crystal field and exchange couplings) and extrinsic (external magnetic field) physical parameters.

Keywords: $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$; LaNiMnO_6 ; KBiFe_2O_5 ; $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$; multiferroic materials; Ising's model; Magnetic Properties; Monte Carlo simulation; Transition temperature

Table des matières

Dédicace.....	2
Remerciements	3
Résumé	5
Abstract.....	6
Table des matières.....	7
Liste des figures	11
Liste des publications	16
Introduction Générale.....	18
Introduction Générale.....	19
Chapitre I: Notions et concepts fondamentaux	23
I.1 Introduction.....	24
I.2 Généralités sur les propriétés magnétiques	25
I.2.1 Origine du magnétisme du matériau	25
I.2.2 Classification des matériaux magnétiques	26
I.2.2.1 Diamagnétisme.....	26
I.2.2.2 Paramagnétisme.....	27
I.2.2.3 Superparamagnétisme :	29
I.2.2.4 Ferromagnétisme	29
I.2.2.5 Antiferromagnétisme	31
I.2.2.6 Ferrimagnétisme	33
I.2.3 Interaction d'échange magnétique :	33
I.2.3.1 Interaction d'échange direct	34
I.2.3.2 Interaction d'échange indirect	34
I.2.4 Température de transition	37
I.2.4.1 La température de Curie	37
I.2.4.2 La température de Néel	37
I.2.4.3 La température de compensation.....	38
I.2.4.4 La température de blocage	38

I.3	Classification de Néel	39
I.4	Théorie du champ cristallin	40
I.5	Les propriétés hystérétiques des matériaux	41
I.5.1	Les domaines magnétiques	41
I.5.2	Cycles d'hystérésis.....	42
I.5.3	Paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis	43
I.5.4	Les matériaux magnétiques durs et doux	44
I.5.4.1	Matériaux magnétiques durs	45
I.5.4.2	Matériaux magnétiques doux	46
I.6	Généralité sur les matériaux multiferroïques :	47
I.6.1	Les ordres ferroïques.....	48
I.6.1.1	Ferroélectricité	49
I.6.1.2	Ferroélasticité.....	51
I.6.2	Application des matériaux multiferroïques :	52
Chapitre II: Modèles théoriques et simulations numériques.....		53
II.1	Introduction.....	54
II.2	Modèles théoriques de spin	54
II.2.1	Le modèle d'Ising.....	55
II.2.2	Le modèle XY	56
II.2.3	Le modèle d'Heisenberg.....	57
II.2.4	Le modèle de Blume-Capel :	57
II.2.5	Le modèle de Blume-Emery-Griffiths :	58
II.2.6	Le modèle de Potts.....	58
II.3	Méthode de simulations Monte Carlo	59
II.3.1	Généralités	59
II.3.2	Principes de simulation de la méthode Monte Carlo.....	60
II.3.2.1	L'échantillonnage d'importance.....	60
II.3.2.2	La chaîne de Markov	61
II.3.2.3	Ergodicité.....	62
II.3.2.4	Balance détaillée	62
II.3.2.5	Probabilité d'acceptation	63

II.3.3	Temps d'équilibre	64
II.3.4	Mesure.....	64
II.4	Algorithmes de simulation	65
II.4.1	La mise en œuvre de l'algorithme de Metropolis	67
II.4.1.1	La configuration initiale	67
II.4.1.2	La sélection des degrés de liberté	67
II.5	Conditions aux limites	67
II.5.1	Conditions aux limites périodiques	68
II.5.2	Les conditions aux limites libres	68
II.6	Erreurs statistiques.....	69
II.7	Organigramme des simulations de Monte Carlo	69
		71
Chapitre III: Etude des propriétés magnétiques des pérovskites complexes		
Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ et Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O₃		72
III.1	Introduction:.....	73
III.2	Les propriétés magnétiques de la pérovskite complexe Pb(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃ :	74
III.2.1	Modèle théorique :	74
III.2.2	Etude de la simulation Monte Carlo.....	75
III.2.3	Résultats et discussions :	76
III.2.3.1	Diagrammes de phase d'état fondamental :	76
III.2.3.2	Résultats des simulations Monte Carlo :	79
III.3	Les propriétés magnétiques de la pérovskite complexe Pb(Co _{1/2} W _{1/2})O ₃ :	90
III.3.1	Modèle théorique :	90
III.3.2	Résultats et discussions :	92
III.3.2.1	Diagrammes de phase d'état fondamental :	92
III.3.2.2	Résultats et discussions de Monte Carlo :	96
III.4	Conclusion :	108
Chapitre IV: Etude des propriétés magnétiques de la double pérovskite La₂NiMnO₆		
109		
IV.1	Introduction :	110
IV.2	Modèle théorique :	111

IV.3	Etude de la simulation Monte Carlo	112
IV.4	Résultats et discussion :	113
IV.4.1	Etude des diagrammes de phase de l'état fondamental :	113
IV.4.2	Résultats des simulations Monte Carlo :	117
IV.5	Conclusion:	122
Chapitre V: Etude des propriétés magnétiques du composé brownmillerite KBiFe_2O_5		
124		
V.1	Introduction :	125
V.2	Modèle théorique :	125
V.3	Résultats et discussion :	128
V.3.1	Etude des phases d'état fondamental :	128
V.3.2	Résultats des simulations Monte Carlo :	130
V.4	Conclusion:	134
Conclusion générale		136
Références.....		140

Liste des figures

Figure I.1: a) la magnétisation en fonction du champ magnétique externe, b) la susceptibilité en fonction de la température.	27
Figure I.2: Un matériau diamagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. (b) en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.	27
Figure I.3: Matériau paramagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe (b) en présence du champ magnétique externe.	28
Figure I.4: la susceptibilité en fonction de la température dans un matériau paramagnétique.	29
Figure I.5: Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe (b) en présence de champ magnétique externe.	30
Figure I.6: l'aimantation et la surspécialité en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique.	31
Figure I.7: Couplage antiparallèle des moments magnétique dans un matériau antiferromagnétique.	32
Figure I.8: la susceptibilité en fonction de la température dans un matériau antiferromagnétique.	32
Figure I.9: Distribution des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.	33
Figure I.10: Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixe à 180° [46].	35
Figure I.11: Double échange : cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles [46].	36
Figure I.12: Classification de Néel des différents types de la variation d'aimantation total en fonction de la température [47].	39
Figure I.13: Effet de champ cristallin octaédrique sur le niveau d'énergie des orbitales d [48].	41
Figure I.14: Un cycle d'hystérésis traduisant le retournement des parois séparant les.	43
Figure I.15: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.	44
Figure I.16: Cycle d'hystérésis pour un matériau ferromagnétique a) doux et b) dur.	45
Figure I.17: Cycle d'hystérésis d'un un matériau ferromagnétique dur.	46
Figure I.18: Cycle d'hystérésis d'un un matériau ferromagnétique doux.	47

Figure I.19: Ordres ferroïques et couplages multiferroïques [51].	49
Figure I.20 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique [52].	50
Figure I.21: les propriétés électriques des différents groupes ponctuels de symétrie [52].	51
Figure I.22: cycle de déformation d'un composé ferroélastique [52].	52
Figure II.1: Conditions aux bords périodiques pour un réseau carré représenté par le modèle d'Ising bidimensionnel [16].	68
Figure II.2 : Conditions aux limites de bord libre pour le modèle d'Ising bidimensionnel [16].	69
Figure II.3: Organigramme des étapes majeures des simulations Monte Carlo sous l'algorithme Metropolis.	71
Figure III.1: Représentation schématique de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. En (i) tous les atomes du composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. En (ii) les sites d'atomes magnétiques entourés par les atomes d'oxygène.	75
Figure III.2: Diagrammes de phase de l'état fondamentale dans les plans: (a) (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$, (b) (H, J_2) pour $\Delta=0$ et $J_1=J_3=1$, (c) (H, J_3) pour $\Delta=0$ et $J_1=J_2=1$.	78
Figure III.3: Diagrammes de phase de l'état fondamentale dans les plans: (a) (Δ, J_1) pour $H=0$ et $J_2=J_3=1$, (b) (Δ, J_2) pour $H=0$ et $J_1=J_3=1$, (c) (Δ, J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$.	78
Figure III.4: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans: (a) (J_1, J_2) pour $H=0$, $\Delta=0$ et $J_3=1$ et (b) (J_2, J_3) pour $H=0$, $\Delta=0$ et $J_1=1$.	79
Figure III.5: Variation des aimantations totales et des susceptibilités en fonction de la température pour $H=0$, en (a) pour $\Delta = -1$, en (b) pour $\Delta = 5$ et en (c) pour $\Delta = 10$.	84
Figure III.6: Chaleur spécifique totale en fonction de la température pour $H = 0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta=-5, 0$ et 5 .	84
Figure III.7: Le comportement thermique de l'énergie totale pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin, en (a) pour $\Delta=-5$, en (b) pour $\Delta=0$ et en (c) pour $\Delta=5$.	85
Figure III.8: La magnétisation totale en fonction du champ cristallin. En (a) pour $T=1$ K, $J_1=J_2=J_3=1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H=-5, H=1, H=5, H=10$ et $H=20$. Dans (b) pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de température $T=1, 10$ et 30 K. Dans (c) pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_1=-4, -1, 4$ et $J_2=J_3=1$. En (d) pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_2=-4, -1, 4$ et $J_1=J_3=1$. En (e) pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_3=-4, -1, 4$ et $J_1=J_2=1$.	87

Figure III.9: aimantation totale en fonction des interactions de couplage avec les échanges., En (a) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -5, -1$ et 5 ; dans (b) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -5, -1$ et 5 ; dans (c) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K; dans (d) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K; dans (e) en fonction de J_3 pour $J_1=J_2=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K.....	88
Figure III.10: La variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H pour $\Delta=0$. En (a) pour $T=1, 10, 30$ et 100 K et des valeurs fixes de $J_1=J_2=J_3=1$. Dans (b) pour $J_1=4, -1$ et -4 , $J_2=J_3=1$ et $T=1$ K. Dans (c) pour $J_2=4, -1$ et -4 , $J_2=J_3=1$ et $T=1$. In (d) pour $J_3=4, -1$ et -4 , $J_2=J_1=1$ et $T=1$ K. In (e) pour $\Delta=10, -1$ et -5 , $J_1=J_2=J_3=1$ et $T=1$	89
Figure III.11: Variation du champ coercitif en fonction du champ cristallin. Pour $T=1$ K et $J_1=J_2=J_3=1$	90
Figure III.12: Représentation schématisée de la pérovskite complexe $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$. Dans (a) nous présentons tous les atomes du composé $Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$. Dans (b), nous illustrons uniquement les sites d'atomes magnétiques (Co) entourés par les atomes d'oxygène.....	91
Figure III.13: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans: (a) (H ,) pour $J_1=J_2=J_3=1$, (b) (H , J_1) pour $\Delta=1$ et $J_2=J_3=1$, (c) (H , J_2) pour $\Delta=1$ et $J_1=J_3=1$, (d) (H , J_3) pour $\Delta=1$ et $J_1=J_2=1$	94
Figure III.14: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans: (a) (J_1) pour $H=0$ et $J_2=J_3=1$, (b) (J_2) pour $H=0$ et $J_1=J_3=1$, (c) (J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$	95
Figure III.15: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans: (g) (Δ , J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$, (h) (J_1 , J_2) pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J_3=1$, (i) (J_1 , J_3) pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J_1=1$ et (j) (J_2 , J_3) pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J_1=1$	96
Figure III.16: Variation de l'aimantation totale et de la susceptibilité en fonction de la température pour différentes valeurs du champ cristallin $\Delta=0, 3$ et 7 , pour $H=0$ et $J_1=J_2=J_3=1$. a) aimantation totale; b) susceptibilité totale.....	101
Figure III.17: Comportement thermique de l'énergie totale pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin, en (a) pour $\Delta=0$, en (b) pour $\Delta=3$ et en (c) pour $\Delta=7$	102
Figure III.18: Chaleur spécifique totale en fonction de la température pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta=0, 3$ et 6	102
Figure III.19: La magnétisation totale en fonction du champ cristallin. En (a) pour $T=4$ K, $J_1=J_2=J_3=1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H=-3, H=0, H=3, H=6$ et	

H=15. Dans (b) pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de température $T=1, 10$ et 100 K. Dans (c) pour $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_1=-3, -1, 6$ et $J_2=J_3=1$. En (d) pour $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_2=3, -1, 6$ et $J_1=J_3=1$. En (e) pour $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_3=3, -1, 6$ et $J_1=J_2=1$.	104
Figure III.20: La magnétisation totale en fonction des interactions de couplage d'échange, en (a) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=1$ T=10 et $T=100$ K; dans (b) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=1$ T=10 et $T=100$ K; dans (c) en fonction de J_3 pour $J_1=J_2=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=1$ T=10 et $T=100$ K.	105
Figure III.21: La magnétisation totale en fonction des interactions de couplage d'échange, en (a) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta= -3, 0, 3$ et 7 ; dans (b) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta= -3, 0, 3$ et 7 ; dans (c) en fonction de J_3 pour $J_1=J_2=1$, $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta= -3, 0, 3$ et 7 .	106
Figure III.22: Variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H pour $\Delta=1$. En (a) pour $T=1, 10$ et 100 K et des valeurs fixes de $J_1=J_2=J_3=1$. En (b) pour $\Delta=0, 3$ et 7 , $J_1=J_2=J_3=1$ et $T=4$. In (c) pour $J_1= -1, -3$ et 6 , $J_2=J_3=1$ et $T=4$ K. In (d) pour $J_2=-1, -3$ et 6 , $J_1=J_3=1$ et $T=4$. Dans (e) pour $J_3= -1, -3$ et 6 , $J_2=J_1=1$ et $T=4$ K.	107
Figure IV.1: Schéma des atomes magnétiques de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$.	111
Figure IV.2: Diagrammes de phase de l'état fondamental: (a) dans le plan (Δ, H) pour $J_{11}=J_{12}=J_{22}=1$, (b) dans le plan (H, J_{11}) pour $\Delta=1$ et $J_{12}=J_{22}=1$, (c) dans le plan (H, J_{12}) , pour $\Delta=1$ et $J_{11}=J_{22}=1$, (d) dans le plan (H, J_{22}) pour $\Delta=1$ et $J_{11}=J_{22}=1$.	115
Figure IV.3: Diagrammes de phase de l'état fondamental: (a) dans le plan (Δ, J_{11}) pour $H=0$ et $J_{12}=J_{22}=1$, (b) dans le plan (Δ, J_{12}) pour $H=0$ et $J_{11}=J_{22}=1$, (c) dans le plan (Δ, J_{22}) pour $H=0$ et $J_{11}=J_{12}=1$.	116
Figure IV.4: Diagrammes de phase de l'état fondamental: (a) dans le plan (J_{11}, J_{22}) pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J_{12}=1$ et (b) dans le plan (J_{12}, J_{22}) pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J_{11}=1$.	116
Figure IV.5: Variation de (a) les aimantations totales et (b) de susceptibilités en fonction de la température pour différentes valeurs du champ cristallin: $\Delta=-10, 0$ et 10 , pour $H=0$ et $J_{11}=21$ K, $J_{12}=16$ et $J_{22}=23$.	119

Figure IV.6: La magnétisation totale en fonction du champ cristallin pour $H=0$ et $T=1$, en (a) pour différentes valeurs de température $T=10$ et 300 , et les valeurs sélectionnées $J_{11}=J_{12}=J_{22}=1$; en (b) pour différentes interactions d'interaction de couplage d'échange, $J_{11}=-4, -1, 4$ et $J_{12}=J_{22}=1$; dans (c) pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_{12} = -4, -1, 4$ et $J_{11}= J_{22}=1$ et dans (d) pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_{22}= -4, -1, 4$ et $J_{12}=J_{11}=1$	120
Figure IV.7: La magnétisation totale en fonction des interactions de couplage d'échange pour $H=0$, $T=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $= -5, 0$ et 5 , en (a) en fonction du couplage d'échange J_{11} pour $J_{12}=J_{22}=1$; dans (b) en fonction de J_{12} pour $J_{11}=J_{22}=1$ et dans (c) en fonction de J_{22} pour $J_{11}=J_{12}=1$	121
Figure IV.8: Variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H pour $\Delta=0$; dans (a) pour $T = 0,01,10$ et 30 et les valeurs fixes de $J_{11}=J_{12}=J_{22}=1$; dans (b) pour $J_{11}=4, -4$, $J_{12}=J_{22}=1$ et $T=1$; dans (c) pour $J_{12}=4, -4$, $J_{11}=J_{22}=1$ et $T=1$ et dans (d) pour $J_{22}=4, -4$, $J_{11}=J_{12}=1$ et $T=1$	122
Figure V.1: (a) : Représentation schématique de la structure cristalline de $KBiFe_2O_5$ (groupe d'espace $P2_1cn$). (b) les atomes magnétiques de fer entourés d'atomes d'oxygène dans la structure de $KBiFe_2O_5$. En (c) les interactions de couplage d'échange J_1 et J_2 entre les couches d'atomes Fe inter et intra, respectivement.	127
Figure V.2: Diagrammes de phase de l'état fondamental: (a) dans le plan (Δ, H) pour $J_1=J_2=1$, (b) dans le plan (H, J_1) pour $\Delta=1$ et $J_2=1$, (c) dans le plan (H, J_2) pour $\Delta=1$ et $J_1=1$, (d) dans le plan (Δ, J_1) pour $H=0$ et $J_2=1$	130
Figure V.3: Variation thermique de l'aimantation totale (a) et susceptibilité totale (b) pour $H=0$, $J_1=J_2=1$ et différentes valeurs du champ cristallin $= 4, 0$ et -1	132
Figure V.4: Magnétisation totale en fonction du champ cristallin pour $H = 0$ in (a) pour différentes valeurs de température $T = 0,01,5$ et 10 K, ainsi que pour les valeurs sélectionnées des interactions de couplage d'échange $J_1 = J_2 = 1$, in (b) pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange, $J_1 = -3,1,3$ et une température fixe $T = 0,01K$	132
Figure V.5: Magnétisation totale en fonction de l'interaction de couplage (a) en fonction de J_1 (b) en fonction de J_2 pour $H=0$, $T=0,01K$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta=-4, 0$ et 4	133
Figure V.6: Comportement de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H , en (a) pour $\Delta=4$ et -4 , $T=1$ K et des valeurs spécifiques $J_1=J_2=1$. En (b) Pour $T=1K$ et 10 K pour des valeurs fixes de $=0$ et $J_1 = J_2 = 1$. En (c) pour $J_1=3, -1, -3$ et les valeurs $=0$, $T=1K$ et $J_2=1$. En (d) pour $J_2=3, -1, -3$ et les valeurs sélectionnées $= 0$, $T=1K$ et $J_1=1$	134

Liste des publications

- 1) **I. El Housni**, H. Labrim, N. El Mekkaoui, S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti and L. Bahmad, SPIN Vol. 09, No. 01, 1950002 (2019), <https://doi.org/10.1142/S2010324719500024>.
- 2) **I.El Housni**, Idrissi, S., El Mekkaoui, N., Mtougui, S., Khalladi, R., Labrim, H., Ziti, S. and Bahmad, L. (2019), "Ground state phase diagrams and magnetic properties of the double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ", *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*,. <https://doi.org/10.1108/MMMS-02-2019-0042>.
- 3) **I.El Housni**, N.El Mekkaoui, R. Khalladi, , S. Idrissi, , S. Mtougui, , H. Labrim, S.Ziti, and L. Bahmad, The magnetic properties of the multiferroic transition metal oxide perovskite-type $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$: Monte Carlo simulations. Accepted for publication in FERROELECTRICS Vol 565 (2020).
- 4) **I. El Housni**, S. MTOUGUI, N. EL MEKKAOU, R. KHALLADI, S. IDRISSE, S. ZITI, H. LABRIM and L. BAHMAD. Magnetic properties of the nano brownmillerite KBiFe_2O_5 : Monte Carlo simulations. Accepted in SPIN Journal.
- 5) S. Mtougui, **I. EL Housni**, N. El Mekkaoui, S. Ziti, S. Idrissi, H. Labrim, R. Khalladi and L. Bahmad. Magnetic properties of the Lanthanum Copper Manganate $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ double perovskite ceramic by Monte Carlo simulations. Chinese Physics B 29 (2020) 056101.
- 6) S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, **I. EL Housni**, R. Khalladi, S. Mtougui, N. El Mekkaoui, Half-metallic behavior and magnetic proprieties of the quaternary Heusler alloys YFeCrZ ($\text{Z}=\text{Al}$, Sb and Sn), Journal of Alloys and Compounds (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153373>.
- 7) R. Khalladi, H. Labrim, S. Idrissi, S. Mtougui, **I. El Housni**, S. Ziti, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, Magnetic properties study of the anti-perovskite Mn_3CuN compound by Monte Carlo simulations, Solid State Communications, Volume 290, (2019), Pages 42-48, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.12.018>.
- 8) S. Mtougui, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, **I. El Housni**, S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, Magnetic properties of the rare earth cerium orthochromite perovskite CeCrO_3 , Computational Condensed Matter, Volume 17, (2018), e00331, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00331>.
- 9) S. Mtougui, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, **I. El Housni**, S. Idrissi, L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, Study of the magnetic properties of the perovskite CeFeO_3 : Monte Carlo Simulations,

- Computational Condensed Matter, Volume 17, (2018), e00329, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00329>.
- 10) S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, **I. El Housni**, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, Magnetism and phase diagrams of the doubles perovskite $\text{Sr}_2\text{CrIrO}_6$: Monte Carlo simulations. Physica A (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.03.004>.
 - 11) S. Idrissi, R. Khalladi, S. Ziti, N. El Mekkaoui, S. Mtougui, H. Labrim, **I. El Housni**, L. Bahmad, The electronic and magnetic proprieties of the rare earth-based quaternary Heusler compound LuCoVGe . Physica B 562, 116–123 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.03.018>.
 - 12) Idrissi, S., Labrim, H., Ziti, S., S. Ziti, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, **I. El Housni**, S. Mtougui, L. Bahmad. Journal of Elec Materi (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07110-z>.
 - 13) Idrissi, S., L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, N. El Mekkaoui, R. Khalladi, **I. El Housni**, S. Mtougui. Appl. Phys. A (2019) 125: 306. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-25802>.
 - 14) S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, R. Khalladi, S. Mtougui, N. El Mekkaoui, **I. El Housni**, L. Bahmad, Magnetic properties of the Heusler compound CoFeMnSi : Monte Carlo simulations, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Volume 527, (2019), 121406. [https://doi.org/10.1016/j.physa.\(2019\).121406](https://doi.org/10.1016/j.physa.(2019).121406).
 - 15) S. IDRISSE, L. BAHMAD, R. KHALLADI, **I. EL HOUSNI**, N. EL MEKKAOU, S. MTOUGUI, H. LABRIM and S. ZITI, Phase diagrams, electronic and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NbRhCrAl , accepted in Chinese Journal of Physics, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.05.036>.
 - 16) El Mekkaoui, N., Idrissi, S., Mtougui, S. **I. El Housni**, R. Khalladi, H. Labrim, S. Ziti, L. Bahmad. Appl. Phys. A (2019) 125: 582. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-28806>.
 - 17) N. EL Mekkaoui, S. Idrissi, S. Mtougui, **I. EL Housni**, R. Khalladi, S. Ziti, H. Labrim and L. Bahmad (2019) Chinese Phys. B 28 097503.
 - 18) Mtougui, S., El Mekkaoui, N., Ziti, S., S. Idrissi, H. Labrim, **I. El Housni**, R. Khalladi, L. Bahmad. Appl. Phys. A (2019) 125: 491. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2781-8>.
 - 19) S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, **I. EL Housni**, R. Khalladi, S. Mtougui, N. El Mekkaoui, Volume 820, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153373>.

Introduction Générale

Introduction Générale

L'histoire du magnétisme est contemporaine de l'histoire de la science. La capacité de l'aimant à attirer des objets ferreux par télécommande, agissant à distance, a captivé d'innombrables esprits curieux pendant deux millénaires. Pour démontrer un champ de force qui peut être manipulé à volonté, vous n'avez besoin que de deux morceaux d'aimant permanent ou d'un morceau d'aimant permanent et d'un morceau d'aimant temporaire tel que du fer. Les aimants permanents faibles sont assez répandus dans la nature sous la forme de pierres de forme (roches riches en magnétite, l'oxyde de fer Fe_3O_4) qui ont été magnétisées par d'énormes courants électriques lors de coups de foudre. Une découverte propice, attribuée à Zheng Gongliang en 1064, était que le fer pouvait acquérir une aimantation thermo-intermittente lorsqu'il était éteint par la chaleur rouge. Les aiguilles en acier ainsi magnétisées dans le champ terrestre ont été les premiers aimants permanents artificiels. Ils se sont alignés sur le terrain lorsqu'ils sont flottés ou convenablement suspendus. Un petit pas a conduit à l'invention de la boussole de navigation, qui a été décrite par Shen Kua vers 1088. Réinventée en Europe un siècle plus tard, la boussole a permis les grands voyages de découverte, y compris la découverte européenne de l'Amérique par Christophe Colomb en 1492 et la découverte chinoise antérieure de l'Afrique par l'amiral eunuque Cheng Ho en 1433.

Aux XVII^e et XVIII^e siècles, la recherche magnétique était principalement du domaine de l'armée, en particulier de la marine britannique. Une avancée civile importante, promue par le polymathe suisse Daniel Bernoulli, fut l'invention en 1743 de l'aimant en fer à cheval. Cela allait devenir l'archétype le plus durable du magnétisme. Le fer à cheval est une solution ingénieuse au problème de la réalisation d'un aimant raisonnablement compact qui ne se détruira pas dans son propre champ de démagnétisation. Il est resté l'icône du magnétisme jusqu'à nos jours.

Les ressemblances évidentes entre le magnétisme et l'électricité, où des charges similaires ou différentes se repoussent ou s'attirent, ont conduit à la recherche d'un lien plus profond entre les deux cousins. En 1820, Hans-Christian Oersted a découvert par accident le véritable lien entre l'électricité et le magnétisme. Il a démontré qu'un fil porteur de courant produisait un champ circonférentiel capable de dévier une aiguille de boussole. En quelques semaines, André-Marie Ampère et Dominique-François Arago ont enroulé le fil dans une bobine et ont montré que la

bobine conductrice de courant était équivalente à un aimant. La révolution électromagnétique est lancée. La remarquable séquence d'événements qui s'en est suivie a changé le monde à jamais. L'intuition de Michael Faraday selon laquelle les forces électriques et magnétiques pourraient être conçues en termes de champs omniprésents était critique. Il découvre l'induction électromagnétique (1821) et démontre le principe du moteur électrique avec un aimant en acier, un fil porteur de courant et une coupelle de mercure. La découverte d'un lien entre le magnétisme et la lumière suivie de l'effet magnéto-optique Faraday (1845). La découverte des méthodes de résonance magnétique dans les années 1940 et 1950 et l'introduction de puissantes techniques de spectroscopie et de diffraction ont conduit à de nouvelles connaissances sur la structure magnétique et électronique des solides. La technologie de génération et de manipulation des micro-ondes avait été développée en Grande-Bretagne pour la Seconde Guerre mondiale.

Les dernières décennies ont vu une immense expansion des applications magnétiques. La science développée au cours d'un siècle était mûre pour l'exploitation dans le monde industrialisé. Les progrès du magnétisme permanent, de l'enregistrement magnétique et des matériaux à haute fréquence sous-tendent une grande partie des progrès réalisés avec les ordinateurs, les équipements de télécommunications et les biens de consommation qui profitent à la plupart des gens sur Terre. Les aimants permanents sont revenus pour remplacer les électroaimants dans un milliard de petits moteurs fabriqués chaque année. L'enregistrement magnétique soutient la révolution de l'information et Internet. Il y a eu des progrès fondamentaux dans les sciences de la Terre, l'imagerie médicale et la théorie des transitions de phase qui peuvent être mises à la porte du magnétisme. Le troisième millénaire nous voit au seuil du septième âge, celui de l'électronique de spin. L'électronique conventionnelle a ignoré le spin sur l'électron. Nous commençons tout juste à apprendre à manipuler les courants de spin et à en faire bon usage [1].

Le magnétisme représente toujours un large champ de recherche actuel en physique, science des matériaux et ingénierie. La recherche en magnétisme est motivée par le grand impact qu'elle a sur de nombreux aspects de la vie quotidienne. D'une part, de nombreux problèmes fondamentaux sont encore des domaines de recherches très actives et d'autre part, le magnétisme est étroitement lié à la science des matériaux. D'énormes efforts sont consacrés à la conception de nouveaux matériaux modèles et à l'amélioration des matériaux existants par une compréhension plus approfondie des origines fondamentales de leurs propriétés, en gardant

toujours à l'esprit un éventuel retour sur leur conception. En 1959, Landau et Lifshitz, dans leurs manuscrits de cours théoriques, ont prédit l'existence des matériaux qui montrent un couplage entre l'aimantation et le champ électrique. Une année plus tard, Astrov et al [2] ont observé expérimentalement ce type de couplage, qu'on appelle maintenant l'effet magnétoélectrique. Suite à cette découverte, plusieurs travaux de recherche ont mis en évidence plusieurs systèmes avec différentes symétries présentant cet effet. En particulier, ils ont découvert des systèmes qui présentent une coexistence spontanée d'un ordre magnétique et d'un ordre électrique en absence de tout champ électrique ou magnétique externe. Ces matériaux sont maintenant appelés « les matériaux multiferroïques ». Le terme « multiferroïque », proposé la première fois par H. Schmid en 1994, est spécifiquement utilisé pour définir une nouvelle classe des matériaux qui unit tout composé ayant simultanément, dans une même phase, au moins deux ordres ferroïques. Quant au terme « ferroïque » [3], introduit formellement par Aizu en 1970, il est utilisé pour caractériser tout type de matériau possédant une phase définie par la présence d'une aimantation rémanente, d'une déformation mécanique ou d'une polarisation électrique qui correspondent respectivement aux trois propriétés suivantes : ferromagnétique, ferroélastique et ferroélectrique [4]. Les matériaux multiferroïques magnéto-électriques sont particulièrement importants d'un point de vue technologique et fondamental. Du point de vue technologique, on peut imaginer contrôler le renversement d'une aimantation par un champ électrique, ou inversement, le renversement d'une polarisation ferroélectrique par un champ magnétique. Le domaine de la spintronique pourrait particulièrement bénéficier de ces possibilités de contrôle mutuel des propriétés si l'on peut manipuler le transport dépendant du spin *via* la ferroélectricité. On peut ainsi par exemple imaginer des mémoires magnétiques (MRAM) à écriture électrique ou encore de nouveaux types de mémoires à 4 états au lieu de 2. D'un point de vue fondamental, ces matériaux sont très intéressants car le couplage entre paramètres d'ordres est encore mal compris, ainsi que les propriétés électriques et magnétiques et leur condition de coexistence.

Dans le cadre de ce travail, nous sommes intéressés à étudier les propriétés magnétique des matériaux multiferroïques suivants : $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, LaNiMnO_6 , et KBiFe_2O_5 . Cette thèse se constitue en trois parties, réparties en plusieurs chapitres. La première partie présente les concepts fondamentaux à avoir pour une meilleure compréhension des notions abordées et des phénomènes traités dans ce travail. La deuxième partie se focalise essentiellement sur les approches d'analyse théorique de modélisation et de simulation des systèmes étudiés. La dernière partie est consacrée à la présentation des résultats de nos travaux

de recherche et les discussions qui s'y accompagnent. Ce manuscrit est structuré de la façon suivante :

Le premier chapitre est dédié aux rappels de quelques notions de base sur le magnétisme et la classification magnétiques des matériaux. Ainsi que les différents types des interactions d'échange magnétique et les températures de transition. En deuxième lieu, nous mettons l'accent sur les propriétés hystérétiques des matériaux et les paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis. Enfin, nous présentons les propriétés générales des matériaux multiferroïques et les leurs applications technologiques.

Le chapitre II introduit le cadre théorique des techniques de modélisation et de simulation numériques que nous utilisons pour effectuer les calculs qui ont fourni les résultats présentés dans cette thèse. Nous passons en revue sur quelques modèles théoriques de spin, ensuite nous expliquons l'algorithme de Metropolis et la technique de simulation Monte Carlo que nous utilisons pour simuler les matériaux étudiés.

Les chapitres III, VI et V exposent les résultats de l'étude Monte Carlo pour les matériaux multiferroïques étudié. Nous appliquons les simulations de Monte Carlo effectuées avec l'algorithme de Metropolis pour simuler et discuter des propriétés magnétiques des composés $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, LaNiMnO_6 et KBiFe_2O_5 . Nous élaborons et discutons les diagrammes de phase de l'état fondamental de ces matériaux ainsi que les aimantations et des susceptibilités magnétiques. De plus, on traite on détails le comportement thermique des propriétés magnétiques et l'effet de la variation des interactions de couplage d'échange, du champ cristallin et du champ magnétique externe. Finalement, nous concluons par une analyse des cycles d'hystérésis des composés étudiés.

**Chapitre I: Notions et concepts
fondamentaux**

I.1 Introduction

Le nom de magnétisme, selon l'histoire la plus populaire, remonte à 600 ans avant Jésus-Christ lorsqu'un berger, appelé Magnes, découvrit des aimants. Le berger vivait dans une région nommée Magnesia près du mont Ida (littéralement la montagne de la déesse) en Grèce. En 1600, William Gilbert, un scientifique anglais, affirmait que la Terre était un aimant par le biais de ses observations antérieures concernant les pôles magnétiques. Faraday en 1830 [5] a formulé le principe d'induction qui a finalement donné lieu à une nouvelle discipline scientifique, à savoir l'électromagnétisme. Les premiers électro-aimants ont été construits par Sturgeon dont le travail a également démarré une nouvelle recherche d'amélioration des aimants [6]. Le spin des électrons est généralement lié aux propriétés magnétiques alors que la charge électrique de l'électron est liée aux effets électriques du matériau. Néanmoins, il existe des cas où ces degrés de liberté sont fortement couplés. En 1959, Landau et Lifshitz, dans leurs manuscrits de cours théoriques, ont prédit l'existence des matériaux qui montrent un couplage entre l'aimantation et le champ électrique. Une année plus tard, Astrov et al [2] ont observé expérimentalement ce couplage, qu'on appelle maintenant l'effet magnétoélectrique. Après cette découverte, plusieurs travaux de recherche théoriques et expérimentaux ont étudié plusieurs systèmes avec présentant cet effet. Ils ont découvert particulièrement, des systèmes qui présentent une coexistence spontanée d'une aimantation magnétique et d'une polarisation électrique en absence de tout champ électrique ou magnétique externe. Ces matériaux sont maintenant appelés : les matériaux multiferroïques. Ce terme a été proposé la première fois en 1994, par H. Schmid, pour définir une nouvelle classe des matériaux qui unit tout composé ayant simultanément au moins deux ordres ferroïques. Le terme ferroïque [3], a été introduit formellement en 1970, par Aizu, pour caractériser tout type de matériau possédant une phase définie par la présence d'une aimantation rémanente, d'une déformation mécanique ou d'une polarisation électrique qui représentent respectivement les trois propriétés suivantes : ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique [4]. Ce chapitre est dédié aux rappels de quelques notions de base sur les matériaux multiferroïques et les propriétés magnétiques et hystériques des matériaux.

I.2 Généralités sur les propriétés magnétiques

I.2.1 Origine du magnétisme du matériau

Dans les matériaux magnétiques, les propriétés magnétiques sont causées par les moments magnétiques des atomes. Pour comprendre l'origine du magnétisme atomique, nous devons étudier le moment magnétique provenant d'électrons non appariés occupant les orbitales localisées des couches incomplètes. Ce moment magnétique est déterminé par le moment orbital [7,8]. Chaque électron d'un atome est caractérisé par un moment orbital associé à son mouvement orbital et par un moment intrinsèque ou de spin. Il existe donc deux sources de moment magnétique atomique :

- La première est le mouvement de l'électron dans son orbite autour du noyau :

$$M_{\text{orbit}} = IS = \left(-\frac{e\omega}{2\pi} \right) (\pi r^2) = -\frac{e\omega r^2}{2} = -\frac{evr}{2} \quad (\text{I.1})$$

r: est le rayon orbital

V: est la vitesse de l'électron

La deuxième est le mouvement d'électron autour de son axe : Le spin de l'électron entraîne à la fois un moment angulaire et un moment magnétique intrinsèque. La théorie et les expériences montrent que le moment de rotation est donné par l'équation II.2 ; Cette quantité est appelée magnéton de Bohr.

$$M_{\text{spin}} = \frac{eh}{4\pi m} \quad (\text{I.2})$$

m : est la masse d'un électron.

h: est la constante de Planck.

La combinaison des moments orbitaux et des spins pour chaque électron définit les propriétés magnétiques du matériau. Le moment magnétique se représente par un vecteur, perpendiculaire au plan orbital et parallèle à l'axe de rotation de l'électron. Ainsi, le moment magnétique total d'un atome est la somme vectorielle de tous ses moments. Dans la section suivante, nous présentons des différents types de matériaux magnétiques.

I.2.2 Classification des matériaux magnétiques

Un atome est magnétique s'il a un moment magnétique permanent, produit par le spin et le moment orbital de ses électrons, représenté par un vecteur de module constant. Tous les matériaux sont constitués d'un ensemble d'atome qui peuvent être soit magnétique soit non magnétique. Dans le cas des atomes magnétique la direction et le module des moments magnétiques sont fortement liées à l'environnement du chaque atome (la nature et la distance entre les atomes voisins, température et champ magnétique externe appliqué). Ces moments magnétiques peuvent s'aligner en appliquant un champ magnétique qui produit une aimantation M proportionnelle au champ d'induction H .

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{I.3})$$

Où χ est le coefficient de proportionnalité appelé susceptibilité magnétique. Dans le cas des matériaux anisotropes, on peut écrire l'aimantation sous la forme :

$$\vec{M} = \sum_j \chi_{ij} \vec{H}_j \quad (\text{I.4})$$

Les matériaux sont classés en fonction de leur comportement dans un champ magnétique externe. Certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres et ce fait peut s'expliquer par la nature des interactions entre les moments magnétiques atomiques qui s'établissent au sein de la structure. Selon leur comportement magnétique, les matériaux sont classés en deux catégories :

- Matériaux magnétiques non ordonnés tels que les matériaux diamagnétique, paramagnétique et superparamagnétiques [9-11].
- Matériaux magnétiques ordonnés tels que les matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques [9-11].

I.2.2.1 Diamagnétisme

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité négative ($\chi < 0$), de faible amplitude (figure I.1). L'intensité de l'aimantation induite est dans la direction opposée du champ magnétique appliqué et il est perdu immédiatement après la disparition du champ

magnétique externe, comme le montre la figure I.2. Même avec un champ magnétique externe fort, le diamagnétisme est une forme faible de magnétisme. Les lignes de champ H ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. Le diamagnétisme est le plus commun pour les atomes avec des orbitales totalement remplies. Les gaz rares, certains métaux, et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques. Leurs susceptibilités relatives, de l'ordre de -10^{-5} à -10^{-6} [12,13].

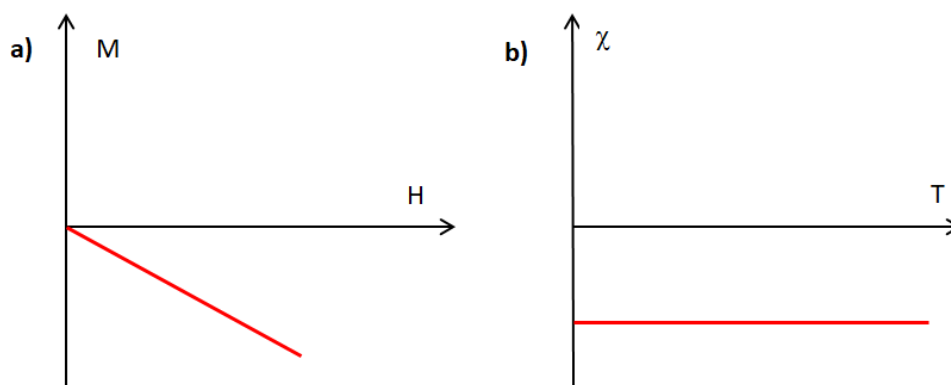


Figure I.1: a) la magnétisation en fonction du champ magnétique externe, b) la susceptibilité en fonction de la température.

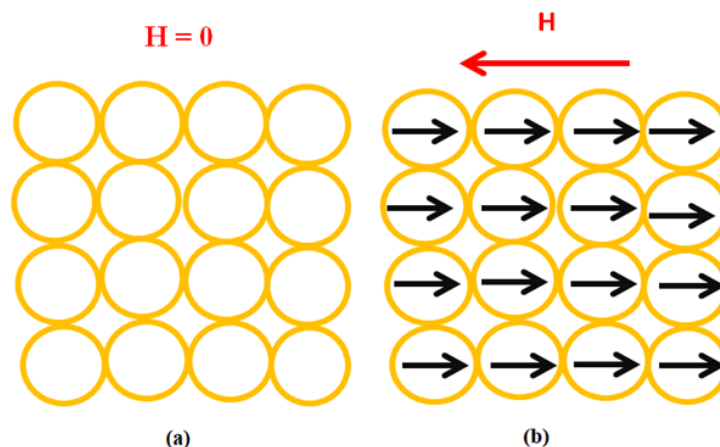


Figure I.2: Un matériau diamagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe, les atomes ou les molécules ne possèdent pas de moments magnétiques. (b) en présence du champ magnétique externe, le champ extérieur induit des moments dans la direction opposée.

I.2.2.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent des atomes avec un moment magnétique permanent dû à des orbitales électroniques incomplètes. A température

ambiante, l'agitation thermique est supérieure à l'interaction d'échange, ce qui entraîne un état désordonné des moments magnétiques atomiques. En l'absence du champ magnétique externe, les moments sont orientés de manière aléatoire [14]. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation résultante soit nulle. L'interaction entre les moments est minimale dans les matériaux paramagnétiques par rapport à d'autres matériaux magnétiques. Si un champ magnétique externe est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ, comme le montre la figure I.3. Cependant, la polarisation qui en résulte est très faible, car l'effet de l'agitation thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques reste prédominant. Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive et faible et sa valeur varie entre 10^{-6} et 10^{-3} à température ambiante. Curie a constaté que la susceptibilité magnétique (χ) des matériaux paramagnétiques varie en raison inverse de la température absolue (T) : $\chi = \frac{C}{T}$, où C est la constante de Curie (Figure I.3). La loi de Curie est un cas spécifique d'une loi plus générale, appelée la loi de CurieWeiss: $\chi = \frac{C}{(T-\theta)}$ où θ est une constante, elle prend en compte l'effet de l'interaction dipôle-dipôle et peut être positif ou négatif, selon la substance. Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques sont des matériaux paramagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie.

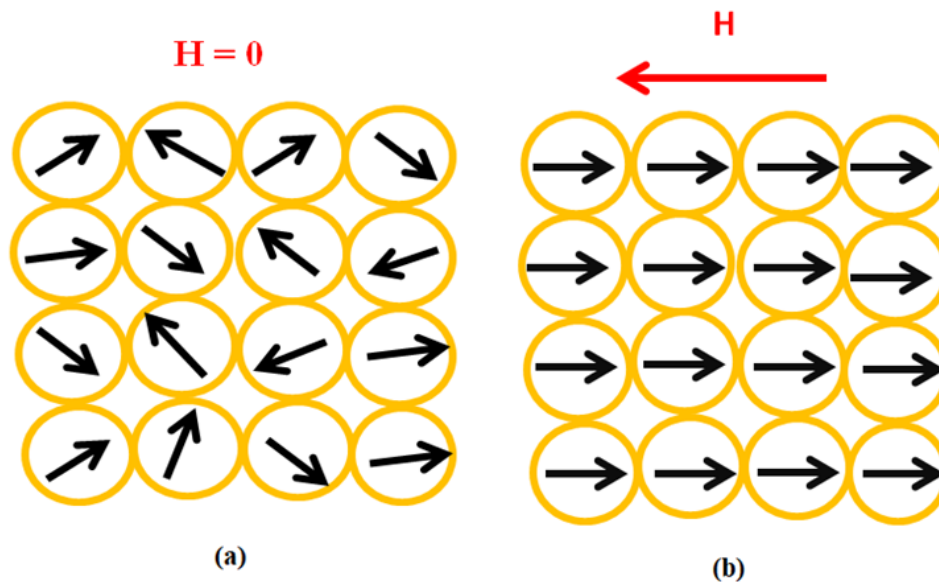


Figure I.3: Matériau paramagnétique : (a) en l'absence du champ magnétique externe (b) en présence du champ magnétique externe.

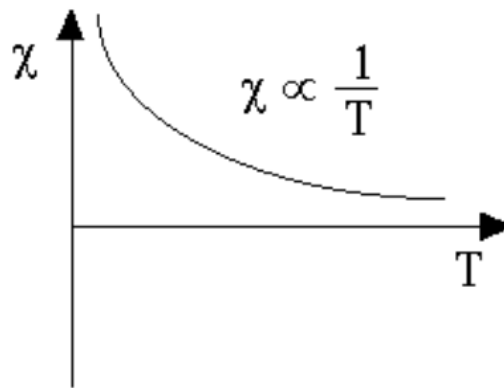


Figure I.4: la susceptibilité en fonction de la température dans un matériau paramagnétique.

I.2.2.3 Superparamagnétisme :

Le superparamagnétisme est un comportement magnétique qui peut apparaître dans les particules nano-ferromagnétiques ou nano-ferrimagnétiques et se compose de domaines magnétiques uniques. L'aimantation de ces nanomatériaux peut se renverser spontanément sous l'influence de la température. Les matériaux superparamagnétiques présentent un comportement paramagnétique en dessous de leur température critique où les agitations thermiques ne sont pas assez fortes. Les forces d'interaction entre les atomes individuels dominent les agitations thermiques. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation de Néel. Si le temps de mesure de l'aimantation du matériau est beaucoup plus grand que le temps de relaxation de Néel, en l'absence de champ magnétique extérieur, l'aimantation mesurée est nulle [15,16]. On dit qu'il est dans un état superparamagnétique. Dans cet état, l'application d'un champ magnétique extérieur peut aimanter le nanomatériau, comme dans le cas d'un matériau paramagnétique. Cependant, la susceptibilité magnétique des matériaux superparamagnétiques est beaucoup plus grande que celle des matériaux paramagnétiques.

I.2.2.4 Ferromagnétisme

Contrairement aux matériaux diamagnétiques et paramagnétiques, les matériaux ferromagnétiques peuvent constituer de grands aimants permanents, même en l'absence d'un champ magnétique externe [17]. La relation entre l'aimantation et le champ magnétique est non linéaire et la susceptibilité dépend du champ appliqué. Tout comme les matériaux paramagnétiques, l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques atteint la saturation

dans des champs magnétiques élevés. Ainsi, l'aimantation maximale possible pour ces matériaux est l'aimantation à saturation.

Dans un matériau ferromagnétique coexistent trois types d'interactions : les interactions d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'impossibilité de satisfaire à la fois les exigences associées à toutes les interactions conduit à la création d'une structure en domaines des moments magnétiques. le physicien français Pierre-Ernest Weiss a suggéré que dans le cas des systèmes de grande taille: la matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels les moments magnétiques sont orientés dans la même direction, l'aimantation y est donc uniforme. La région séparant les domaines magnétiques est appelée paroi de domaine, dans laquelle l'aimantation change progressivement de direction, comme le montre la figure I.5. Chaque région a un vecteur d'aimantation en raison de l'alignement de tous les atomes du matériau ferromagnétique dans cette région. En l'absence d'un champ magnétique externe H , en général, l'aimantation magnétique totale est négligeable parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent. En présence du champ magnétique extérieur, l'aimantation de chaque domaine prend le sens du champ externe.

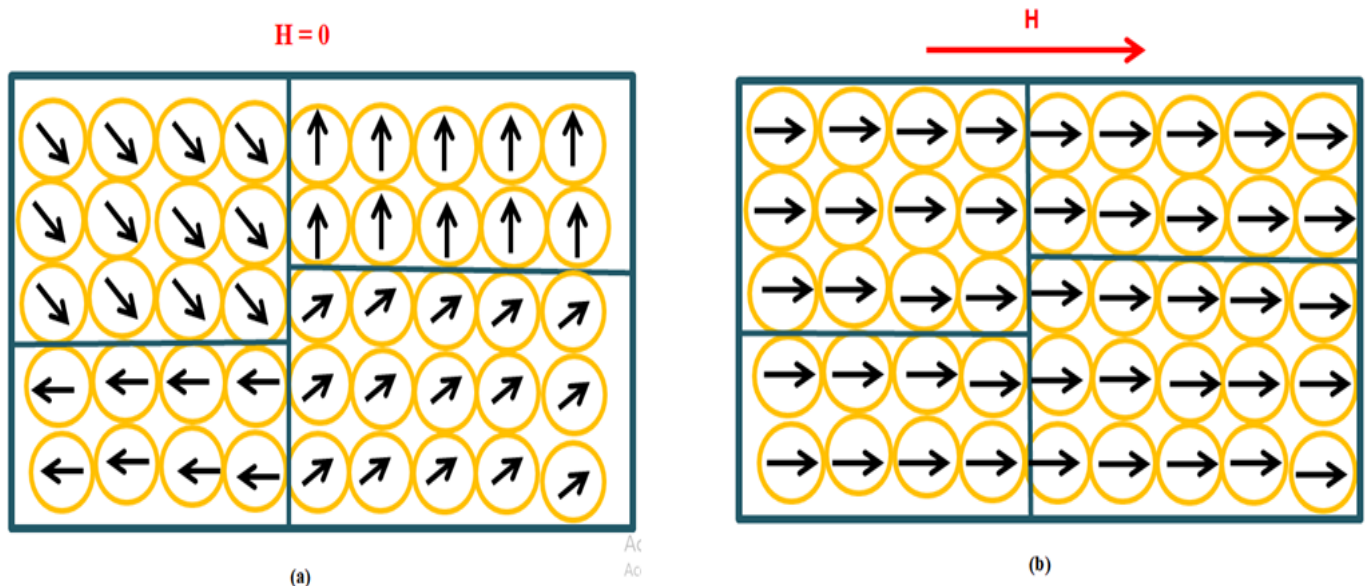


Figure I.5: Domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique : (a) en l'absence de champ magnétique externe (b) en présence de champ magnétique externe.

L'augmentation de la température dans les matériaux ferromagnétiques diminue l'aimantation de saturation. L'élévation de la température augmente les vibrations du réseau

qui entraînent une perturbation de l'alignement des spins. Le comportement ferromagnétique disparaît à une température critique, appelée température de Curie (T_c) (Figure I.6). Au-delà de cette température, le cristal se comporte comme paramagnétique [18-21]. La susceptibilité magnétique χ pour les matériaux ferromagnétiques, est très élevée de l'ordre 10^5 ampères par mètre et varie avec H . La susceptibilité est donnée par la loi de Curie Weiss :

$$\chi = \frac{C}{(T-T_c)} \quad (\text{I.5})$$

T_c est la température critique appelée température de Curie.

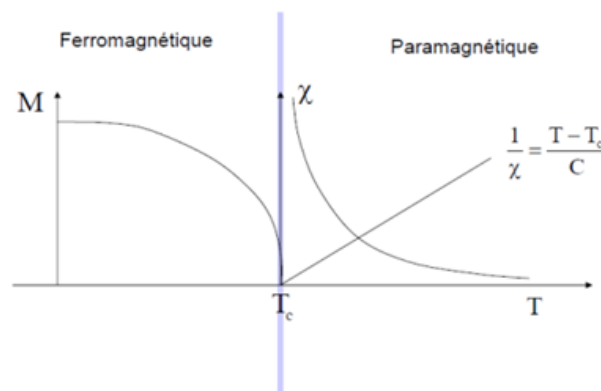


Figure I.6: l'aimantation et la susceptibilité en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique.

I.2.2.5 Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, le couplage du moment magnétique pour chaque atome individuel ne s'aligne pas dans la même direction comme pour les matériaux ferromagnétiques. Ces matériaux sont constitués des moments magnétiques fortement liés et couplés antiparallèlement (Figure I.7) en raison du couplage d'échange négatif. Par conséquent, lorsque les moments magnétiques sont égaux, ils s'annulent donc le moment magnétique résultant est nul [8,12]. Dans les matériaux antiferromagnétiques, la susceptibilité est la conséquence d'une lutte entre l'énergie d'interaction d'échange entre les atomes voisins et l'énergie provenant de l'agitation thermique. Elle est faible et positive, et elle varie selon la formule donnée par la loi de Néel :

$$\chi_m = \frac{C}{(T-T_N)} \quad (I.6)$$

Où C est la constante de Curie et T_N représente la température de Néel.

Les moments magnétiques qui se compensent parfaitement sans agitation thermique, se désordonnent avec la température de façon à créer un moment magnétique qui va croître jusqu'à une température de Néel. Au-dessus de la température de Néel l'agitation thermique est trop importante et les moments magnétiques si désordonnés que la susceptibilité diminue (Figure I.8) Au-delà de T_N , le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques [18-20]

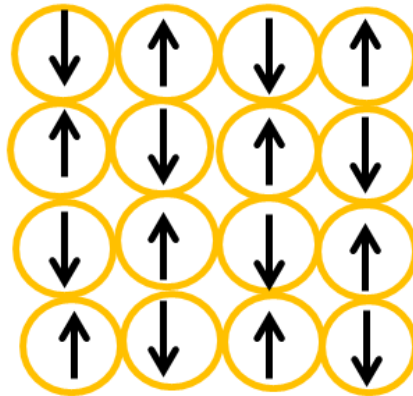


Figure I.7: Couplage antiparallèle des moments magnétique dans un matériau antiferromagnétique.

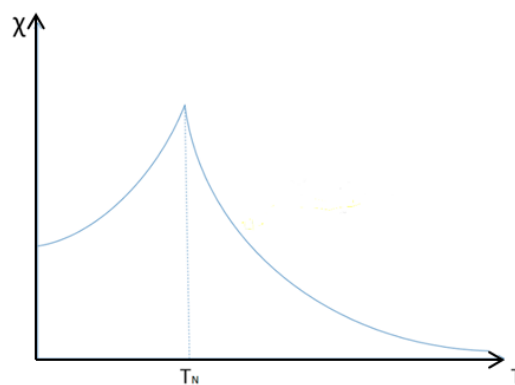


Figure I.8: la susceptibilité en fonction de la température dans un matériau antiferromagnétique.

I.2.2.6 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes appelés ferrites. Les matériaux ferrimagnétiques présentent un comportement magnétique tout comme les matériaux ferromagnétiques [22]. Dans ces matériaux, les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente (Figure I.9). Ils possèdent une aimantation importante à température ambiante. Il se distingue des matériaux ferromagnétiques, pour lesquels l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques. Par effet de la température, l'aimantation diminue progressivement jusqu'à s'annuler à la température de Curie T_c . Au-dessus de la température T_c le comportement magnétique du matériau devient paramagnétique.

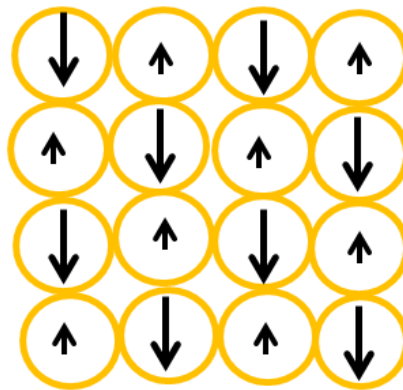


Figure I.9: Distribution des moments magnétiques dans un matériau ferrimagnétique.

Les matériaux ferrimagnétiques ont un comportement identique aux matériaux ferromagnétiques. Par conséquent, tous les principes de base abordés pour les ferromagnétiques comme l'interaction d'échange, température critique, l'anisotropie magnétique, et les domaines magnétiques, s'appliquent qualitativement aussi aux matériaux ferrimagnétiques. L'aimantation à saturation est plus faible dans les matériaux ferrimagnétiques par rapport aux ferromagnétiques.

I.2.3 Interaction d'échange magnétique :

L'interaction d'échange est un effet en mécanique quantique entre des particules identiques. En général, ce mécanisme d'échange peut définir les propriétés magnétiques d'un matériau. Les interactions d'échange peuvent être de deux types :

-interaction direct entre spins appartenant à des orbitales d'atomes voisins, et qui se recouvrent.

-interaction indirect entre deux spins, à travers un atome intermédiaire non magnétique, ou par l'intermédiaire d'un gaz d'électron.

I.2.3.1 Interaction d'échange direct

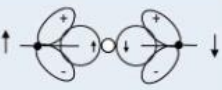
L'interaction d'échange direct a lieu entre les moments des spins des atomes de plus proches voisins, suffisamment proches pour que leurs fonctions d'onde se chevauchent. Cette interaction est très forte mais a une courte portée et diminue rapidement avec la distance.

I.2.3.2 Interaction d'échange indirect

Les principales interactions d'échange indirect sont l'interaction super-échange, l'interaction double échange et l'interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida).

i. Interaction de super-échange

L'interaction super-échange est une interaction indirecte. Il se produit entre les moments d'ions trop éloignés par l'intermédiaire des ions non magnétiques, comme par exemple le cas des oxydes de métaux de transition et des composés de structure pérovskite. Dans ce type d'interaction d'échange, l'interaction dépend fortement des configurations des orbitales, ce qui donne lieu souvent à un couplage antiferromagnétique suivant les règles de Goodenough Kanamori-Anderson [23-25]. Pour d'obtenir un ordre magnétique il faut que les orbitales cationiques et anioniques soient alignées, avec un angle de la liaison métal-oxygène-métal se fixé à 180° . La Figure I.10 représente un schéma des différentes configurations cation-anion-cation à un angle de 180° . Dans le cas où les deux cations ont une orbitale eg à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion, le couplage est antiferromagnétisme fort (par les règles de Hund). Le cas où les deux orbitales eg sont vides donne un couplage antiferromagnétisme faible. Dans le cas où les orbitales des deux cations sont suffisamment remplies, chaque spin de l'orbitale px va interagir avec l'électron de l'orbitale du cation adjacent. Ainsi, les spins de deux atomes des métaux de transition auront une configuration antiparallèle ce qui conduit à un couplage antiferromagnétique fort. Par contre, si le recouvrement d'orbitales est très faible ou nul, les deux cations auront des spins parallèle ce qui conduit à un couplage ferromagnétique.

Cas	Configuration Orbitale	Couplage par Super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g à demi-remplie pointant dans la direction de l'anion.
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion.

Anion	Description
	Orbitale $p\sigma$

Figure I.10: Ordre magnétique en fonction du type d'orbitale des cations avoisinants. L'angle entre deux cations est fixe à 180° [46].

ii. Interaction de double-échange

L'interaction de double échange est une interaction ferromagnétique qui correspond à l'interaction entre les cations d'une même espèce et de valences différentes, avec échange d'un électron de couche 3d via un atome non magnétique, par exemple entre Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion d'oxygène O^{2-} (Figure.I.11). En 1951, C. Zener a étudié les manganites à structure pérovskite et il a introduit le modèle de l'interaction double échange [26,27] pour expliquer les propriétés de transport et de magnétisme, dont la résistance et la polarisation en spin. Ce modèle utilise les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents (Mn^{4+} et Mn^{3+}). Ces cations sont séparés par une distance trop grande donc l'échange direct est nul.

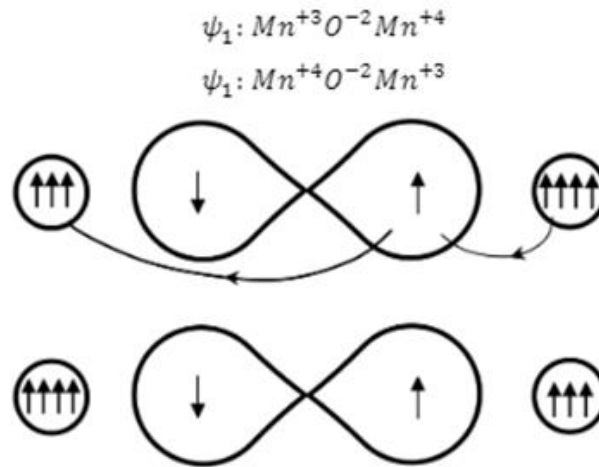


Figure I.11: Double échange : cas de deux ions Mn^{4+} et Mn^{3+} séparés par un ion oxygène. Au même moment où un électron de l'ion Mn^{4+} saute vers l'oxygène, celui-ci cède un électron vers l'autre ion Mn. Ceci n'est possible que si les deux ions de Mn ont leurs spins parallèles [46].

iii. Interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yoshida)

L'interaction d'échange RKKY a été initialement proposée par Ruderman et Kittel de l'Université de Californie, Berkeley, et plus tard développé par Kasuya et Yosida [28]. Ce mécanisme a été introduit pour expliquer le ferromagnétique dans les terres rares [29-31]. C'est une interaction d'échange indirecte, très forte, entre les moments localisés dans les orbitales 4f des terres rares, réalisée par l'intermédiaire des électrons de conduction. La théorie RKKY a ensuite été appliquée pour expliquer le couplage ferromagnétique-antiferromagnétique d'une multicouche formée de deux matériaux ferromagnétique séparés par un métal non magnétique donnant lieu à un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique entre les deux couches. Selon l'épaisseur de la couche non magnétique, l'interaction RKKY entre les deux couches magnétiques peut passer d'un couplage ferromagnétique à un couplage antiferromagnétique. Contrairement à l'interaction d'échange directe, l'interaction RKKY ne requière pas un recouvrement des fonctions d'ondes électroniques des deux moments magnétiques locaux. L'échange indirect entre les deux spins locaux utilise la médiation des électrons de conduction qu'elle est susceptible de s'opérer entre deux spins même très éloignés.

I.2.4 Température de transition

La température a une grande influence sur le comportement magnétique des matériaux. La température de transition permet de distinguer les transitions de phase des différentes classes des matériaux, notamment les phases ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique et paramagnétique. Les différents types de température de transition sont : la température de Curie, la température de Néel, la température de compensation et la température de blocage.

I.2.4.1 La température de Curie

La température de Curie T_c est la température à laquelle un matériau ferromagnétique devient paramagnétique. Au-dessous de cette température, les interactions ferromagnétiques tendent à aligner parallèlement les moments magnétiques voisins dans le matériau [32]. En augmentant la température, les spins fluctuent rapidement, à la température de Curie et l'énergie d'agitation thermique des spins domine l'énergie d'interaction magnétique. Ainsi, à une température supérieure à sa température de Curie, le matériau devient paramagnétique. Ce processus est réversible car l'ordre ferromagnétique réapparaît dans le système quand sa température redescend en dessous de la température de Curie. En d'autres termes, la température de Curie est la température qui sépare la phase ferromagnétique de la phase paramagnétique dans un matériau. La valeur de la température de Curie varie d'un matériau à l'autre.

I.2.4.2 La température de Néel

Dans un matériau antiferromagnétique, la température de transition est appelée la température de Néel T_N . Elle tient son nom du physicien français Louis Néel qui, en 1936, donna l'une des premières explications de l'antiferromagnétisme. C'est la température à laquelle le matériau présente une transition de phase vers un comportement paramagnétique. La température de Néel est similaire à la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques. Les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas une aimantation spontanée, donc la transition de phase se montre par l'apparition de pic dans le graphe de la susceptibilité. Au-dessus de cette température, la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss [34, 35]. Le matériau retrouve ses propriétés antiferromagnétiques lorsque la température est

inférieure à la température de Néel ; autrement dit, c'est la température qui distingue l'état antiferromagnétique de l'état paramagnétique.

1.2.4.3 La température de compensation

Certains matériaux ferrimagnétiques peuvent présenter, sous certaines conditions, une température de compensation T_{comp} proche de la température ambiante. Cette température T_{comp} est la température à laquelle, l'aimantation totale du système disparaît en dessous de la température de curie. Elle apparaît à cause de la nature d'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux inégaux A et B formant le matériau ferrimagnétique [36, 37].

Les moments magnétiques des deux sous-réseaux A et B s'alignent antiparallèlement et ont la même valeur absolue à la température de compensation. Ainsi, cette température peut être déterminée par le point d'intersection des valeurs absolues des aimantations des deux sous-réseaux A et B. Ce point de compensation rend le matériau prometteur pour des applications technologiques importantes, surtout dans le domaine de l'enregistrement thermomagnétique. D'autre part, des nouvelles propriétés physiques ont été détectées au point de compensation. Il a été constaté que le champ coercitif présente un pic au point de compensation, favorisant ainsi la création de petits domaines magnétiques stables [36]. L'importance technologique de ce type de température est évidente puisqu'un petit champ magnétique est suffisant pour changer le signe de l'aimantation totale du système [35].

1.2.4.4 La température de blocage

Dans les nanomatériaux, la température et le temps ont un effet très important sur les moments magnétiques des nanoparticules. La température de blocage T_B est une grandeur physique peut être obtenue à partir du pic de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Cette température est une propriété qui dépend du matériau lui-même. Au-dessus de la température de blocage, les matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques devient superparamagnétiques. Elle peut également être définie comme celle à laquelle le temps de relaxation devient égal au temps de mesure expérimentale ($\tau_0 = \tau$). [34, 38]. Dans ce cas, la température de blocage s'exprime comme :

$$T_B = \frac{KV}{K_B \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)} \quad (\text{I.6})$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, K est l'anisotropie magnétique de la nanoparticule et V son volume, τ est le temps de mesure et τ_0 est le temps d'essai d'une valeur comprise entre 10^{-9} et 10^{-10} seconde [38].

I.3 Classification de Néel

D'après la théorie du ferrimagnétisme de Louis Néel, on peut classer la variation thermique de l'aimantation totale spontanée en cinq catégories [39]. Ces catégories sont : type Q , type P , type N , type L et type M . En suit, Strečka a montré l'existence des types R , S et W [40]. Les différents types de la variation d'aimantations en fonction de la température sont montrés dans la figure (I.12).

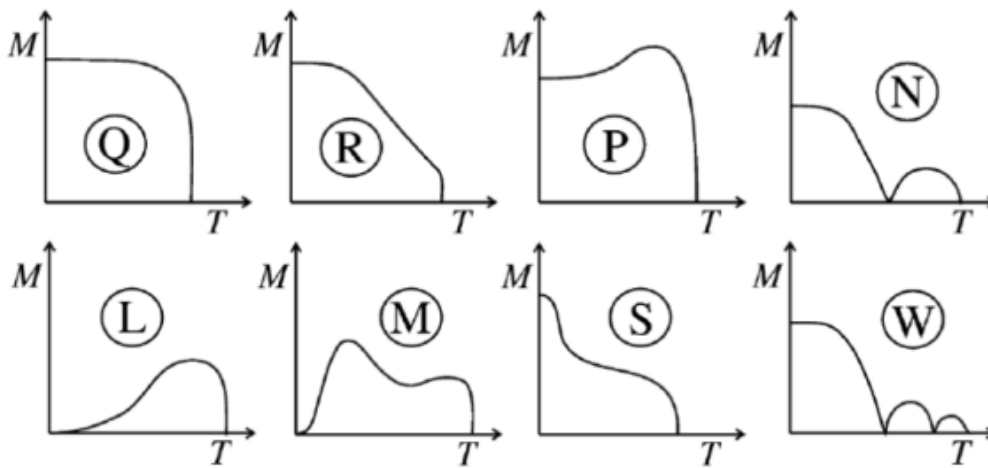


Figure I.12: Classification de Néel des différents types de la variation d'aimantation total en fonction de la température [47].

La figure (I.11) montre que, en augmentant la température, l'aimantation des types Q , R et S , diminue et la variation thermique de l'aimantation de type Q est presque similaire à celle du type R . La seule différence est la diminution rapide de l'aimantation type Q au voisinage de la température critique, alors que le type R est caractérisé d'une baisse relativement rapide dans un intervalle de températures intermédiaires avant de s'annuler brusquement à la température critique. L'aimantation de type P augmente simultanément avec l'augmentation de la température et atteint une valeur maximale. La courbe de l'aimantation type L est très similaire à celle du type P . Cependant, l'aimantation résultante type L commence du zéro. Ainsi, la dépendance de type M commence également du zéro tout en ayant deux maxima distincts et s'annule progressivement à la température critique. Alors que l'aimantation de

type N est caractérisée par un point de compensation où l'aimantation résultante disparaît. La courbe de type W a deux températures de compétition avant la température critique.

I.4 Théorie du champ cristallin

Cette théorie est proposée par Bethe en 1929 [41], basé sur l'interaction purement électrostatique (loi de Coulomb) entre le métal central et les ligands. Une interaction ionique entre atome central (charge positive) et ligand avec doublet libre (charge négative). Cette théorie a servi de modèle pour décrire la rupture de la dégénérescence (la même énergie des états orbitaux des électrons (orbitales d ou f) causée par un champ électrique statique produit par un anion voisin. Ce modèle considère les ligands comme des charges ponctuelles négatives ou des dipôles orientés avec la paire libre vers l'atome central. Les charges négatives interagissent avec les électrons des orbitales d . La répulsion entre les charges identique conduit à une déstabilisation des orbitales. La déstabilisation de l'ion central mène à la levée de dégénérescence des 5 orbitales atomiques en deux séries d'orbitales atomiques. L'importance de la déstabilisation des cinq orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, et d_z^2) et la levée de dégénérescence dépend de la forme et de la symétrie du complexe. On peut l'évaluer par la différence d'énergie entre les deux groupes d'orbitales ($d_{x^2-y^2}$, et d_z^2) et (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$). Elle est appelée énergie du champ cristallin. Il existe sept types d'interaction du champ cristallin tels que : octaédrique, pentagonal bipyramidal, carré antiprismatique, carré planaire, carré pyramidal, tétraédrique et trigonal bipyramidal. On discutera le cas du champ cristallin octaédrique dans le paragraphe suivant.

Le cas du champ cristallin octaédrique

Le champ cristallin octaédrique est le type de complexe le plus courant. En cela, six ligands forment un octaèdre autour de l'ion métallique. Lorsque les orbitales d sont dans un champ de symétrie octaédrique. On observe une levée partielle de dégénérescence, les orbitales d divisées en deux ensembles avec une différence d'énergie Δ_0 . Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} seront stabilisés (avec une énergie plus faible) et les orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ seront déstabilisées (avec une énergie plus élevée). La stabilisation des orbitales atomiques d dépendent de leurs formes et orientation.

Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 ont leurs lobes orientés vers les charges négatives (les ligands) et comme ils présentent une densité électronique importante, leur niveau énergétique monte. Par

contre, dans les cas des orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , leurs lobes sont orientés vers les directions diagonales (entre les ligands). Dans ce cas : les orbitales t_{2g} (les trois orbitales de basse énergie) abaissent leur énergie, elles sont donc plus stables et cette stabilisation correspond à $-2\Delta_o/5$ par électron. Par contre, l'énergie des orbitales e_g (les deux orbitales de plus haute d'énergie) monte et la déstabilisation va correspondre à $+3\Delta_o/5$ par électron (voire la figure I.13).

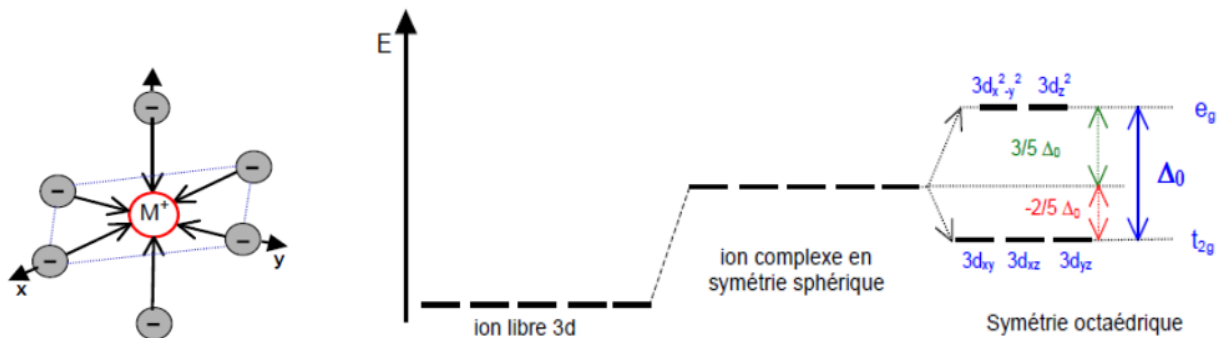


Figure I.13: Effet de champ cristallin octaédrique sur le niveau d'énergie des orbitales d [48].

I.5 Les propriétés hystérétiques des matériaux

I.5.1 Les domaines magnétiques

Pour analyser le comportement d'un bon nombre de matériaux magnétiques, il est souvent utile et parfois indispensable de tenir compte de l'existence des domaines magnétiques. Les matériaux magnétiques possèdent des régions uniformément aimantées, qui présentent des moments magnétiques ordonnés au sein des domaines magnétiques (ou domaines de Weiss), et des moments magnétiques désordonnés dans différents domaines [42- 43].

On appelle domaine magnétique chaque région d'un seul tenant dans laquelle tous les moments magnétiques des atomes sont alignés parallèlement les uns aux autres dans la même direction, et produisent une aimantation nette. Les aimantations des différents domaines ont des directions différentes. Les domaines de Weiss affectent des formes très variables et leur plus grande extension peuvent mesurer jusqu'à 1 mm ou plus dans des échantillons filiformes.

Les matériaux non magnétiques se composent de domaines ordonnés avec une aimantation totale nulle. Les interfaces entre ces domaines sont appelées parois des domaines magnétiques. À l'intérieur de cette paroi l'aimantation tourne progressivement de la direction de l'aimantation d'un domaine à celle de l'aimantation du domaine voisin. L'énergie d'une paroi de domaine est la différence entre les moments magnétiques avant et après la création de la paroi de domaine. Cette valeur est généralement exprimée en énergie par unité de surface de la paroi [40, 42].

I.5.2 Cycles d'hystérésis

Dans les matériaux magnétiques, les courbes d'aimantation en fonction de champ magnétique extérieur sont non linéaires à cause du changement dans la structure de domaine magnétique. Ces matériaux présentent au-dessous de leur température critique, un cycle d'hystérésis dans lequel l'aimantation et le champ magnétique appliqué ont des comportements différents [43, 45]. La figure (I.14) montre que l'aimantation augmente avec le champ magnétique extérieur et ne revient pas à zéro après l'annulation du champ, en partant de l'aimantation à saturation, nous distinguons six points différents. Au point (1), tous les domaines magnétiques sont alignés dans le même sens que le champ magnétique appliqué. Du point (1) au point (2), le champ magnétique se réduit à zéro et le matériau garde une certaine aimantation dite rémanente. L'aimantation rémanente est due au fait que le déplacement des domaines magnétiques ne suit pas un comportement réversible. Quand le champ magnétique extérieur appliqué est dans la direction inverse au premier champ, l'aimantation décroît jusqu'au point de coercivité (3), où elle s'annule. En augmentant la valeur du champ magnétique appliqué dans le sens négatif, l'aimantation atteint à nouveau la saturation dans le sens inverse, au point (4). Du point (4) au point (5), le champ magnétique extérieur s'annule et le matériau demeure aimanté. En augmentant le champ magnétique appliqué dans le sens positif, la courbe passe par le point de coercivité (6) où l'aimantation est nulle, pour enfin reteindre le point de saturation initial (1). Ainsi donc, on obtient un cycle fermé (cycle d'hystérésis).

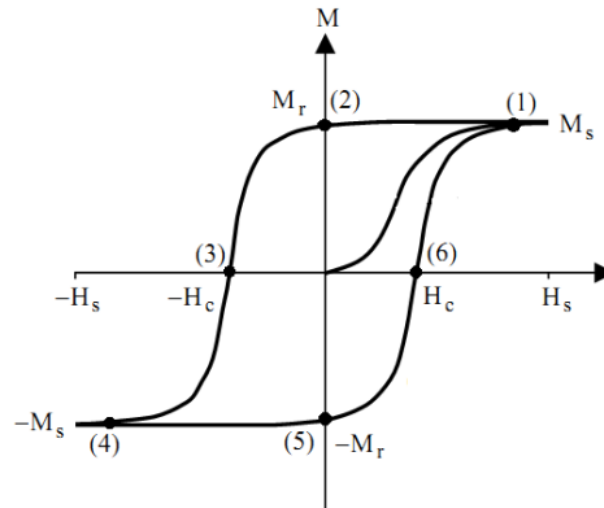


Figure I.14: Un cycle d'hystérésis traduisant le retournement des parois séparant les

I.5.3 Paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est un moyen très important pour caractériser le comportement magnétique des matériaux. Il nous donne des informations sur l'aimantation à saturation (M_s) qui est une propriété magnétique intrinsèque des matériaux. Il nous fournit également des propriétés extrinsèques importantes comme l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c). Ces deux propriétés dépendent de plusieurs paramètres extérieurs tels que la variation de l'intensité du champ magnétique appliqué, les propriétés thermiques et structurales du matériau (figure I.15). Les quatre paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis sont :

- L'aimantation à saturation :

L'aimantation à saturation (M_s) est la valeur maximale de l'aimantation d'un matériau, où tous les moments magnétiques sont parallèles au champ magnétique extérieur appliqué [45].

- L'aimantation rémanente

L'aimantation rémanente (M_r) est l'aimantation résiduelle du matériau qui est obtenue en réduisant le champ de façon monotone à zéro après la saturation.

- Le champ à saturation :

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

• Le champ coercitif :

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

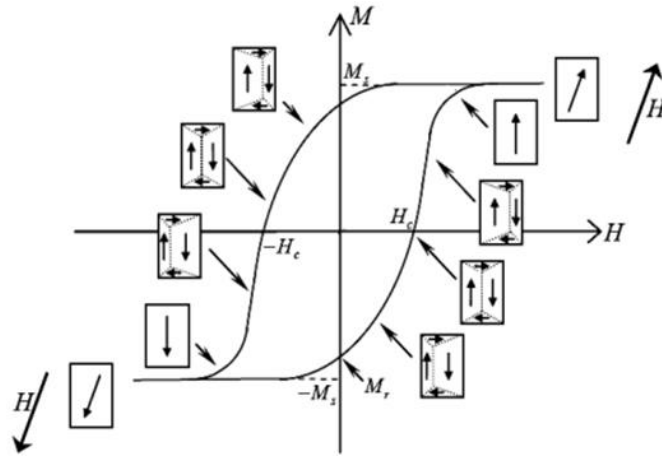


Figure I.15: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

I.5.4 Les matériaux magnétiques durs et doux

Les matériaux magnétiques peuvent être classés en deux catégories selon la largeur de leur cycle d'hystérésis et la facilité avec lesquelles ils peuvent être magnétisés. En traçant le cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, une quantité d'énergie est perdue sous forme de chaleur pendant le processus du mouvement des parois de domaines magnétiques [42, 46]. Ces pertes sont données par l'équation suivante :

$$W = \oint H \cdot dM \quad (I.7)$$

H : est le champ magnétique appliqué.

M : est l'aimantation du système.

Nous constatons qu'elles sont proportionnelles à la surface du cycle d'hystérésis (Figure I.16). Nous pouvons distinguer les matériaux magnétiques doux qui sont caractérisés par des petites surfaces de leur cycle d'hystérésis et les matériaux magnétiques durs qui ont de grandes surfaces [47].

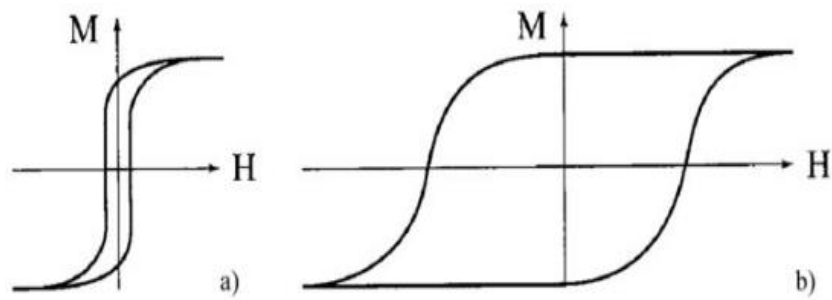


Figure I.16: Cycle d'hystérésis pour un matériau ferromagnétique a) doux et b) dur.

I.5.4.1 Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à température ambiante, ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour atteindre la saturation.

Les matériaux magnétiques durs parfois appelés aimants permanents, conservent leur magnétisme lorsqu'ils sont retirés d'un champ magnétique. Ces matériaux se caractérisent par un cycle d'hystérésis large et des valeurs élevées de champ coercitif et d'aimantation rémanente (Figure I.17). La susceptibilité et la perméabilité de ces matériaux sont faibles. Les matériaux magnétiques durs sont difficiles à magnétiser et à démagnétiser [42]. Ils sont utilisés comme aimants permanents de très forte puissance pour générer un champ magnétique, généralement dans un entrefer entre les pôles de l'aimant. Nous retrouvons ce type de matériau dans les haut-parleurs, les aimants de réfrigérateur, les instruments galvanométriques, les dynamos, les générateurs et les moteurs électriques... on peut aussi les utiliser comme un générateur de force magnétique entre l'aimant et une sorte d'armature mobile. Ce type de matériau est appliqué dans toutes sortes de dispositifs de levage et de serrage [48].

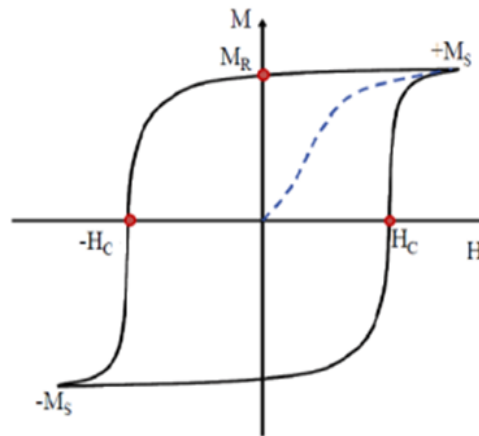


Figure I.17: Cycle d'hystérésis d'un un matériau ferromagnétique dur.

I.5.4.2 Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par la capacité d'atteindre leur aimantation de saturation facilement et avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Ces matériaux ont été développés avec des applications techniques, pour permettre aux changements d'aimantation de se produire facilement dans les champs faibles [42, 48]. Cette aimantation persiste lorsque l'on cesse d'appliquer ce champ magnétique. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte et un champ coercitif faible. Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis de petite surface (figure I.18). Ces matériaux ont de petites pertes par hystérésis. Ils contiennent moins d'impuretés et les parois des domaines magnétiques peuvent facilement être déplacées avec une petite quantité d'énergie. Les matériaux doux sont faciles à magnétiser. Ils sont utilisés pour réaliser des électroaimants ou des circuits magnétiques de machines (moteurs, génératrices, transformateurs.). Dans ces applications, l'aimantation doit être inversée plusieurs fois par seconde et il est important que l'énergie perdu par cycle soit minimum.

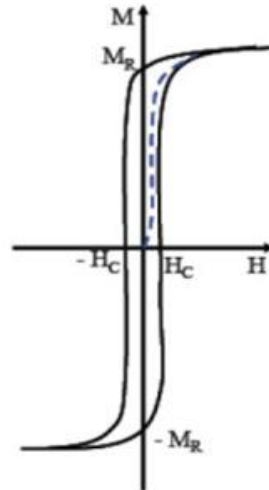


Figure I.18: Cycle d'hystérésis d'un un matériau ferromagnétique doux.

I.6 Généralité sur les matériaux multiferroïques :

Le terme multiferroïque a été utilisé pour la première fois par Hans Schmid en 1994, les multiferroïques sont des matériaux qui possèdent la particularité rare d'avoir un état fondamental caractérisé simultanément par plusieurs grandeurs spontanées de nature différente. Ces matériaux sont très recherchés car ils sont multifonctionnels et ils possèdent au moins deux ordres ferroïques : (anti)ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique. Des couplages peuvent même exister entre ces propriétés. Quand par exemple une aimantation est induite par un champ électrique, ou inversement une polarisation est induite par un champ magnétique, on parle alors d'effet magnétoélectrique. Pour bien comprendre les phénomènes de base qui engendrent le caractère multiferroïque, il est nécessaire de classifier les différents types de matériaux multiferroïques selon les paramètres microscopiques qui déterminent leurs propriétés ferroélectriques [49]. En effet, un ordre magnétique est seulement dû à l'interaction d'échanges entre les différents moments magnétiques localisés. Cependant, la ferroélectricité peut être due à plusieurs sources microscopiques et, ainsi, il y a aussi différentes origines microscopiques du caractère multiferroïque. On peut distinguer deux familles des multiferroïques :

- Les multiferroïques de type I : Dans ces matériaux, la ferroélectricité et le magnétisme apparaissent indépendamment l'un de l'autre. Ils se caractérisent par une forte polarisation électrique et un faible couplage entre les deux paramètres d'ordre.
- Les multiferroïques de type II : ces matériaux sont aussi appelés les «multiferroïques magnétiques». Leur caractère ferroélectrique existe uniquement à cause des

arrangements magnétiques particuliers [50]. Dans ces matériaux, la polarisation électrique est faible et le couplage entre les deux paramètres d'ordres est fort.

I.6.1 Les ordres ferroïques

Le terme ferroïque est utilisé pour unifier des aspects similaires présents dans les composés ferromagnétiques, ferroélectriques, ou encore ferroélastiques. Les composés ferroïques ont des similarités de comportement : ils présentent tous un cycle d'hystérésis ainsi qu'un paramètre d'ordre (aimantation, polarisation, déformation) qui peut être respectivement renversé sous l'application d'un champ magnétique, d'un champ électrique ou d'une contrainte, avec la présence rémanente ou spontanée en champ nul. Néanmoins, leurs propriétés sont bien distinctes et ont des origines de mise en ordre différentes.

Les ordres ferroïques peuvent être couplés entre eux, comme représenté dans la figure (I.19). Dans le cas d'un couplage magnéto-électrique, un champ magnétique peut être utilisé pour contrôler la polarisation ferroélectrique et inversement, un champ électrique peut influencer les moments magnétiques portés par les charges du matériau. Un couplage piézoélectrique entre les ordres ferroélectrique et ferroélastique est également possible dans les matériaux du même nom : un champ de contrainte peut alors contrôler la polarisation électrique du matériau tandis qu'une différence de potentiel pourra être responsable d'une déformation. Le couplage magnétostrictif, quant à lui, permet de contrôler la déformation à l'aide d'un champ magnétique et de réguler les spins à l'aide d'une contrainte.

Les propriétés physiques des matériaux ferroïques trouvent de nombreuses applications technologiques grâce à leurs propriétés hystérétiques : les matériaux ferromagnétiques sont largement utilisés pour le stockage de données et sont à la base de la spintronique, les matériaux ferroélectriques sont utilisés pour la fabrication des détecteurs pyroélectriques IR, des senseurs et des mémoires non volatiles, un comportement ferroélastique est généralement observé dans les alliages à mémoire de forme. Nous décrivons ci-dessous les principaux paramètres d'ordre ferroïques : ferromagnétique (voire la partie classification des matériaux magnétiques), ferroélectrique et ferroélastique.

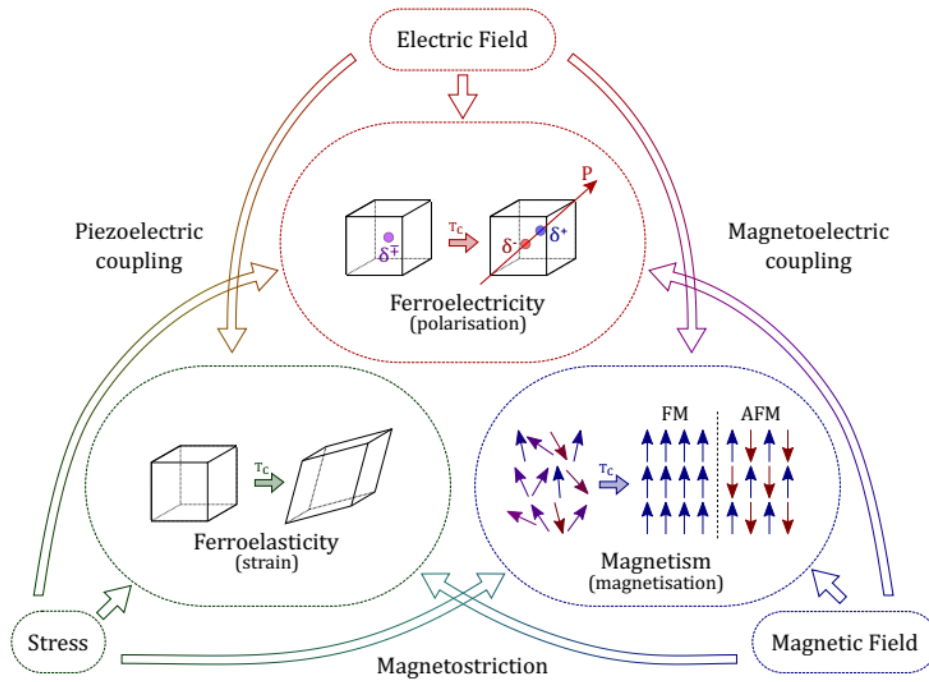


Figure I.19: Ordres ferroïques et couplages multiferroïques [51].

I.6.1.1 Ferroélectricité

Dans les matériaux isolants, les charges ne sont pas libres et ne permettent pas de conduire le courant. Elles peuvent, en revanche, être déplacées autour de leur position d'équilibre par un champ électrique et générer ainsi une polarisation électrique. Les matériaux ferroélectriques ce sont les composés très polarisables qui possèdent une polarisation électrique spontanée en l'absence du champ appliqué. Par analogie avec les matériaux ferromagnétique, ces matériaux sont caractérisés par une température de transition appelée température de Curie ferroélectrique et notée T_c au-dessous de laquelle apparaît la ferroélectricité. La phase de température $T > T_c$ est une phase paraélectrique dans laquelle le matériau a un comportement diélectrique linéaire, c'est à dire polarisable électriquement sous l'effet d'un champ électrique avec une polarisation linéaire en fonction du champ et s'annulant à champ nul. Dans la phase de température $T < T_c$, le matériau est ferroélectrique et la polarisation rémanente P_r peut être inversée sous l'effet d'un champ électrique externe dont la valeur est supérieure au champ coercitif E_c . La polarisation présente dans ces matériaux un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué. Le cycle de polarisation d'un composé ferroélectrique est présenté sur la figure (I.20). Ce cycle d'hystérésis ressemble à celui de l'aimantation sous un champ magnétique dans les matériaux ferromagnétiques. Les propriétés hystérétiques des matériaux ferroélectriques se

trouvent à l'origine de leurs applications : capaciteurs transducteurs électromécaniques, actionneurs et mémoires RAM ferroélectriques ...

L'existence d'un moment électrique est directement liée à la structure cristalline du composé. Pour la plupart des matériaux, la ferroélectricité est due à un déplacement de certains atomes de la structure qui désolidarise le centre de gravité des charges positives/négatives. La conséquence directe est l'apparition de dipôles électriques entre des centres de charges positives/négatives. Un composé ferroélectrique est nécessairement de structure non centrosymétrique. Selon le groupe de symétrie, un composé non centrosymétrique peut avoir différentes propriétés électriques (Figure I.21). Les matériaux ferroélectriques sont un sous-groupe des matériaux pyroélectriques qui appartiennent eux-mêmes aux groupes polaires des matériaux piézoélectriques (pour lesquels un champ électrique induit une déformation, ou inversement une contrainte mécanique entraîne une polarisation électrique). Un matériau ferroélectrique est donc pyroélectrique et piézoélectrique, mais l'inverse n'est pas vrai.

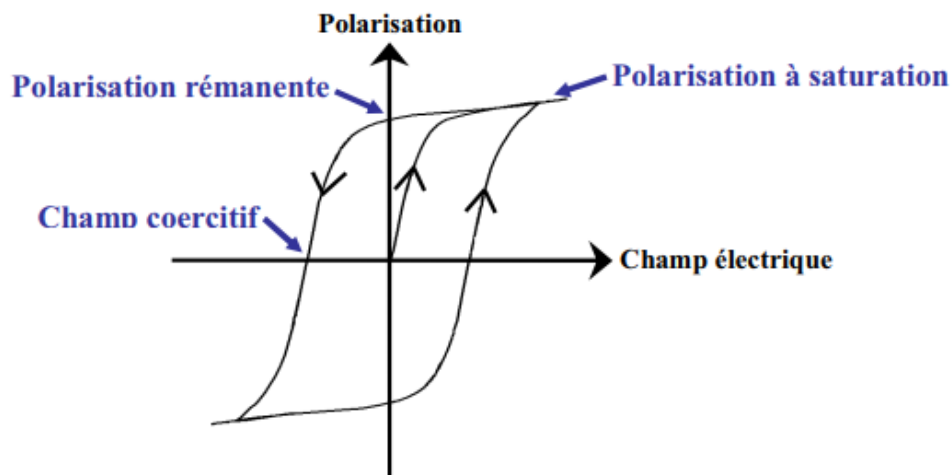


Figure I.20 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique [52].

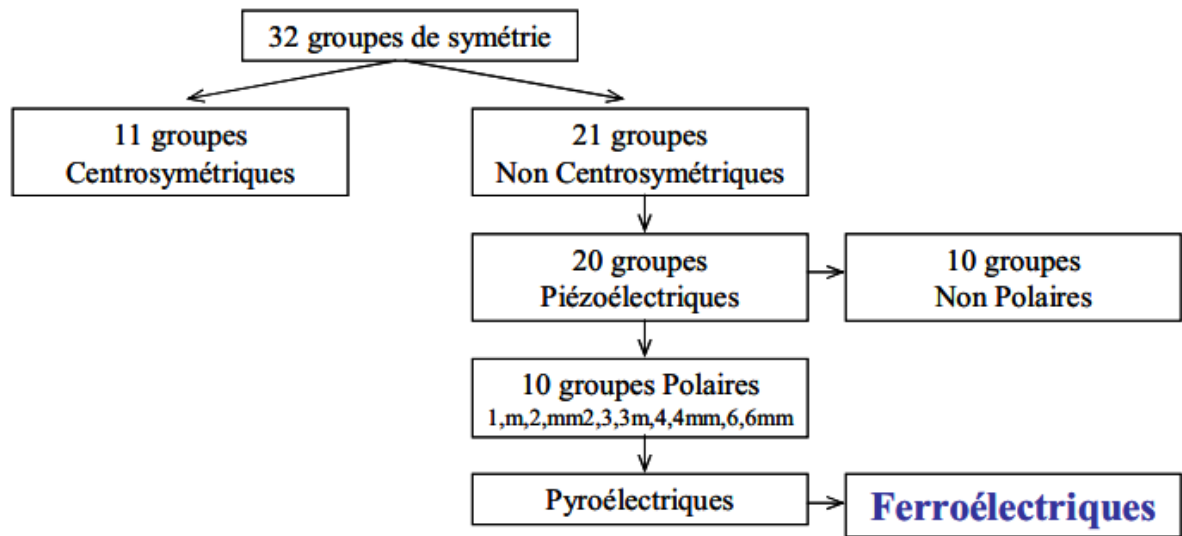


Figure I.21: les propriétés électriques des différents groupes ponctuels de symétrie [52].

I.6.1.2 Ferroélasticité

La ferroélasticité représente la propriété mécanique équivalente au ferromagnétisme et à la ferroélectricité. Un matériau ferroélastique est caractérisé par l'existence d'une déformation spontanée qui peut être inversée par l'application d'une contrainte extérieure. Par analogie avec les matériaux ferromagnétiques et ferroélectriques, la déformation mécanique d'un matériau ferroélastique suit aussi un cycle quand il est soumis à une contrainte mécanique (Figure I.22). Les matériaux ferroélastiques les plus connus sont les alliages à mémoire de forme, comme certains alliages de nickel et de titane. Ils sont aussi utilisés comme des capteurs de température ou des actionneurs en robotique. La ferroélasticité peut être couplée au ferromagnétisme (magnétostriction) à savoir la déformation est sous l'effet d'un champ magnétique. Elle peut aussi être couplée à la ferroélectricité (électrostriction) alors la déformation est sous l'effet d'un champ électrique.

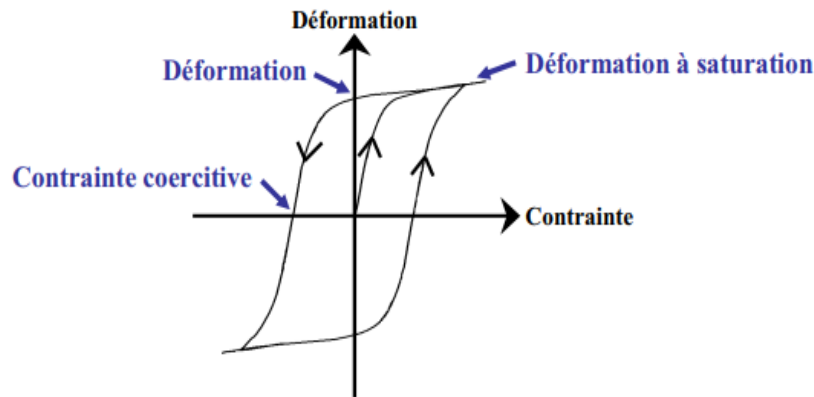


Figure I.22: cycle de déformation d'un composé ferroélastique [52].

I.6.2 Application des matériaux multiferroïques :

Les applications technologiques possibles des matériaux multiferroïques sont nombreuses, allant de la microélectronique (capteur de champ magnétique, capteur de position...) au stockage de données informatiques. En effet, les travaux de recherche sans cesse visant à minimiser la taille des systèmes technologiques. Les matériaux multiferroïques peuvent être des bons candidats pour la réalisation des systèmes miniaturisés de haute performance. Plutôt qu'utiliser par exemple un matériau ferromagnétique et un matériau ferroélectrique, il serait possible d'utiliser un seul système multifonctionnel. Les multiferroïques sont prometteurs pour les applications technologiques basées sur la possibilité de contrôler l'état magnétique d'un système par un champ électrique. On peut envisager leur application dans de nouveaux dispositifs électroniques ou de spintronique performants, ils sont en particulier des excellents matériaux pour les futures mémoires de stockage. L'intérêt particulier de ce type de mémoire est la possibilité de contrôler des données stockées magnétiquement avec un champ électrique, grâce au caractère multiferroïque du matériau.

Chapitre II: Modèles théoriques et simulations numériques

II.1 Introduction

Jusqu'au milieu du 20ème siècle, les travaux dans le domaine de la science étaient classés en deux catégories : les études théoriques et les études expérimentales. Mais avec le développement des ordinateurs et de nouvelles algorithmiques on a eu l'apparition d'une troisième catégorie qui constitue la simulation numérique. Elle ne peut pas remplacer les deux premières approches, mais elle les complète. Les simulations numériques scientifiques sont fondées sur la mise en œuvre de modèles théoriques. Elles sont donc une adaptation aux moyens numériques de la modélisation mathématique, et servent à étudier le fonctionnement, les propriétés et prédire l'évolution du système modélisé. Ces dernières années, la modélisation et la simulation numériques ont marqué un développement très important dans plusieurs domaines tels que les propriétés physiques, l'industrie pharmaceutique et la biologie, etc. Elle permet d'étudier le problème de la résolution des modèles physiques plus réalistes que les méthodes analytiques classiques. Dans le domaine de la physique des matériaux, les simulations sont utilisées pour prédire certains résultats et comportements de certains composés dans des conditions expérimentales très difficiles, telles que les zones de pression ou les températures extrêmes, coûteuses et parfois dangereuses. En effet, les approches informatiques aident à synthétiser efficacement des systèmes, à stocker et à rechercher les données d'entités physiques, ainsi qu'à prévoir de nouveaux matériaux difficiles à tester expérimentalement ou à déterminer leurs propriétés physiques. De plus, la simulation peut fournir des informations complémentaires difficilement accessibles par les techniques expérimentales. Dans ce chapitre, nous allons passer en revue quelques modèles théoriques de spin, ensuite nous allons expliquer l'algorithme de Metropolis et la technique de simulation Monte Carlo que nous allons utiliser dans notre travail afin de simuler les matériaux étudiés.

II.2 Modèles théoriques de spin

Dans cette section, nous allons présenter les différents modèles de spin dans le domaine de la physique statistique. Ces modèles ont été réalisés selon deux éléments considérés ; les degrés de liberté et les interactions atomiques. Environ, il existe trois catégories de modèles de spin :

- Modèles basés sur des spins discrets.
- Modèles basés sur un spin continu de vecteurs unitaires dimensionnels.
- Modèles fondés sur des configurations de flèches le long des liens du réseau.

II.2.1 Le modèle d'Ising

Le modèle d'Ising est un modèle basé sur des spins discrets. Dans cette thèse, nous utilisons ce modèle pour étudier les propriétés magnétiques des systèmes. Le modèle d'Ising est l'un des modèles les plus simples qui permet de modéliser des systèmes physiques complexes à analyser de façon exacte [53]. L'étude des propriétés magnétiques est basée sur la réduction des systèmes étudiés en modèles simplifiés constitués d'une distribution d'atomes dans un plan. Les moments dipolaires magnétiques des atomes ne peuvent prendre que deux directions, direction ascendante (spin up $\uparrow$) ou descendante (spin down $\downarrow$). Ce modèle, a pris le nom du physicien Ernst Ising [54]. La différence entre le modèle Ising et le modèle Heisenberg, est qu'Ising décrit les spins des atomes comme des dipôles qui ne peuvent avoir que deux directions possibles tandis que Heisenberg permet aux vecteurs de spin de repérer toutes les directions.

Le modèle Ising a été proposé par le physicien Wilhelm Lenz (1920), comme un problème, à son étudiant Ernst Ising pour étudier un réseau magnétique unidimensionnel qui n'a pas de transition de phase [55]. Aujourd'hui ce modèle permet d'étudier les transitions de phase du réseau carré bidimensionnel qui est le modèle le plus simple pour montrer la transition magnétique. Dans ce modèle, Pour un réseau de spin bidimensionnel, l'Hamiltonien d'Ising est donné par :

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

La première somme de l'Hamiltonien concerne les interactions entre les spins des atomes adjacents $\langle i, j \rangle$. Les sites i et j représentent les voisins les plus proches. La deuxième somme exprime l'énergie résultant du champ magnétique externe. Par convention, les termes de l'Hamiltonien ne contiennent que des signes (-). Ça nous permet le classement du modèle d'Ising selon le signe du couplage d'échange. Pour des couplages d'échanges J_{ij} positives, l'interaction entre les spins S_i et S_j est du type ferromagnétique (la majorité des spins voisins les plus proches ont la même direction de polarisation). Par contre, pour les couplages d'échanges J_{ij} négatives, l'interaction entre les spins S_i et S_j est du type antiferromagnétique (la configuration de la majorité des spins voisins les plus proches est antiparallèle).

La convention dans le deuxième terme de l'Hamiltonien exprime l'influence du champ magnétique externe sur les spins des atomes. Par conséquent, pour un champ magnétique externe H positif, le spin s_i à la même direction du champ magnétique. Pour un H négatif, le

spin si à la direction opposée du champ magnétique externe. Suivant cette classification conventionnelle, il paraît que dans le cadre du modèle d'Ising la probabilité de configuration est le paramètre principal pour évaluer le comportement magnétique d'un système. La probabilité de configuration est donnée par la distribution de Boltzmann.

Pour un champ magnétique externe nul ($H=0$), il y a une symétrie dans le système en basculant les spins dans les deux directions, ascendante et descendante (spin up $\uparrow$ et spin down $\downarrow$). La symétrie est perdue en appliquant un champ magnétique externe non nul. Cette brise de la symétrie est souvent déterminée par le cycle d'hystérésis. En l'absence d'un champ magnétique externe et en supposant que tous les voisins les plus proches $\langle ij \rangle$ ont la même force de couplage d'échange, le modèle d'Ising peut être simplifié :

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

Ce modèle indique que, à basse température, les spins sont ordonnés et la valeur de l'aimantation est différente de zéro, alors que dans la température élevée, les spins sont désordonnés et l'aimantation disparaît. Lors de la transition de phase, on peut déterminer la température de transition qui peut être la température de Curie (T_C) si le système étudié présente un ordre ferromagnétique ou la température de Néel (T_N) si le système est antiferromagnétique. Ainsi, ce modèle est le modèle de base le plus adéquat pour étudier toutes les transitions de désordre dans les composés magnétiques.

II.2.2 Le modèle XY

Le modèle XY ou modèle planaire est un autre modèle abondamment étudié en physique statistique. Dans ce modèle, les spins sont des vecteurs bidimensionnels, qui peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction dans un plan à deux dimensions (x,y) [56]. L'Hamiltonien décrivant ce système est le suivant :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \vec{H} \sum_i \vec{S}_i \quad (\text{II.3})$$

où J_{ij} est les couplages d'échanges entre les plus proches voisins, $\vec{H}$ est le champ magnétique externe et $\vec{S}_i$ est un opérateur de spin. Les spins peuvent être représentés soit par leurs composantes suivant les axes x et y (S_x et S_y) qui satisfont la contrainte $S^2 = S_x^2 + S_y^2 = 1$, soit par

une variable angulaire θ_i sous la forme : $S_i = (\cos \theta_i, \sin \theta_i)$ qui indique la direction de spin [57]. Hamiltonien du modèle XY en fonction de la variable angulaire est le suivant :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) - \sum_i [H_x \cos(\theta_i) + H_y \sin(\theta_i)] \quad (\text{II.4})$$

où les angles θ_i et θ_j sont des variables angulaires locales qui spécifient les orientations des spins. Le modèle XY permet également l'étude des systèmes tridimensionnels sachant que les spins sont à deux dimensions.

II.2.3 Le modèle d'Heisenberg

Dans ce modèle les spins sont des vecteurs unitaires tridimensionnels. En effet, les spins d'Heisenberg peuvent être représentés soit par leurs composantes suivant les axes x, y et z (S_x , S_y et S_z) tel que $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = 1$, soit par deux angles variables θ et Φ dans la base des coordonnées sphériques [40]. Hamiltonien du modèle d'Heisenberg prend la forme :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{H} \cdot \vec{S}_i \quad (\text{II.5})$$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_{xi} S_{xj} + S_{yi} S_{yj} + S_{zi} S_{zj} - \sum_i (h_x S_{xi} + h_y S_{yi} + h_z S_{zi}) \quad (\text{II.6})$$

Où J est l'interaction de couplage d'échange et h_x , h_y et h_z sont les composantes du champ magnétique externe suivant l'axe x, y et z respectivement. Le modèle d'Heisenberg est un modèle de spin qui permet de traiter directement la dépendance en spin d'un système de plusieurs électrons.

II.2.4 Le modèle de Blume-Capel :

Le modèle Blume-Capel est parmi les modèles en physique statistique les plus étudiés [58,59]. Il correspond au modèle d'Ising à l'état ferromagnétique à spin 1, avec un couplage d'échange entre les plus proches voisins sous l'influence du champ cristallin. Le modèle de Blume-Capel a été proposé par Blume pour expliquer la transition de phase de premier ordre observée dans le dioxyde d'uranium UO_2 . Ce modèle a été introduit, indépendamment, par Capel en tant que modèle théorique pouvant présenter des transitions de phases magnétiques de premier ordre. L'Hamiltonien de ce modèle est donné par :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + \Delta \sum_i S_i^2 \quad (\text{II.7})$$

où Δ est le champ cristallin

II.2.5 Le modèle de Blume-Emery-Griffiths :

Le modèle Blume-Emery-Griffiths (BEG) est un modèle de spin qui présente une grande variété de phénomènes critiques [60]. Ce modèle a été proposé en 1971 en tant que modèle de type Ising pour décrire en diagramme de phase la superfluidité dans les mélanges He^3 - He^4 et la séparation de phase [59]. En raison de ces propriétés, Le modèle BEG a été largement étudié comme un modèle de nombreux systèmes, y compris les microémulsions, les alliages de semi-conducteur, etc.. Il permet de modéliser des mélanges binaires dont une des composantes a un degré de liberté de type magnétique ou superfluide. Plus tard, ce modèle a été utilisé pour décrire les systèmes distingués par trois états de spin. Le modèle Blume-Emery-Griffiths est l'un des rares modèles simples qui donne à la fois la transition de phase du premier ordre et du second ordre. L'Hamiltonien du modèle est décrit par :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^2 S_j^2 + \Delta \sum_i S_i \quad (\text{II.8})$$

$\langle ij \rangle$ indique que la somme est restreinte aux sites des plus proches voisins. J est l'interaction bilinéaire et K repérant l'interaction biquadratique. Δ et h sont le champ cristallin et le champ magnétique [61]. Pour le cas particulier où $K=0$, le modèle de Blume-Emery-Griffiths se réduit en modèle de Blume-Capel.

II.2.6 Le modèle de Potts

Le modèle de Potts est un modèle d'interaction de spins sur un réseau cristallin. Il nous permettre de comprendre le comportement des matériaux ferromagnétiques. Ce modèle est aussi utilisé pour expliquer certains phénomènes relatifs à la physique des solides tels que les transitions de phases et les propriétés magnétiques des structures périodiques en couches. Ce modèle est une généralisation du modèle d'Ising, sauf que les spins sur chaque site en réseau peuvent prendre plus de deux valeurs discrètes différentes. Ces valeurs de spin sont représentées, généralement, par des nombres entiers positifs commençant par 1. Un modèle de Potts de type n est celui dans lequel chaque spin peut avoir des valeurs entières 1,2, ..., n . Deux

spins adjacents apportent une quantité $-J$ à l'Hamiltonien s'ils ont la même valeur, ou zéro, sinon. L'hamiltonien du modèle s'exprime comme suit :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{s_i, s_j} \quad (\text{II.9})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker qui satisfait :

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j, \\ 0 & \text{si } i \neq j. \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Pour $n=2$, le modèle de Potts est équivalent au modèle d'Ising.

Pour $n > 2$, le modèle transite de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique [57].

II.3 Méthode de simulations Monte Carlo

II.3.1 Généralités

Le terme « Monte Carlo » a été utilisé pour la première fois par Stanislaw Ulam et John Von Neumann comme mot de code Los Alamos pour les simulations stochastiques qu'ils ont appliquées à la construction de meilleures bombes atomiques. L'origine véritable de cette méthode est liée à l'apparition des premiers ordinateurs et à leur utilisation dans le cadre du projet secret "Manhattan" concernant le développement de l'arme nucléaire au département de la défense des États-Unis dans les années 1940-1945. Le nom de cette méthode a été proposé, en référence aux jeux de hasard pratiqués dans la célèbre destination internationale des jeux, Monte Carlo à Monaco. Aujourd'hui cette outil méthode est largement utilisé et appliqué par de nombreux professionnels de différents domaines, que ce soit en physique, en médecine, en finance, en biologie, etc.

Les méthodes de Monte Carlo (MC) sont un sous-ensemble d'algorithmes de calcul qui utilisent le processus d'échantillonnage aléatoire répété pour effectuer des estimations numériques de paramètres inconnus. Ces méthodes sont basées sur les concepts développés en théorie des probabilités et en mécanique statistique. Le passage d'une configuration à une autre du système étudié résulte de transitions à caractère probabiliste contrairement à la méthode déterministe selon laquelle la succession des événements et des phénomènes est régie par le principe de causalité. Donc, l'évolution des systèmes étudiés par ce genre de méthode est gérée par une séquence de nombres aléatoires [62].

Les méthodes de Monte Carlo permettent de modéliser des situations complexes où de nombreuses variables aléatoires sont impliquées et d'évaluer l'impact du risque. Les utilisations de MC sont incroyablement variées et ont conduit à un certain nombre de découvertes révolutionnaires dans les domaines de la physique, de la théorie des jeux et de la finance. Les physiciens du laboratoire de Los Alamos ont utilisé ces méthodes pour étudier la protection contre les rayonnements et la distance que les neutrons pourraient probablement parcourir à travers divers matériaux. Bien que des données nécessaires telles que : la distance moyenne parcourue par un neutron dans une substance avant d'entrer en collision avec un noyau atomique et la quantité d'énergie que le neutron dégagerait probablement à la suite d'une collision soient disponibles, ils étaient incapables de résoudre ce problème en utilisant des méthodes mathématiques classiques et déterministes.

Ensuite, E. Harris et Herman Kahn (en 1951) ont utilisé les méthodes de Monte Carlo de type génétique en champ moyen pour estimer les énergies de transmission de particules [63]. Dans années 1960, cette théorie des méthodes plus sophistiquées de MC de type champ moyen avait commencé, avec les travaux de P. Henry Jr. McKean sur les interprétations de Markov d'une classe d'équations aux dérivées partielles paraboliques non linéaires apparaissant en mécanique des fluides [64]. En 1970, des simulations Monte Carlo ont été développées après que Hastings ait généralisé l'algorithme Metropolis.

II.3.2 Principes de simulation de la méthode Monte Carlo

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

II.3.2.1 L'échantillonnage d'importance

La recherche de valeurs moyennes représente les principaux objectifs des simulations Monte Carlo. Pour accélérer le processus, les résultats doivent être orientés vers des valeurs plus probables. La méthode MC consiste à choisir un échantillon qui contient les états dominants. Cette opération s'appelle l'échantillon important. La moyenne thermique de la quantité Q est exprimée par la somme de tous les états du système et par leurs probabilités respectives :

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_a Q_a e^{-\beta E_a}}{\sum_a e^{-\beta E_a}} \quad (\text{II.11})$$

Cette moyenne ne peut être calculée que pour les petits systèmes. Pour les grands systèmes, la somme sur un sous-ensemble d'états donne des résultats inexacts. Ainsi la méthode MC sélectionne un sous-ensemble d'état au hasard dans une distribution (P_a) à spécifier. Pour un nombre fini $M = \{a_1, \dots, a_M\}$ avec une distribution de probabilité $P_a(m)$ est alors nécessaire :

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M \frac{Q_{ai}}{P_{ai}} e^{-\beta E_{ai}}}{\sum_{j=1}^M \left(\frac{1}{P_{aj}}\right) e^{-\beta E_{aj}}} \quad (\text{II.12})$$

Lorsque $M \rightarrow \infty$ $\langle Q_M \rangle = Q$, donc une probabilité égale est considérée entre les états des systèmes; c'est-à-dire $P_{ai} = P_{aj}$.

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{ai} e^{-\beta E_{ai}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\beta E_{aj}}} \quad (\text{II.13})$$

II.3.2.2 La chaîne de Markov

La chaîne de Markov, nommée d'après Andrey Markov, est le mécanisme qui génère un état (b) à partir d'un autre état (a). Dans une simulation de Monte Carlo, la partie la plus difficile est la détermination de l'estimateur approprié. Ainsi, les méthodes de MC utilisent ce processus de Markov pour choisir les états considérés. La chaîne de Markov décrit une séquence d'événements possibles dans lesquels la probabilité de chaque événement dépend uniquement de l'état atteint lors de l'événement précédent. L'évolution de cette chaîne est exprimée par l'équation :

$$\frac{dP(Sa,t)}{dt} = -\sum_a W(a \rightarrow b) P_a(t-1) + \sum_b W(b \rightarrow a) P_b(t-1) \quad (\text{II.14})$$

Avec,

$W(a \rightarrow b)$ et $W(b \rightarrow a)$: sont les probabilités de transition de l'état a vers b et de l'état b vers a.

t : est le temps du processus de Markov.

Le premier terme représente toutes les transitions possibles vers l'état a, tandis que le second correspond à toutes les transitions possibles vers l'état b.

L'état généré n'est pas toujours le même ; il balaye le système en recherchant de nouveaux états avec une probabilité de transition $W(a \rightarrow b)$ constante avec le temps et dépend des propriétés du

système sur les états a et b. Cela correspond au fait que la probabilité de transition du processus de Markov est toujours constante et doit satisfaire la relation :

$$\sum_a W(a \rightarrow b) = 1 \quad (\text{II.15})$$

$W(a \rightarrow a)$ n'est pas obligatoirement nul.

Dans les simulations de Monte Carlo, on utilise le processus de Markov à plusieurs reprises pour générer une chaîne de Markov des états. Pour mieux assimiler cette étude, deux nouvelles conditions sont imposées : l'ergodicité et la balance détaillée.

II.3.2.3 Ergodicité

Dans une chaîne de Markov, l'ergodicité est une condition qui permet le passage d'un état du système à tout état possible pendant une durée suffisamment longue. Si toutes les probabilités de transition d'un état donné sont nulles, la condition de l'ergodicité n'est pas satisfaite.

II.3.2.4 Balance détaillée

La balance détaillée fait que le système reste à l'état d'équilibre de la même manière que les atomes qui quittent l'état d'équilibre sont remplacés par un nombre égal à ceux qui partent. Cette condition garantit que l'équilibre à venir n'est qu'une distribution de Boltzmann. La balance détaillée est utile pour rester équilibré, si le système est en équilibre, les probabilités de transition d'un état vers le même état sont égales :

$$\sum_a P_a W(a \rightarrow b) = \sum_b P_b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.16})$$

Pour $\sum_a W(a \rightarrow b) = 1$

$$P_a = \sum_b P_b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.17})$$

Cependant, cette condition n'est pas suffisante pour garantir que l'équilibre est décrit par la distribution de Boltzmann. Pour surmonter cette difficulté, nous appliquons donc une autre condition de balance détaillée à la probabilité de transition donné par :

$$P_a W(a \rightarrow b) = P_b W(b \rightarrow a) \quad (\text{II.18})$$

Cette condition fait que l'exigence d'équilibre spécifique élimine la contrainte du cycle limite. Comme nous considérons un système en équilibre thermique, la distribution de la probabilité de transition est l'équation de Boltzmann :

$$W(a \rightarrow b)e^{-\beta E_a} = W(b \rightarrow a)e^{-\beta E_b} \quad (\text{II.19})$$

L'objectif principal est donc de créer un programme qui construit la chaîne de Markov en fonction des probabilités de transition. Un choix simple de la probabilité de transition est :

$$W(a \rightarrow b)\alpha e^{-1/2\beta(E_a - E_b)} \quad (\text{II.20})$$

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

II.3.2.5 Probabilité d'acceptation

La probabilité d'acceptation c'est une des quantités critique la plus intéressante dans les simulations Monte Carlo. Les méthodes standards existantes ne s'appliquent pas aux nouveaux problèmes. C'est pourquoi, nous trouvons nécessaire de construire des algorithmes et proposer plusieurs processus de Markov pour résoudre ces problèmes. L'ensemble exact des probabilités de transition n'est pas nécessairement défini par un algorithme donné. Par conséquent, nous devons déterminer quelle probabilité d'acceptation utiliser afin de reproduire des probabilités d'échantillonnage d'importance correctes. La probabilité d'acceptation permet de trouver les bonnes probabilités de transition à partir d'un processus de Markov quelconque. Ainsi, la condition $W(a \rightarrow a) \neq 0$ est autorisée et répond toujours à la balance détaillée. La probabilité de transition peut être exprimée par :

$$W(a \rightarrow b) = g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b) \quad (\text{II.21})$$

Où, $g(a \rightarrow b)$: est la probabilité de sélection qui permet de générer un nouvel état **b** à partir de l'ancien état **a** par un algorithme.

$A(a \rightarrow b)$: est la probabilité d'acceptation, pour accepter la transition de l'ancien état **a** vers le nouvel état **b**.

Le rapport d'acceptation indique que si on commence à *a* et que notre algorithme génère *b*, on devrait accepter *b* et on change l'état du système à *b*, pendant une fraction de temps $A(a \rightarrow b)$. Le reste du temps, le système reste dans *a*. L'acceptation est arbitraire entre zéro et un. Choisir

une probabilité d'acceptation nulle $A(a \rightarrow b) = 0$ pour toutes les transitions, cela est équivalent à $w(a \rightarrow a) = 1$ pour toute transition et nous ne pourrions jamais quitter l'état b :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} \quad (\text{II.22})$$

Où, $\frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} \in [0, \infty]$.

Les probabilités $g(a \rightarrow b)$ et $g(b \rightarrow a)$ peuvent prendre toutes les valeurs possibles. Pour éviter que l'algorithme soit lent, l'acceptation choisie doit être près de 1. Afin de créer l'algorithme de Monte Carlo, nous allons créer un algorithme qui générera les états successifs simplement avec les données de la probabilité de sélection $g(b \rightarrow a)$, puis sélectionnez les états utiles pour la probabilité d'acceptation.

II.3.3 Temps d'équilibre

Dans la méthode Monte Carlo on ne peut pas prendre en considération toutes les configuration possibles. Ainsi, on élimine les configuration les moins probables en utilisant la fonction de probabilité de transition. Le temps d'équilibre est le temps qu'on fait en tournant le programme suffisamment longtemps, afin que le résultat ne dépende pas de la configuration initiale pour d'atteindre l'équilibre. Après l'équilibre, on calcule sur une nouvelle période l'estimation de la grandeur physique qui nous intéresse :

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{ai} \quad (\text{II.23})$$

Pour visionner l'équilibre, on peut tracer une quantité physique telle que l'aimantation par exemple et on peut remarquer qu'après l'équilibre cette quantité physique se stabilise sauf quelque fluctuations qui restent. Parfois il se peut que le système reste bloqué dans un minimum local d'énergie. Donc on choisit différentes configuration initiales pour éviter cette situation.

II.3.4 Mesure

À l'équilibre, on peut mesurer la moyenne des grandeurs physiques qui nous intéresse.

Pour calculer de l'aimantation, on utilise :

$$\Delta M = M_b - M_a = \sum_i S_i^b - \sum_i S_i^a = S_k^b - S_k^a = 2S_k^b, \quad (\text{II.24})$$

Avec,

$$M_a = \sum_i S_i^a \quad (\text{II.25})$$

Et,

$$M_b = M_a + \Delta M = M_a + 2S_k^b \quad (\text{II.26})$$

Afin de définir la quantité de l'énergie, on utilise la formule : $\Delta E = E_b - E_a$ qui a été calculée au cours de la simulation :

$$E_b = E_a + \Delta E \quad (\text{II.27})$$

Pour calculer la valeur de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique, On utilise la moyenne des carrés de l'énergie et de l'aimantation. La chaleur spécifique est donnée par :

$$C_v = \frac{\beta^2}{N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (\text{II.28})$$

La susceptibilité magnétique est donnée par :

$$\chi = \frac{\beta}{N} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (\text{II.29})$$

II.4 Algorithmes de simulation

L'algorithme de Metropolis été inventé en 1953 par Nicholas Metropolis et ses collègues du laboratoire Los Alamos au Mexique. Il a d'abord été conçu pour calculer les équations des états des mélanges moléculaires dans les interactions [65]. Cet algorithme est connu pour sa capacité à être appliqué dans pratiquement tous les cas. Il est l'une des plus efficaces et simples solutions en ce qui concerne les problèmes de simulation en transition de phase [57]. Nous utiliserons l'algorithme de Metropolis pour illustrer les nombreux concepts généraux impliqués dans un calcul de Monte Carlo, y compris l'équilibre et la mesure de valeurs moyennes. Cet algorithme suit les étapes de la méthode Monte Carlo définies dans la probabilité d'acceptation. Il est étroitement lié au choix de l'acceptation $A(a \rightarrow b)$ pour chaque transition ($a \rightarrow b$). Il existe deux types de dynamique de simulations Monte Carlo. Le premier type est caractérisé par un seul spin qui présente une tentative de retournement à chaque étape MC. Dans le second type, tous les spins du le système présentent une tentative de retournement à chaque étape MC. Cette

deuxième dynamique est limitée par la grande taille du système donc le temps de calcul qui pourrait être long, bien qu'il donne des résultats plus précis que le premier type. La dynamique adoptée, dans le cas de l'application de cet algorithme sur le modèle d'Ising, consiste à faire une seule tentative de retournement à chaque étape MC [66]. La dynamique de retourner un seul spin à chaque étape, nous possédons N spins différents et donc N états possibles b à atteindre à partir d'un état donné a . Il y a N probabilités de sélection $g(a \rightarrow b)$ qui ne sont pas nulles [16]. Chacune d'entre elles prend alors la valeur suivante :

$$g(a \rightarrow b) = \frac{1}{N} \quad (\text{II.30})$$

Donc avec ces probabilités de sélection, l'équation de la balance détaillée s'écrit comme suit :

$$\frac{W(a \rightarrow b)}{W(b \rightarrow a)} = \frac{g(a \rightarrow b)A(a \rightarrow b)}{g(b \rightarrow a)A(b \rightarrow a)} = \frac{A(a \rightarrow b)}{A(b \rightarrow a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.31})$$

$$A(a \rightarrow b) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_b - E_a)} \quad (\text{II.32})$$

La constante de proportionnalité A_0 est déterminée aléatoirement. Plus les valeurs de $A(a \rightarrow b)$ sont grandes plus l'algorithme est plus efficace. Comme nous avons mentionné dans la probabilité d'acceptation, pour que l'algorithme soit encore plus efficace, il faut que le rapport d'acceptation soit proche de 1. Dans ce cas, nous supposons que $E_a < E_b$ et $A(b \rightarrow a) = 1$. Pour satisfaire l'équation (II.31), $A(a \rightarrow b)$ doit alors prendre la valeur $e^{-\beta(E_b - E_a)}$. Ainsi, l'algorithme optimal est défini par l'acceptance suivante :

$$A(a \rightarrow b) = \begin{cases} e^{-\beta(E_b - E_a)} & \text{pour } E_b - E_a > 0 \\ 1 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Ainsi la probabilité de transition $W(a \rightarrow b)$ a la même forme que l'acceptance. Pour ce choix des probabilités de transition, le système tend vers un état stable où la probabilité de configuration est $e^{-\beta E_a}$, quand la chaîne d'états de Markov tend vers l'infini.

Pour chaque étape Monte Carlo, le retournement d'un spin est toujours accepté s'il provoque une perte d'énergie. D'autre part, lorsque le flip est effectué et par conséquent, le système suppose une nouvelle configuration qui a une énergie plus élevée, la mise à jour doit encore être acceptée avec une certaine probabilité. Donc, un nombre aléatoire uniformément distribué r (avec $0 < r < 1$), la nouvelle configuration est acceptée si $W \leq r$, sinon, la tentative de retournement est rejetée. Ainsi, le système conserve son ancienne configuration et une nouvelle

tentative de retournement est effectuée pour le prochain retournement.

II.4.1 La mise en œuvre de l'algorithme de Metropolis

Pour ce qui concerne le modèle d'Ising, en présence d'un champ magnétique externe, le nouvel état b est généré à partir de l'ancien état a , les deux états ne diffèrent que par le retournement d'un seul spin. Les détails pratiques qui doivent être respectés lors de la mise en œuvre pratique de l'algorithme de Metropolis sont :

II.4.1.1 La configuration initiale

En principe, comme on l'a discuté précédemment, la configuration initiale ne doit jamais influencer la nouvelle configuration lors de la transition d'un état a vers un nouvel état b . Cependant, pour atteindre l'équilibre plus rapidement, la configuration initiale doit être choisie correctement.

II.4.1.2 La sélection des degrés de liberté

On peut sélectionner aléatoirement ou sur la base d'une permutation aléatoire les degrés de liberté présentant une mise à jour. Néanmoins, ils peuvent des fois suivre un certain ordre. Les degrés de liberté, dans certains cas particuliers, sont habituellement traités de telle sorte que tous les sites pairs sont mis à jour en premier et ensuite tous les sites impairs. Le choix du programme de mise à jour peut influencer la performance quantitative, tandis que le même schéma n'affecte pas le comportement qualitatif.

II.5 Conditions aux limites

On utilise la méthode Monte Carlo pour étudier les propriétés des systèmes finis, tandis que l'on s'intéresse généralement aux propriétés des systèmes infinis. Pour pouvoir effectuer une extrapolation significative à la limite thermodynamique, la question des conditions aux limites s'impose. En général, il y a deux types de conditions aux limites : périodiques et libres.

II.5.1 Conditions aux limites périodiques

Les conditions aux limites périodiques sont généralement utilisées pour des systèmes infinis de telle sorte que le système se répète régulièrement dans toutes les directions. Cette condition aux limites fait que le premier spin dans une rangée considère le dernier spin dans la ligne comme un plus proche voisin et vice-versa. La même chose se reproduit pour les spins en haut et en bas d'une colonne, voire la figure (II.1).

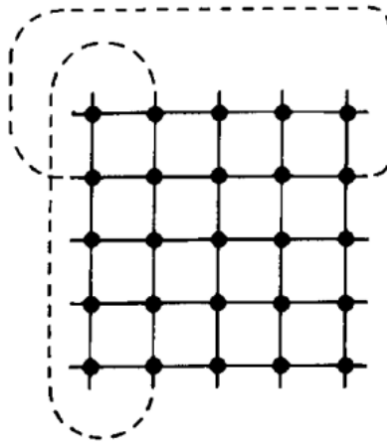


Figure II.1: Conditions aux bords périodiques pour un réseau carré représenté par le modèle d'Ising bidimensionnel [16].

II.5.2 Les conditions aux limites libres

Les conditions de limites libres sont utilisées pour décrire des systèmes finis tels que des nanoparticules. 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. Ainsi, les spins à la fin d'une ligne n'ont aucun proche voisin, voire la figure II.2. Les conditions de limites libres constituent l'approche la plus réaliste pour des situations tel que la modélisation du comportement des particules ou des nanoparticules superparamagnétiques. Dans le cas de systèmes semi-finis comme, les systèmes multicouches, les systèmes de surface et les systèmes à nanomatériaux, les deux conditions aux limites peuvent être utilisées.

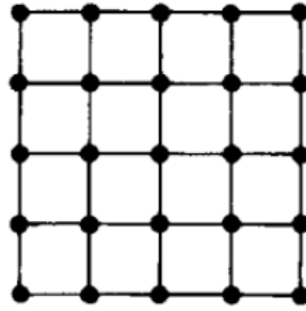


Figure II.2 : Conditions aux limites de bord libre pour le modèle d'Ising bidimensionnel [16].

II.6 Erreurs statistiques

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

II.7 Organigramme des simulations de Monte Carlo

L'algorithme de Metropolis sera utilisé pour déterminer des propriétés magnétiques des systèmes étudiés dans notre thèse. Cet algorithme peut s'appliquer à tous les modèles pour lesquels il est possible de générer des nombres aléatoires et d'y associer des variations d'énergie, tel que le modèle d'Ising utilisé dans cette étude. L'adaptation de l'algorithme Metropolis pour les simulations Monte Carlo suit les étapes suivantes (Figure II.3) :

1. On choisit une configuration initiale ; à une étape x , le système à une configuration atomique (état a) d'une énergie E_a .
2. La configuration choisit est perturbée aléatoirement pour obtenir une nouvelle configuration (état b) d'une énergie E_B . Une perturbation typique pourrait être un déplacement d'une seule particule ou comme dans notre cas du modèle d'Ising, le retournement d'un spin de "up" à "down".

3. La nouvelle configuration est considérée comme un nouvel état proposé ou tenté du système. On calcule ΔE la variation de l'énergie d'interaction des spins entre la nouvelle configuration avec un spin retourné et la configuration de départ.
4. Si $\Delta E \leq 0$ (le retournement du spin diminue l'énergie ou la laisse invariante) la proposition est acceptée et le système passe à la nouvelle configuration.
5. Si $\Delta E > 0$, on génère un nombre aléatoire $r \in [0,1[$. Si $r < \exp(-\frac{\Delta E}{K_B T})$, en fixant la constante de Boltzmann à sa valeur unitaire, la nouvelle configuration est acceptée, sinon elle est rejetée et la configuration à l'étape suivante est identique à la configuration précédente. La configuration à l'étape $n+1$ est alors soit la configuration proposée si elle est acceptée, soit la configuration d'origine (étape n) si elle est rejetée.
6. L'acceptation ou le rejet des mouvements proposés est effectué de manière à ce que les configurations soient générées en fonction des conditions données.
7. Le processus est répété à plusieurs reprises pour générer une trajectoire de configurations. La trajectoire inclut les états du système après chaque acceptation ou rejet.
8. Le calcul des grandeurs suivantes : aimantation, susceptibilité, ...

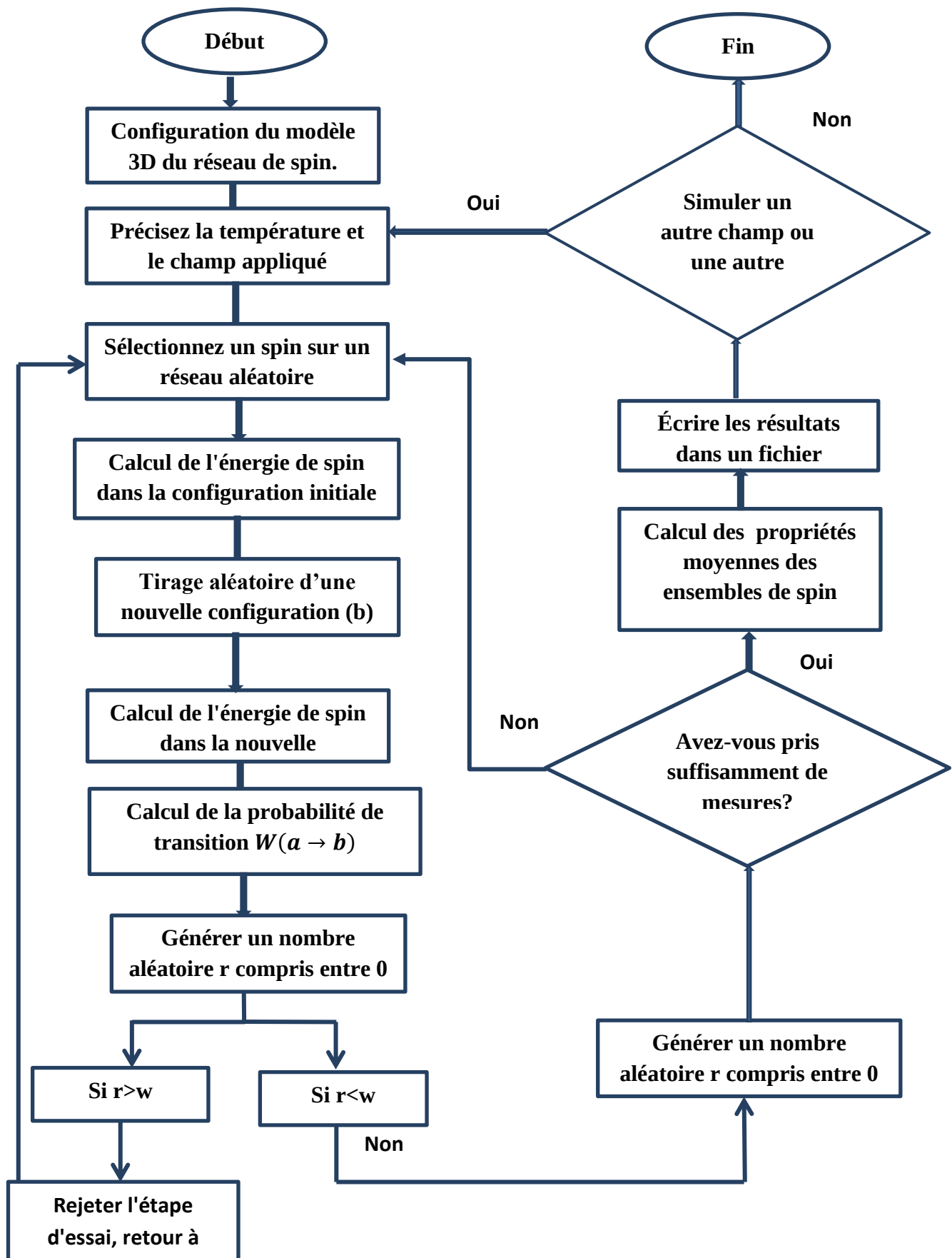


Figure II.3: Organigramme des étapes majeures des simulations Monte Carlo sous l'algorithme Metropolis.

**Chapitre III: Etude des propriétés
magnétiques des pérovskites complexes
 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$**

III.1 Introduction:

Les composés $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ sont des matériaux de la catégorie multiferroïque avec une structure de perovskite complexe de formule générale $\text{A}(\text{B}_0\text{B}_{00})\text{O}_3$ [167-70]. Les pérovskites complexes sont les pérovskites où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$... Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure [71-75].

Dans le composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, ,découvert d'abord par Smolenskii et al [76,77], les dérivations sont localisées à la position A, tandis que les ions de niobium (Nb^{5+}) et les ions de fer (Fe^{3+}) sont alternés de manière aléatoire aux positions octaédriques B_0 et B_{00} [78,79]. Les atomes de fer Fe (orbitales d partiellement remplies sur le site B) ont un moment magnétique naturel. Les interactions Fe–O–Fe à l'angle de 180° fournissent un état optimal de la condition d'ordre magnétique [67]. Dans le composé $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ Le plomb est situé en position A, les ions Co et W occupent les sites octaédriques B_0 et B_{00} de la structure [80]. Dans ce composé les atomes de cobalt Co ont un moment magnétique naturel. Les angles entre les lignes de connexion « B-oxygène-B » sont égaux à 180° , les interactions Co–O–Co produisent un état optimal des conditions d'ordre magnétique grâce à l'interaction d'échange indirecte [81–86]. La non-centrosymétrie du groupe spatial dans les complexes plomb-pérovskites multiferroïque $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ est la source naturelle de la multiferroïcité de ces composé [87–94]. Ces composés ont des candidats attrayant pour des applications potentielles, telles que les condensateurs céramiques multicouches, les technologies de stockage de données et d'autres dispositifs électroniques [95].

Dans ce chapitre on applique les simulations de Monte Carlo effectuées avec l'algorithme de Metropolis, afin de simuler et de discuter des propriétés magnétiques des composés multiferroïque perovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Dans une première étape, nous avons élaboré et discuté les diagrammes de phase de l'état fondamental pour les configurations stables. Nous présentons et discutons le comportement thermique des propriétés magnétiques et l'effet de la variation des interactions de couplage d'échange, du champ cristallin et du champ magnétique externe.

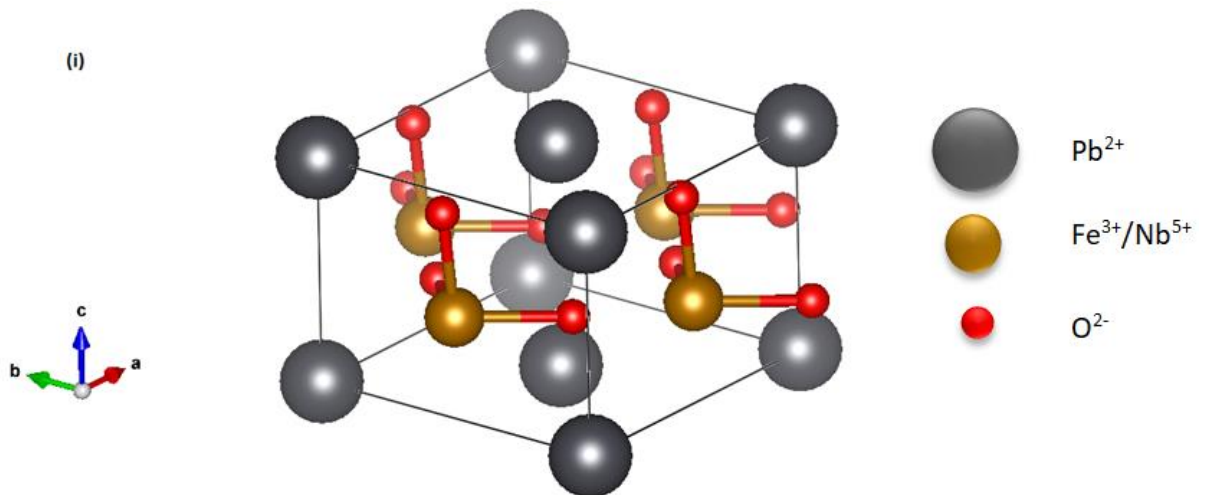
III.2 Les propriétés magnétiques de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$:

III.2.1 Modèle théorique :

Dans cette partie, nous proposons un modèle théorique pour étudier les propriétés magnétique de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. Nous avons réduit le système étudié en modèle simplifié d'Ising, afin de définir ces comportements magnétiques à l'aide des simulations de Monte Carlo (MCS), voir l'Eq (III.1). Les atomes magnétiques de ce composé sont les atomes de fer (Fe), modélisés par un moment de spin $S=5/2$. La structure atomique du composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ est représenté dans la figure III.1(i) et la structure magnétique basée sur la position des atomes de Fer est montré sur figure III.1(ii). L'Hamiltonien décrivant le système est le suivant :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle k, l \rangle} S_k' S_l' - J_3 \sum_{\langle m, n \rangle} S_m'' S_n'' - H \sum_i S_i - \Delta \sum_i S_i^2 \quad (\text{III.1})$$

Les notations $\langle i, j \rangle$, $\langle k, l \rangle$ et $\langle m, n \rangle$ correspondent à la somme des moments de spin magnétique des premier, deuxième et troisième voisin les plus proches, respectivement. Les interactions d'échange de couplage J_1 , J_2 et J_3 sont les interactions de couplage entre les moments de spin $S_i - S_j$, $S_k' - S_l'$ et $S_m'' - S_n''$, respectivement. H représente le champ magnétique externe et Δ est le champ cristallin.



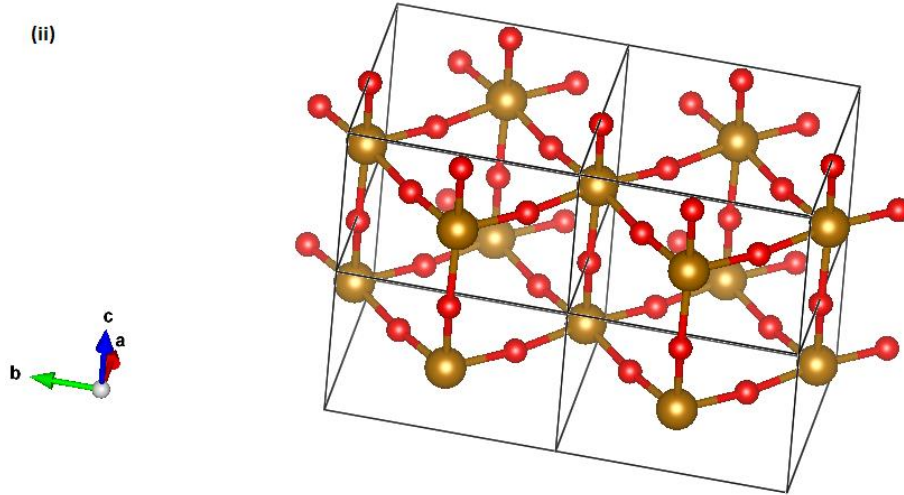


Figure III.1: Représentation schématique de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. En (i) tous les atomes du composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. En (ii) les sites d'atomes magnétiques entourés par les atomes d'oxygène.

III.2.2 Etude de la simulation Monte Carlo

Pour étudier les propriétés magnétiques de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, nous effectuons des simulations de Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis. Cette méthode est basée sur le processus de Markov utilisant l'Hamiltonien de l'Eq (III.1). En partant des configurations initiales on atteint le point d'équilibre du système étudié après avoir effectué suffisamment d'itérations. L'algorithme génère un nombre de 10^5 étapes de Monte Carlo à chaque configuration de spins et balaie la taille du système $N=L_xL_yL_z=6 \times 6 \times 6$, et les 10^4 premières configurations initiales sont rejetées. L'équilibre est atteint lorsque les conditions stationnaires sont atteintes pour le système étudié. Lorsque l'équilibre est atteint, l'algorithme utilisé accepte ou rejette les configurations en fonction de la probabilité basée sur la statistique de Boltzmann. Ainsi, le calcul des paramètres physiques tels que l'aimantation, la susceptibilité magnétique, la chaleur et l'énergie spécifiques du système est effectué. Ces paramètres sont calculés en utilisant les expressions suivantes :

L'énergie totale du système par site est de :

$$E = \frac{1}{N} \langle H \rangle \quad (\text{III.2})$$

L'aimantation totale du système :

$$M = \frac{1}{N} \langle \sum_i S_i \rangle \quad (\text{III.3})$$

La susceptibilité totale et la chaleur spécifique :

$$\chi = \frac{\beta}{N} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (\text{III.4})$$

$$c_v = \frac{\beta^2}{N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (\text{III.5})$$

Avec : $\beta = \frac{1}{k_B T}$, ou k_B est la constante de Boltzmann constant prenant sa valeur unit, T est la température absolue.

III.2.3 Résultats et discussions :

Dans cette partie, nous présentons et discutons premièrement, les diagrammes de phase de l'états fondamental du composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ en l'absence de toute fluctuation de température ($T=0\text{K}$). Deuxièmes, nous analysons le comportement thermique de l'aimantation et de la susceptibilité du système, ainsi que le comportement de l'aimantation en fonction des différents paramètres physiques.

III.2.3.1 Diagrammes de phase d'état fondamental :

Afin d'établir les configurations stables de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, nous utilisons l'Hamiltonien de l'équation (III.1). Le nombre total de configurations stables est $6=2 \times S+1$ (avec $S=5/2$ correspondant au moment de spin magnétique de Fe^{3+}). Chaque configuration stable correspond au minimum d'énergie donnée par l'Hamiltonien décrivant le système. Les configurations stables sont illustrées dans les différents diagrammes de phase représentés sur les Figures III.2, III.3 et III.4.

Nous illustrons à la figure III.2 les résultats correspondants dans les plans : (H, Δ), (H, J_2), (H, J_3), (J_1), (J_2), (Δ , J_3), (J_1 , J_2) et (J_2 , J_3). La figure 2a, tracée dans le plan (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$, montre que les configurations possibles sont les suivantes : $(-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2)$. A partir de cette figure, les seules phases stables sont $(-5/2, +5/2)$ pour $\Delta \geq 3$. Une symétrie parfaite est trouvée dans le plan (Δ , H), selon l'axe $H=0$. De plus, les autres phases $(-3/2, -1/2, +1/2, +3/2)$ semblent stables pour $\Delta < -3$.

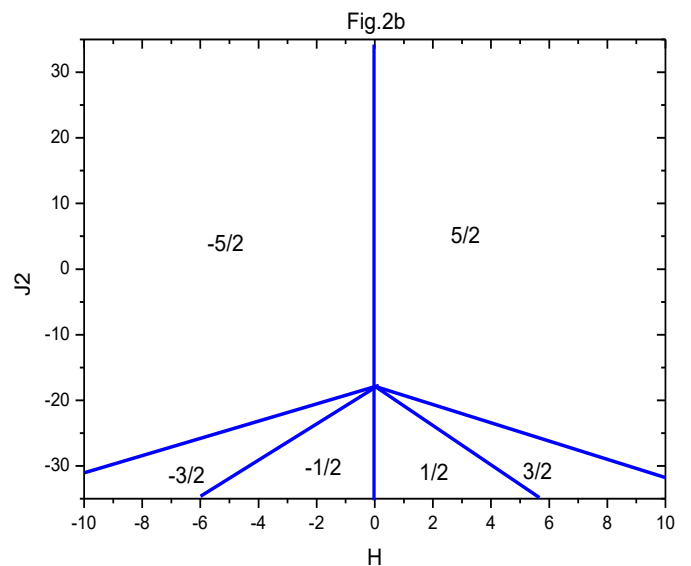
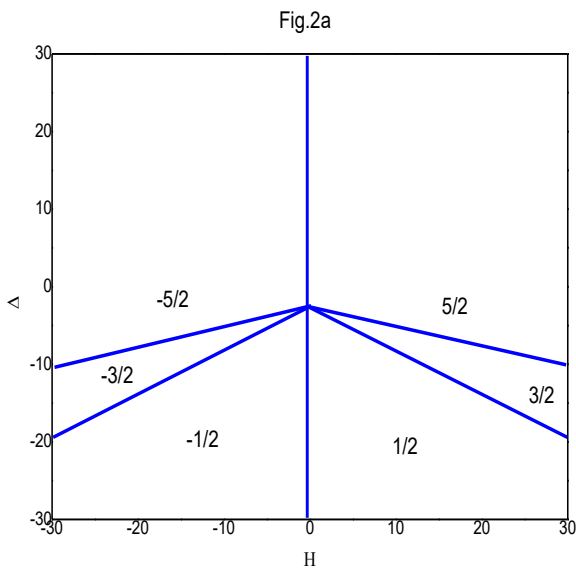
Afin de contrôler la compétition entre le champ magnétique externe H et le couplage d'échange J_2 , nous illustrons les phases stables dans la Fig.2b dessiné sur le plan (H, J_2). A partir de cette figure, on peut dire que les mêmes phases sur la Fig.2a sont stables. En excluant les phases (-

5/2, +5/2), toutes les autres phases sont stables pour $J_2 < -20$, ainsi que la surface occupée par la phase (-5/2, +5/2) a été augmentée.

Pour étudier l'effet de la troisième interaction d'échange J_3 et du champ magnétique externe H , nous illustrons le plan (H, J_3) correspondant à la figure.2c. Une topologie analogue à celle de Fig.2a est trouvée dans cette figure. En particulier, les phases (-5/2, +5/2) sont toujours présentes pour $J_3 > 0$. La surface occupée par les phases (-1/2, +1/2) a également été augmentée.

Pour examiner l'effet des différents couplages d'échanges (J_1 , J_2 et J_3) et du champ cristallin sur les phases stables du système, nous avons tracé sur la figure III.3 les résultats obtenus dans les plans (Δ, J_1) , (Δ, J_2) et (Δ, J_3) . Sur les figures 3a, 3b et 3c, les phases (-5/2, +5/2) se sont révélées stables pour des valeurs importantes et positives du champ cristallin ; tandis que les phases (-1/2, +1/2) sont stables dans la région où $\Delta < 0$ et J_1 , J_2 et J_3 sont négatifs et prennent de grandes valeurs.

La figure III.4 a pour objet de vérifier l'effet des différents couplages d'échanges (J_1 , J_2 et J_3) sous une valeur fixe du champ magnétique externe. Sur les deux figures 4a et 4b, les phases (-5/2, +5/2) se sont avérés stables pour les valeurs grandes et positives de différentes interactions de couplage d'échange ; tandis que les phases (-1/2, +1/2) ne sont stables que dans les régions où J_1 , J_2 et J_3 sont négatives avec des valeurs élevées.



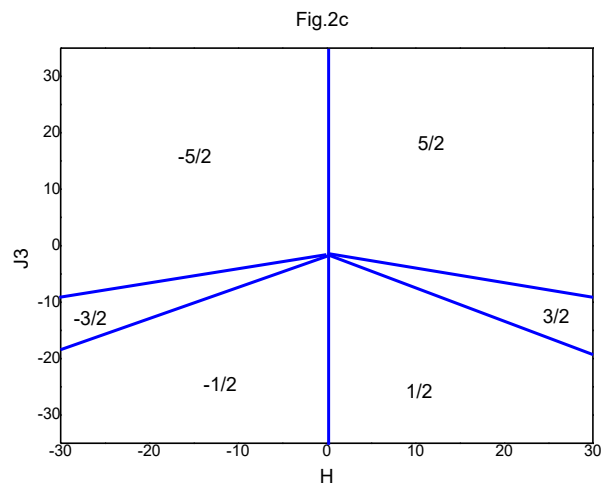


Figure III.2: Diagrammes de phase de l'état fondamentale dans les plans : (a) (H, Δ) pour $J1=J2=J3=1$, (b) $(H, J2)$ pour $\Delta=0$ et $J1=J3=1$, (c) $(H, J3)$ pour $\Delta=0$ et $J1=J2=1$.

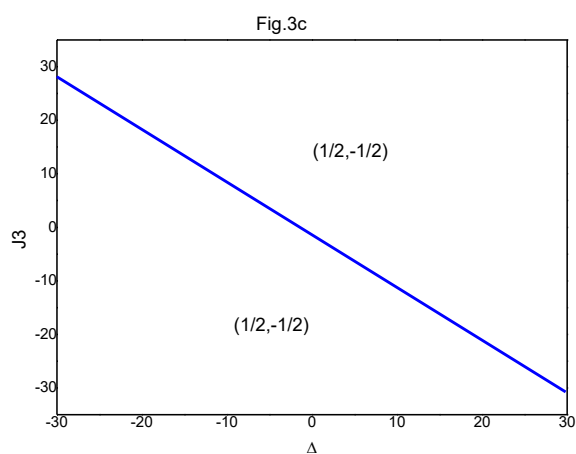
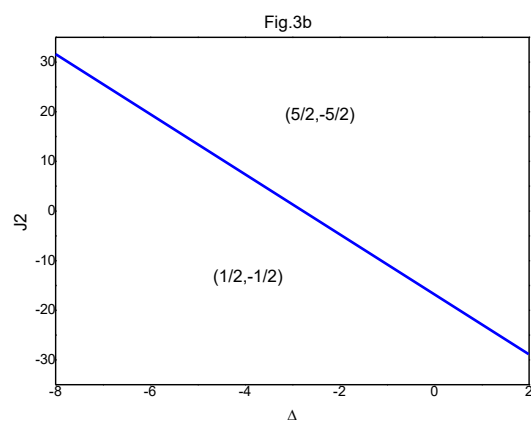
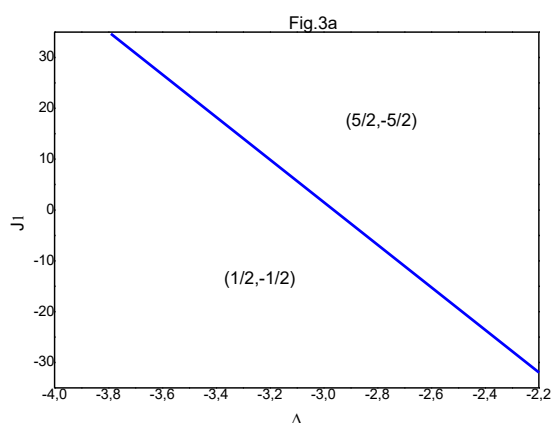


Figure III.3: Diagrammes de phase de l'état fondamentale dans les plans : (a) $(\Delta, J1)$ pour $H=0$ et $J2=J3=1$, (b) $(\Delta, J2)$ pour $H=0$ et $J1=J3=1$, (c) $(\Delta, J3)$ pour $H=0$ et $J1=J2=1$.

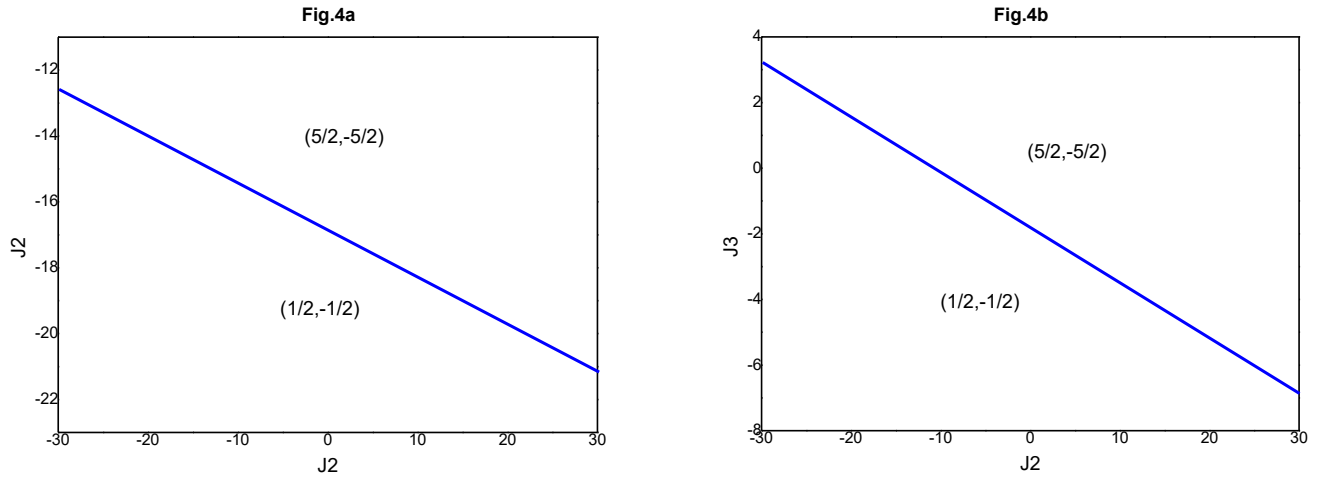


Figure III.4: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans : (a) (J_1, J_2) pour $H=0$, $\Delta=0$ et $J_3=1$ et (b) (J_2, J_3) pour $H=0$, $\Delta=0$ et $J_1=1$.

III.2.3.2 Résultats des simulations Monte Carlo :

Pour étudier le comportement thermique à la fois de l'aimantation et de la susceptibilité du système, nous avons tracé sur la figure III.5, les résultats obtenus pour différentes valeurs du champ cristallin : $\Delta=-1, 5$ et 10 , en l'absence du champ magnétique externe ($H=0$). Les figures 5a, 5b et 5c montrent clairement qu'à très basse température, l'aimantation totale prend la valeur $M = 2,5$, ce qui est bien en accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental pour toute valeur du champ cristallin, voir Fig. III.2a. Le comportement des susceptibilités magnétiques présente également un pic autour de la valeur T_t de la température de transition. Ces températures de transition sont déplacées vers des valeurs de température plus élevées lors de l'augmentation du champ cristallin. En fait, pour $\Delta=-1$, cette température est voisine de $T_t \approx 100$ K, alors que pour $\Delta=5$ cette température est approximativement $T_t \approx 125$ K et $T_t \approx 142$ K pour $\Delta=10$.

Sur la Figure III.6, nous illustrons la chaleur spécifique totale en fonction de la température pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -5, 0$ et 5 . Les résultats tracés sur la figure III.5 sont confirmés par les résultats tracés sur cette figure concernant la température de transition du composé $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. En fait, la chaleur spécifique présente un pic autour de chaque température de transition du système. Cette température est voisine de $T_t \approx 2$ K pour $\Delta = -5$, alors que pour $\Delta = 0$ cette température est proche de $T_t \approx 6$ K, alors que pour $\Delta = 5$ cette température de transition est d'environ 16 K.

Afin d'inspecter le comportement thermique de l'énergie totale, nous avons tracé sur la figure III.7 les résultats obtenus pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin. L'énergie totale atteint sa valeur de saturation lors de l'augmentation de la température. Cette température de saturation est d'environ 10 K pour $\Delta=-5$, alors que pour $\Delta=0$, la saturation est atteinte à la température de 100 K et à 200 K pour $\Delta=5$.

Pour examiner l'effet de la variation du champ cristallin sur l'aimantation totale, nous traçons sur la figure III.8 les résultats obtenus pour $H=0$ et $T=1$. La Figure 8a montre ce comportement pour $J_1=J_2=J_3=1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H=-5$, $H=1$, $H=5$, $H=10$ et $H=20$. D'après cette figure la saturation de l'aimantation suit le signe du champ magnétique externe. De plus, en augmentant le champ externe, la magnétisation totale atteint rapidement sa saturation. Pour étudier l'effet de la variation de la température sur le comportement des aimantations totales lors de l'augmentation du champ cristallin, nous illustrons à la Fig.8b les résultats obtenus pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de température $T=1$, 10 et 30 K. Ces résultats montrent que pour les valeurs négatives de Δ , les valeurs de température croissantes n'affectent pas les aimantations totales. En outre, la phase paramagnétique est la plus stable. Pour les valeurs positives du champ cristallin, le fait d'augmenter le champ cristallin conduit à la saturation des aimantations totales avec une phase ordonnée pour la température de base et la phase paramagnétique pour des valeurs de température élevées.

L'effet de la variation de l'interaction de couplage d'échange J_1 sur le comportement des aimantations totales en fonction du champ cristallin est illustré à la figure 8c. Les résultats sont donnés pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_1=-4$, -1 , 4 et $J_2=J_3=1$. Pour les valeurs négatives et non nulles de Δ , la variation de l'interaction de couplage d'échange J_1 n'a pas d'effet sur les aimantations totales et le système subit la phase paramagnétique. Lorsque le champ cristallin prend des valeurs positives, les aimantations totales atteignent leur saturation en respectant le signe de l'interaction de couplage d'échange J_1 . Les valeurs de saturation obtenues pour la température de $T=1$ K sont : $+5/2$ ou $-5/2$, ce qui est en bon accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental, voir la Figure III.2a.

Lors de l'inspection de l'effet de la variation des valeurs d'interaction de couplage d'échange J_2 , nous présentons sur la Fig.8d le comportement des aimantations totales en fonction du champ cristallin pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_2=-4$, -1 , 4 et $J_1=J_3=1$. Pour les valeurs négatives du champ cristallin, on obtient soit la phase

paramagnétique, soit une phase proche avec un ordre magnétique dépendant du signe de l'interaction de couplage d'échange J_2 . La saturation des aimantations est atteinte avec un signe opposé à celui de l'interaction de couplage d'échange J_2 .

Pour compléter cette étude, nous présentons à la figure 8e l'effet de la variation de l'interaction de couplage d'échange J_3 sur le comportement des aimantations totales pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_3=-4, -1, 4$ et $J_1=J_2=1$. Pour une valeur négative de l'interaction de couplage d'échange J_3 , l'augmentation des valeurs du champ cristallin n'affecte pas le comportement des aimantations totales qui stagnent dans la phase paramagnétique. Alors que pour une valeur positive de l'interaction de couplage d'échange J_3 (par exemple, $J_3=-4$ sur la figure 8e), dans la région où Δ prend des valeurs négatives et non nulles, l'aimantation totale subit une saturation en conservant la phase intermédiaire $M=-1/2$. Tandis que, pour les valeurs positives du champ cristallin, l'aimantation totale atteint sa saturation avec la valeur du moment de spin maximal $-5/2$.

Afin d'étudier l'effet des variations des différentes interactions de couplage d'échanges sur le comportement des aimantations totales, nous illustrons sur la figure III.9 les résultats obtenus pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs du champ cristallin $\Delta=-5, -1$ et 5 . La figure 9a est tracée en fonction de l'interaction de couplages d'échange J_1 pour $J_2=J_3=1$. D'après cette figure on remarque que l'interaction croissante des couplages d'échange J_1 n'affecte pas la variation de la magnétisation totale lors de la fixation du champ cristallin. Selon le signe du champ cristallin, la magnétisation totale atteint sa valeur de saturation qui est un des états intermédiaires possible : $-1/2$ (pour $\Delta=+5$) ou $+5/2$ (pour $\Delta=-5, -1$). La figure 9b représente le comportement des aimantations totales en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta=-5, -1$ et 5 . D'après cette figure, le comportement de la magnétisation totale change brusquement lorsque le signe de l'interaction des couplages d'échange J_2 change. De plus, pour les valeurs positives de J_2 , la valeur de saturation de l'aimantation atteint la valeur $+5/2$ du diagramme de phase de l'état fondamental.

Pour examiner l'effet de la variation des interactions J_1 , J_2 et J_3 des différents couplages d'échange sur le comportement des aimantations totales, pour des valeurs fixes de température. Nous présentons sur les figures 9c, 9d et 9e les résultats obtenus pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K. La figure 9c indique les résultats obtenus en variant l'interaction J_1 . Pour une valeur fixe du paramètre J_1 quel que soit son signe, l'effet de température croissante consiste à diminuer la valeur de saturation de l'aimantation

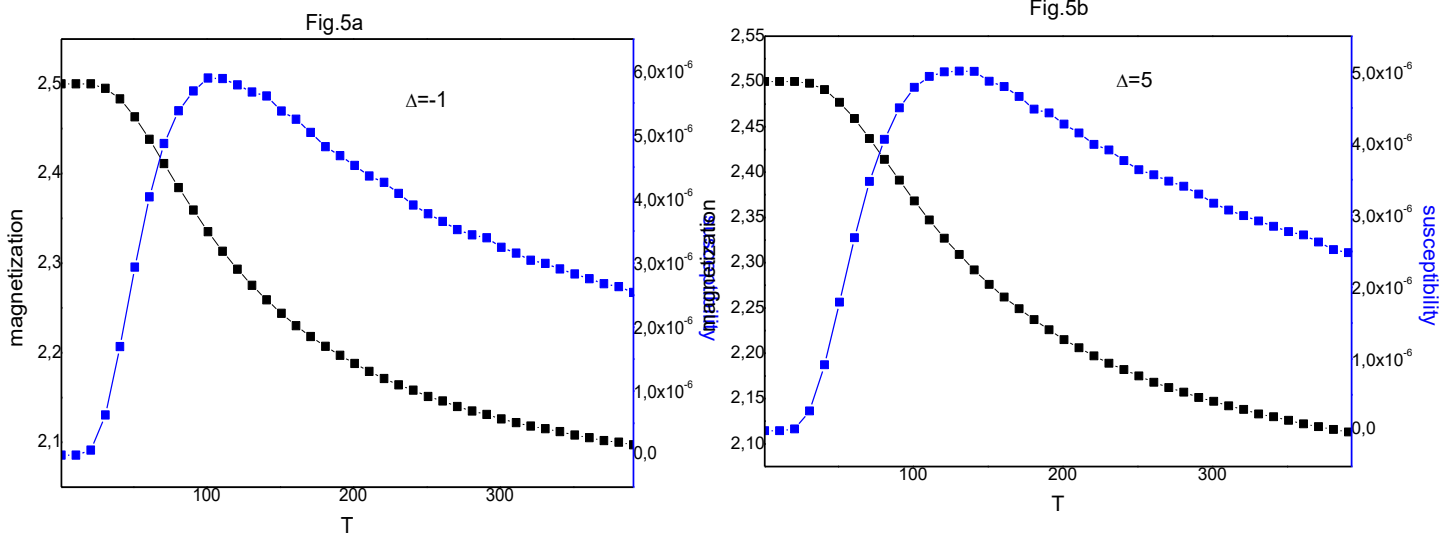
totale. Le changement de signe du paramètre J_1 affecte peu la valeur de saturation de l'aimantation totale. Sur la La figure 9d, nous fournissons les résultats obtenus des aimantations totales en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température : $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K. Une transition du premier ordre se produit dans le comportement des aimantations totales autour de la valeur d'interaction de couplage d'échange $J_2 \approx 0$. En outre, le fait d'augmenter les valeurs de la température, pour une valeur fixe de J_2 , a pour conséquence de réduire la valeur de la saturation de l'aimantation totale indépendamment du signe de ce paramètre. Pour compléter l'étude du comportement des aimantations totales, nous présentons à La figure 9e les résultats obtenus en fonction de J_3 pour $J_1=J_2=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K. Là encore, une transition de premier ordre apparaît dans cette figure autour de la valeur $J_3 \approx 0$. La phase paramagnétique persiste pour les valeurs négatives du paramètre J_3 pour toute valeur tempérée. Dans la région où $J_3 > 0$, la valeur de saturation $+5/2$ de l'aimantation totale est atteinte lors de l'augmentation croissante des valeurs positives du paramètre J_3 .

Les cycles d'hystérésis de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})$ sont présentées sur la figure III.10 en fonction du champ magnétique externe H , en l'absence de tout effet de champ cristallin ($\Delta=0$). L'effet de la variation de la température est présenté sur la figure 10a pour $T=1$, 10, 30 et 100 K et des valeurs fixes de $J_1=J_2=J_3=1$. A partir de cette figure, il est a noté que non seulement la surface du cycle d'hystérésis diminue lorsque la température est augmentée, mais également le champ coercitif correspondant et la saturation de l'aimantation totale pour une valeur de température fixe.

L'effet de la variation des différentes interactions de couplage d'échange J_1 , J_2 et J_3 est résumé sur les figures 10b, 10c et 10d pour une valeur de température fixe de $T=1\text{K}$, respectivement. Sur la figure 10b, tracée pour $J_2=J_3=1$ et $T=1$ K, l'effet de la variation de l'interaction de couplage d'échange J_1 de $J_1 = -4, -1$ à $+4$, n'affecte pas de manière appréciable les cycles d'hystérésis obtenus. Afin de montrer l'effet de la variation du paramètre J_2 de $J_2 = -4, -1$ à 4 et des valeurs fixes des autres interactions $J_2=J_3=1$ et une température $T=1$ K, nous présentons sur la figure 10c les résultats obtenus. En augmentant l'interaction de couplage d'échange J_2 , non seulement la surface du cycle augmente, mais aussi la valeur de la saturation en aimantation. Pour étudier l'influence de la variation du paramètre J_3 sur le comportement des cycles d'hystérésis, nous montrons sur la figure 10d les résultats obtenus pour $J_3=4, -1$ et -4 , $J_2=J_1=1$ et une température fixe de $T=1$ K. A partir de cette figure, on constate que pour les

valeurs positives de J_3 , la surface du cycle d'hystérésis est importante et ne présente aucune boucle. Sinon, pour les valeurs négatives du paramètre J_3 , non seulement la surface des cycles diminue, mais également on a l'apparition de boucles. De plus, il faut noter que la valeur de saturation de l'aimantation n'est pas affectée par l'augmentation des interactions de couplage d'échange J_3 . Pour compléter cette étude, nous avons sur la figure 10e les résultats des cycles d'hystérésis lors de la variation des valeurs du champ cristallin de $\Delta = -5$ à 10, pour des valeurs fixes de $J_1=J_2=J_3=1$ et $T=1$ K. La figure montre que l'effet croissant du champ cristallin consiste à augmenter la surface des boucles et le champ coercitif correspondant.

la figure III.11 représente la variation du champ coercitif en fonction du champ cristallin, pour une valeur de température fixe $T=1$ K et pour des interactions de couplage d'échange fixes $J_1=J_2=J_3=1$. Il est clair de cette figure que le nombre de requêtes coercitives augmente linéairement pour $\Delta < 5$. D'autre part, ce paramètre n'est pas affecté par la variation du champ cristallin dans la région où $\Delta > 5$. Ceci est probablement dû au fait que le cycle de l'hystérésis ne peut pas augmenter indéfiniment lorsque le champ cristallin augmente.



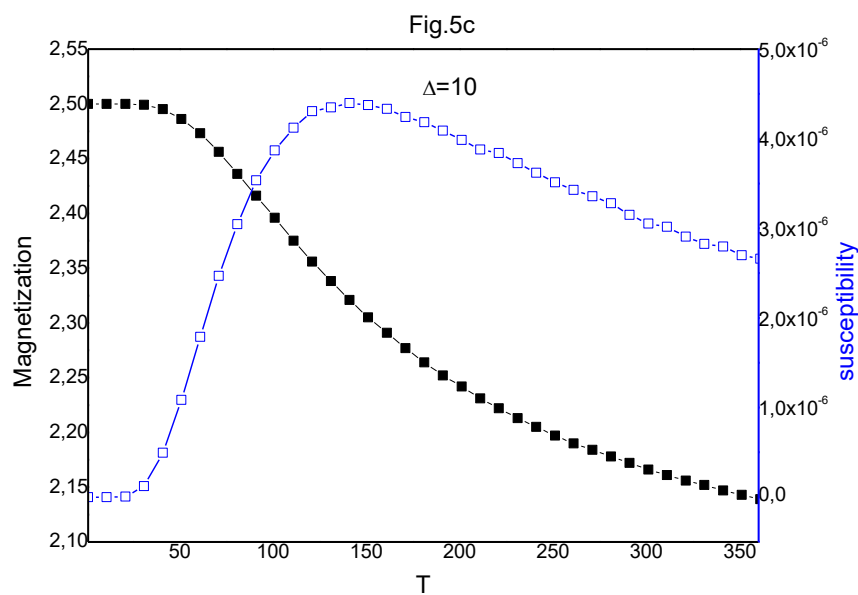


Figure III.5: Variation des aimantations totales et des susceptibilités en fonction de la température pour $H=0$, en (a) pour $\Delta = -1$, en (b) pour $\Delta = 5$ et en (c) pour $\Delta = 10$.

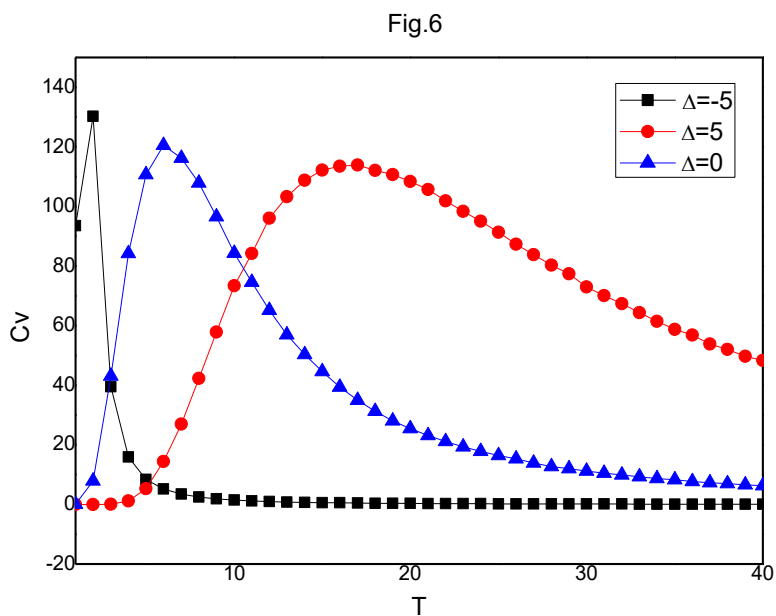


Figure III.6: Chaleur spécifique totale en fonction de la température pour $H = 0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta=-5, 0$ et 5 .

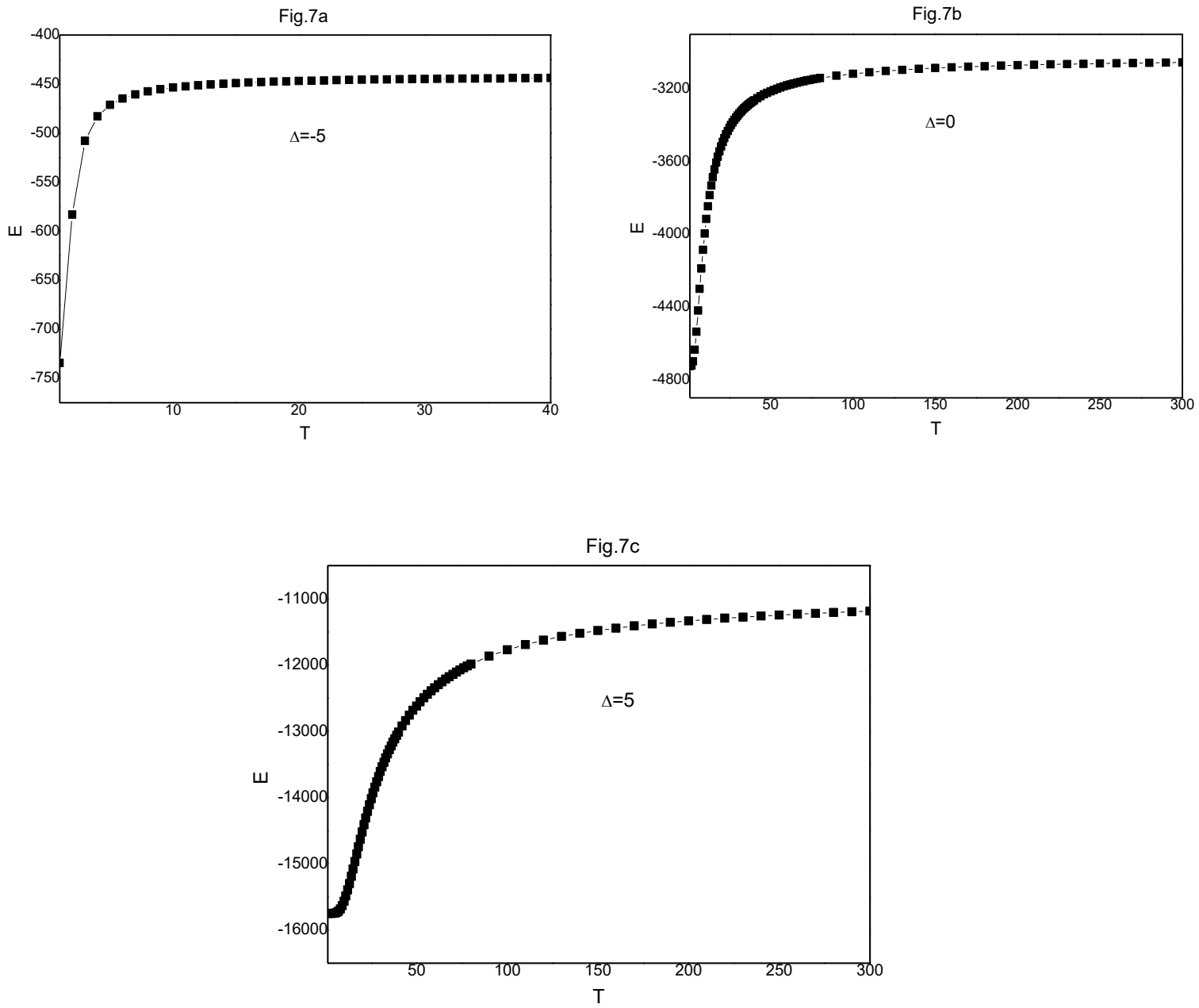
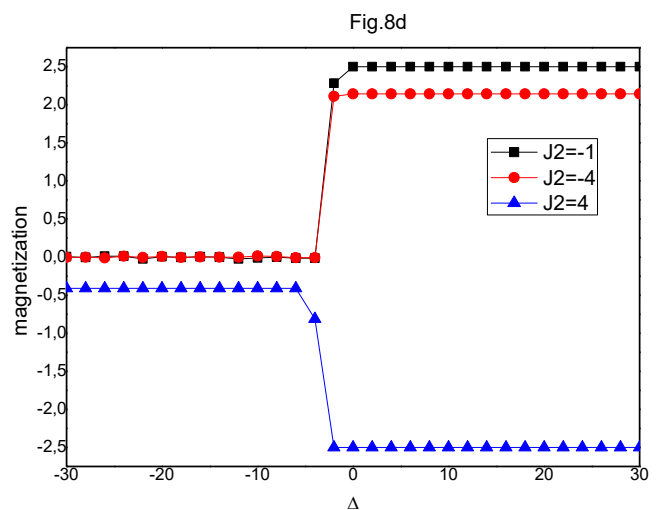
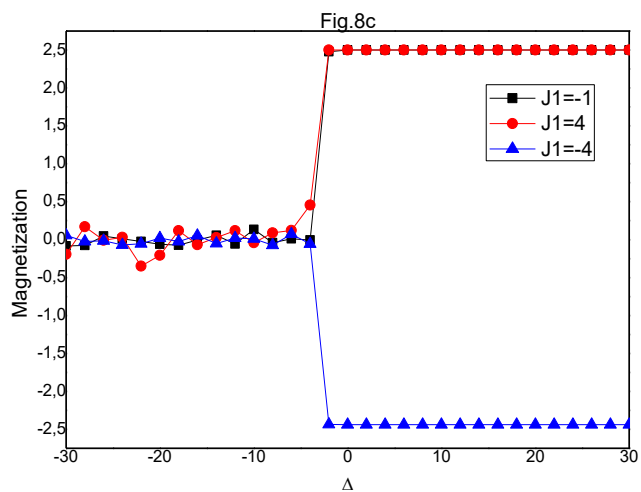
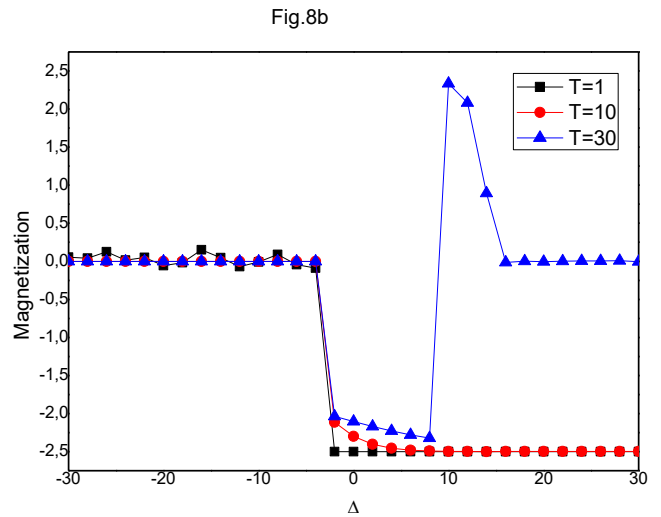
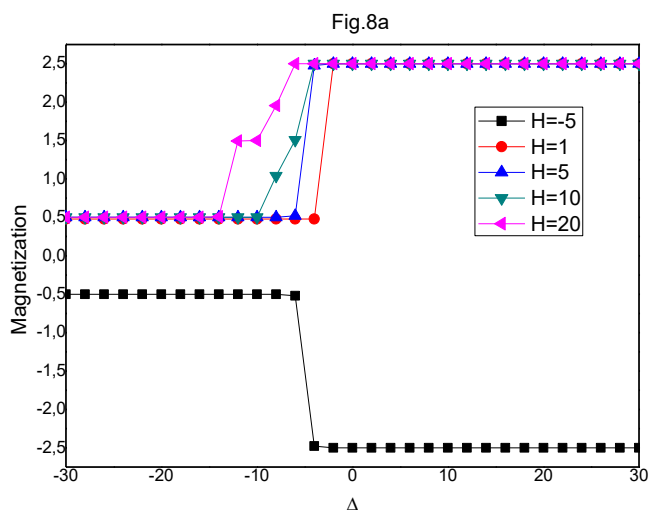


Figure III.7: Le comportement thermique de l'énergie totale pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin, en (a) pour $\Delta=-5$, en (b) pour $\Delta=0$ et en (c) pour $\Delta=5$.



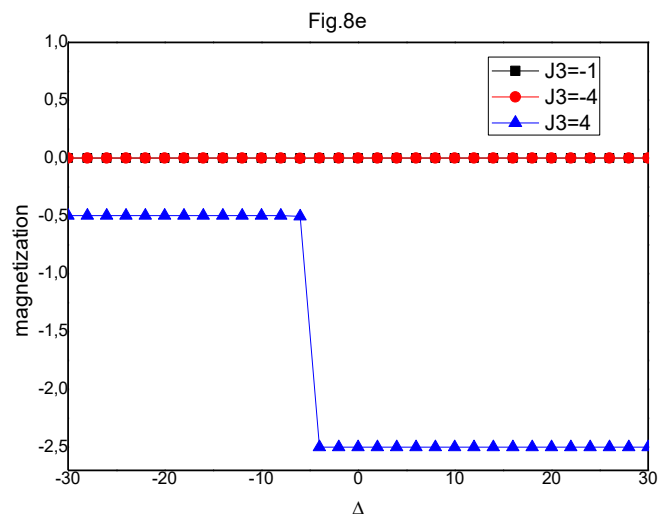
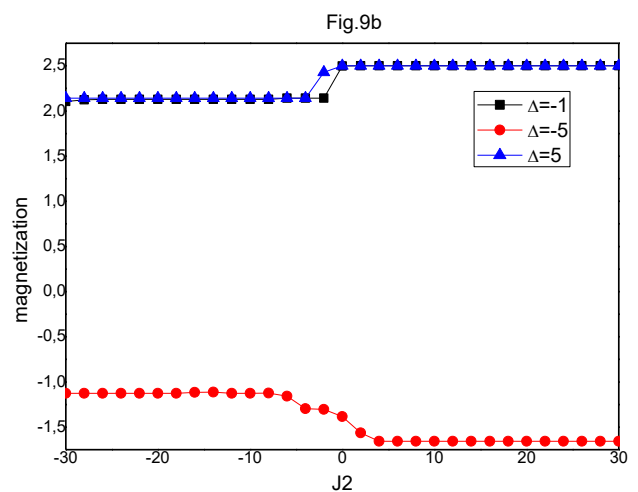
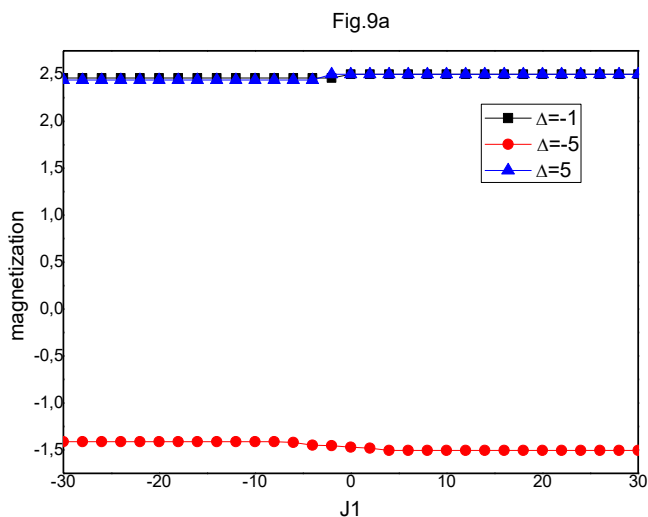


Figure III.8: La magnétisation totale en fonction du champ cristallin. En (a) pour $T=1$ K, $J1=J2=J3=1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H=-5, H=1, H=5, H=10$ et $H=20$. Dans (b) pour $H=0$, $J1=J2=J3=1$ et différentes valeurs de température $T=1, 10$ et 30 K. Dans (c) pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J1=-4, -1, 4$ et $J2=J3=1$. En (d) pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J2=-4, -1, 4$ et $J1=J3=1$. En (e) pour $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J3=-4, -1, 4$ et $J1=J2=1$.



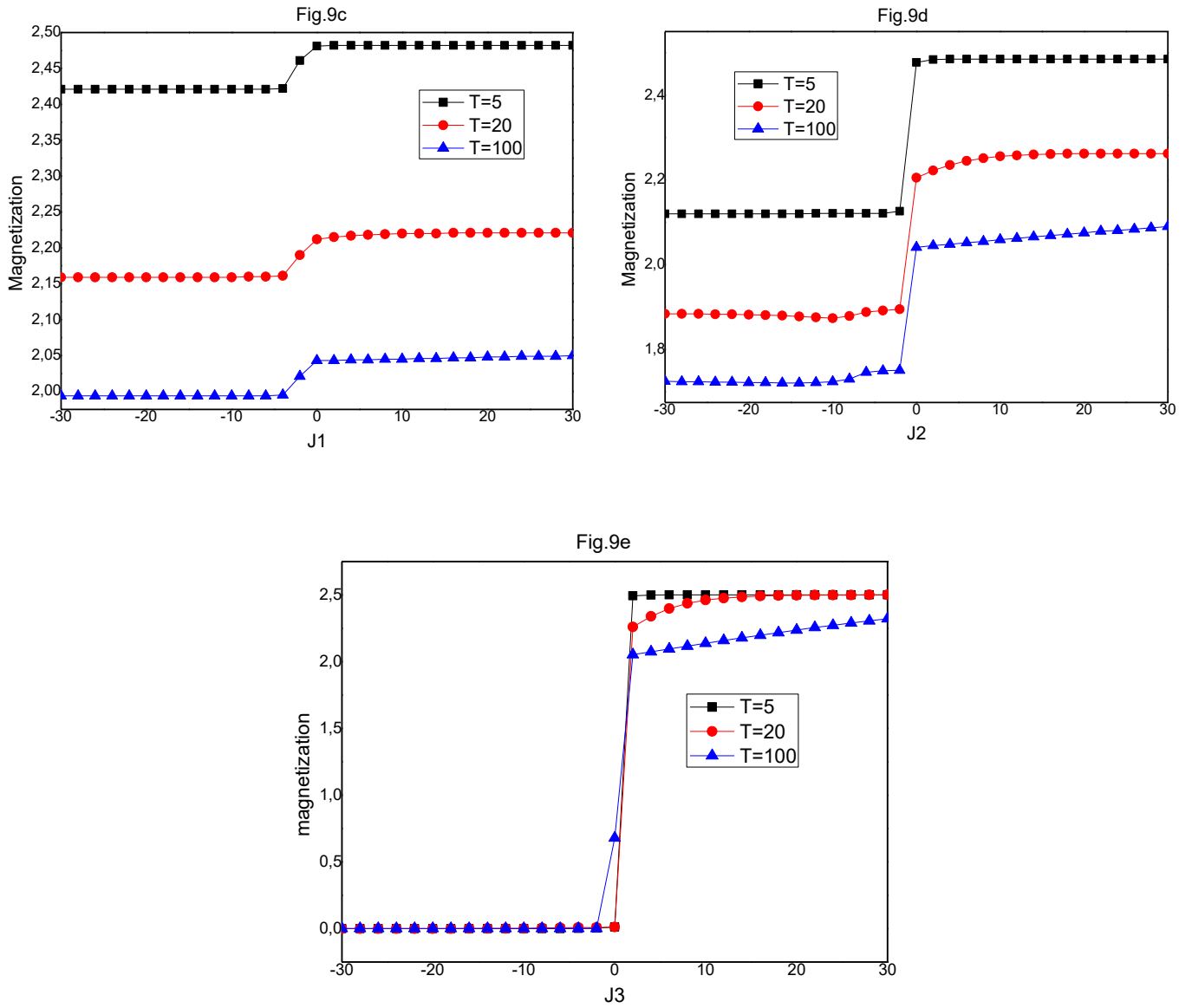


Figure III.9: aimantation totale en fonction des interactions de couplage avec les échanges., En (a) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -5, -1$ et 5 ; dans (b) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $T=1$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -5, -1$ et 5 ; dans (c) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K; dans (d) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K; dans (e) en fonction de J_3 pour $J_1=J_2=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=5$, $T=20$ et $T=100$ K.

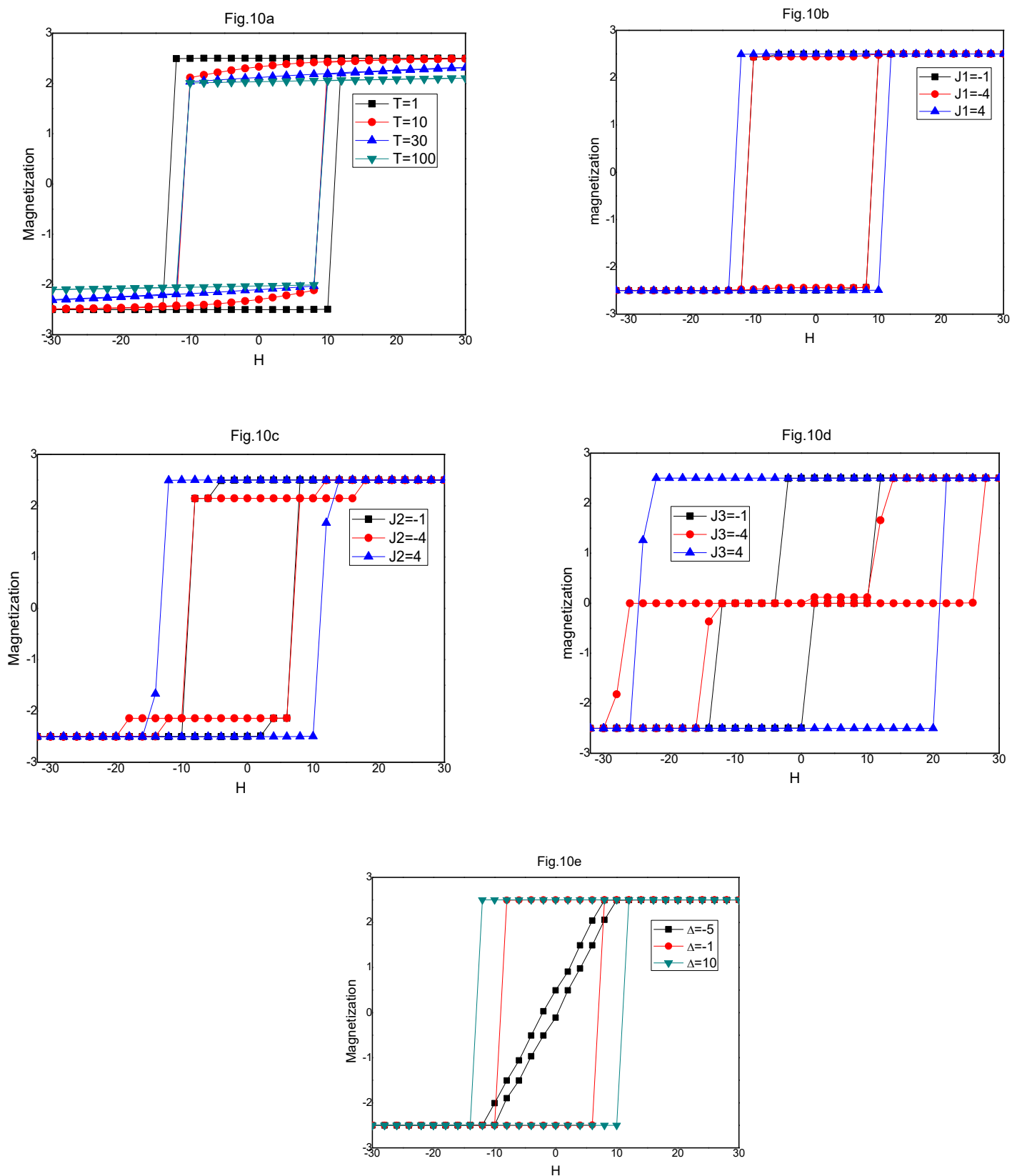


Figure III.10: La variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H pour $\Delta=0$. En (a) pour $T=1, 10, 30$ et 100 K et des valeurs fixes de $J1=J2=J3=1$. Dans (b) pour $J1=4, -1$ et

-4, $J_2=J_3=1$ et $T=1$ K. Dans (c) pour $J_2=4$, -1 et -4, $J_2=J_3=1$ et $T=1$. In (d) pour $J_3=4$, -1 et -4, $J_2=J_1=1$ et $T=1$ K. In (e) pour $\Delta=10$, -1 et -5, $J_1=J_2=J_3=1$ et $T=1$.

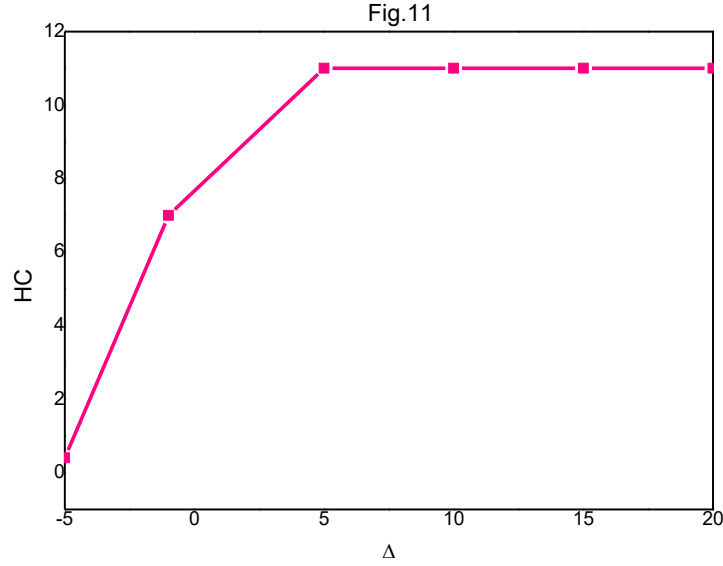


Figure III.11: Variation du champ coercitif en fonction du champ cristallin. Pour $T=1$ K et $J_1=J_2=J_3=1$.

III.3 Les propriétés magnétiques de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$:

III.3.1 Modèle théorique :

Dans cette partie, nous élaborons un modèle décrivant la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ pour étudier les propriétés magnétiques et le comportement critique de ce composé à l'aide de simulations de Monte Carlo (MCS) selon l'algorithme de Metropolis, voir Eq. (III.6). Les atomes magnétiques de ce composé sont des atomes de Co, modélisés par le moment de spin $S=3/2$. Nous rappelons qu'un tel système magnétique est modélisé par un modèle d'Ising. La structure des atomes magnétiques de ce composé est illustrée à la figure III.12. En fait, la figure 12a est une représentation schématique de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, tracée à l'aide du logiciel Vesta. Dans la figure 12b, nous présentons les seuls sites d'atomes magnétiques (Co) entourés par des atomes d'oxygène. L'Hamiltonien modélisant le système étudié s'exprime comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_2 \sum_{\langle k,l \rangle} S_k' S_l' - J_3 \sum_{\langle m,n \rangle} S_m'' S_n'' - H \sum_i S_i - \Delta \sum_i S_i^2 \quad (\text{III.6})$$

Les notations $\langle i, j \rangle$, $\langle k, l \rangle$ et $\langle m, n \rangle$ représentent la somme des moments de spin magnétique des premier, deuxième et troisième plus proches voisins (Co), respectivement. H est le champ magnétique externe et Δ représente le champ cristallin provoqué par les atomes d'oxygène. Les interactions d'échange de couplage sont :

J_1 : Entre les premiers atomes de Co voisins modélisés par les spins S_i et S_j .

J_2 : Entre les atomes de Co du second voisin modélisés par les spins S_k' et S_l'

J_3 : Entre les atomes de Co de troisième voisin modélisés par les spins S_m'' et S_n'' .

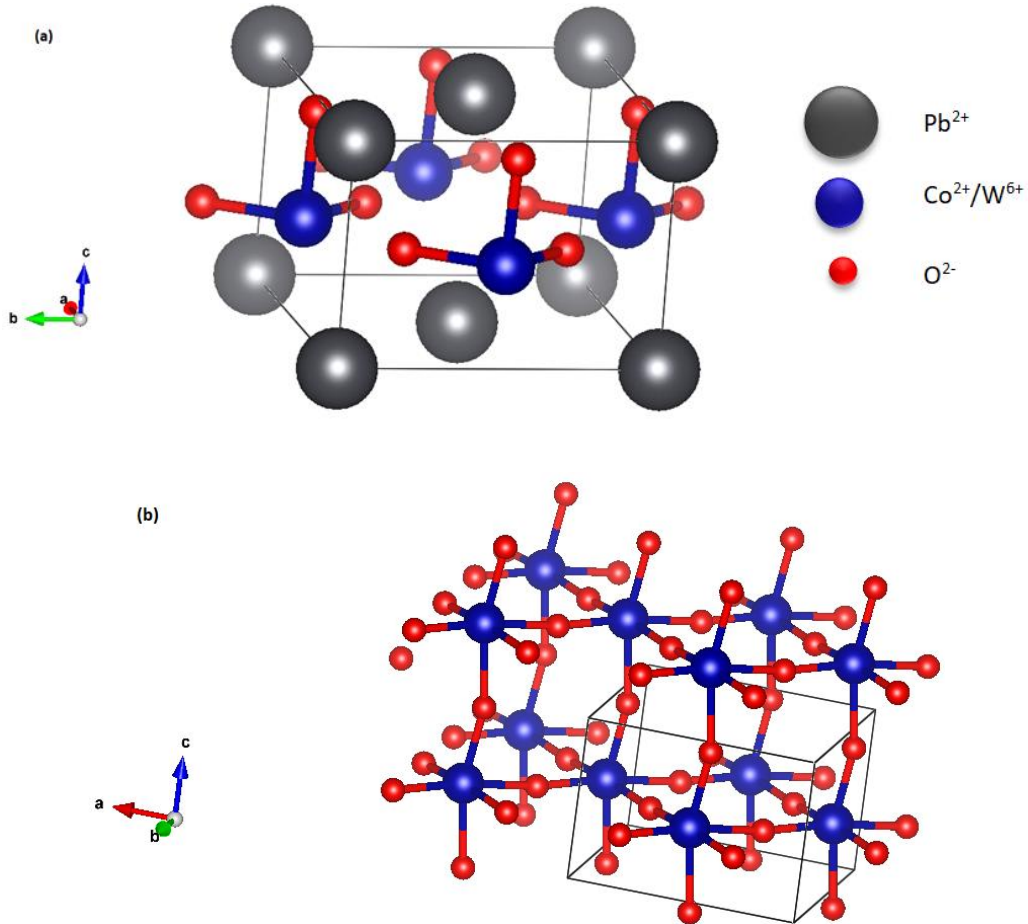


Figure III.12: Représentation schématique de la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Dans (a) nous présentons tous les atomes du composé $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Dans (b), nous illustrons uniquement les sites d'atomes magnétiques (Co) entourés par les atomes d'oxygène.

III.3.2 Résultats et discussions :

III.3.2.1 Diagrammes de phase d'état fondamental :

Pour élaborer les diagrammes de phase des statistiques de la masse des propriétés magnétiques du $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ de type pérovskite, nous utilisons les simulations de Monte Carlo sous l'algorithme Metropolis. En fait, nos calculs sont basés sur l'étude des phases stables de différentes configurations, en utilisant l'Hamiltonien d'équation. (III.16). Le nombre total de configurations stables est $5=2 \times S + 1$ (avec $S=3/2$, le moment de spin magnétique de Co^{2+}). Chaque configuration stable est égale à l'énergie minimale donnée par l'Hamiltonien.

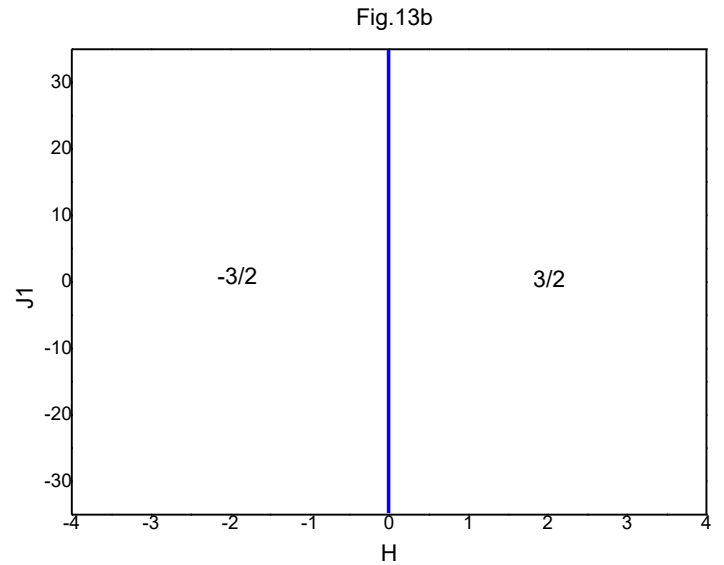
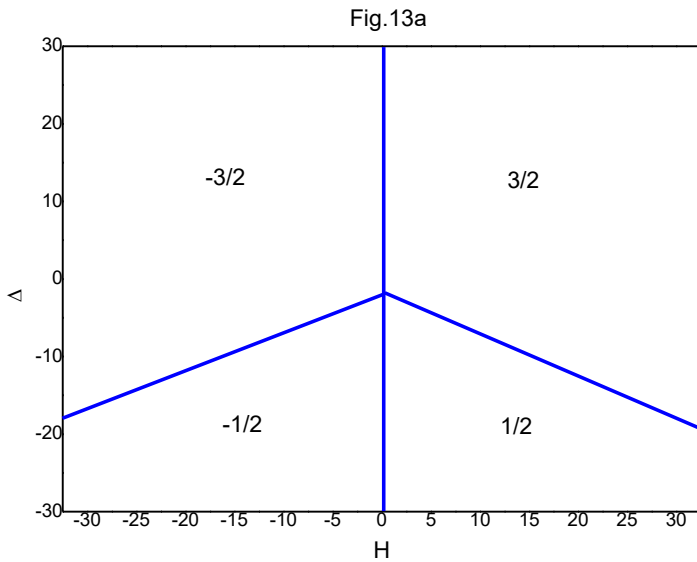
Dans la figure III.13, nous avons tracé les configurations stables dans différents diagrammes de phase, pour différents paramètres physiques. Nous présentons sur cette figure les résultats dans les plans : (H, Δ) , (H, J_1) , (H, J_2) , (H, J_3) , (Δ, J_1) , (Δ, J_2) , (Δ, J_3) , (J_1, J_2) , (J_1, J_3) et (J_2, J_3) . La figure 13a, tracée dans le plan (H, Δ) pour $J_1=J_2=J_3=1$, montre que les configurations possibles sont : $(-3/2, -1/2, +1/2, +3/2)$. À partir de cette figure, nous avons constaté que pour $\Delta \geq -5$, les seules phases stables étaient : $-3/2$ pour les valeurs négatives du champ externe H et $+3/2$ pour $H > 0$. Par contre, les autres phases $(-1/2$ et $+1/2)$ semblent stables pour $\Delta < -5$. Une symétrie parfaite est constatée dans le plan (Δ, H) , selon l'axe $H=0$.

Pour étudier la compétition entre le champ magnétique externe H et le couplage d'échange J_1 , on trace dans le plan (H, J_1) la figure 13b montrant les phases stables. Il ressort clairement de cette figure que les valeurs maximales du moment de spin se trouvent être les phases stables. Il y a une symétrie, selon l'axe $H=0$, pour $H > 0$, la seule phase stable est $-3/2$ et $+3/2$ pour les valeurs négatives du champ magnétique externe. Dans la figure 13c tracée dans le plan (H, J_2) pour $J_1=J_3=1$, afin de contrôler la compétition entre le champ magnétique externe H et la seconde interaction J_2 , nous présentons les phases stables. En fait, les phases stables sont les mêmes que celles trouvées stables dans le plan (H, Δ) . Les phases $(-1/2, +1/2)$ ne sont stables que pour $J_2 < -20$, et la surface dominée par les phases $(-3/2, +3/2)$ a augmentée.

Pour évaluer l'effet de l'interaction de couplage d'échange J_3 et du champ magnétique externe H , nous présentons à la figure 13d les résultats obtenus dans le plan (H, J_3) . Une topologie similaire à celle de Fig.13a est trouvée dans cette figure. En particulier, les phases $(-3/2, +3/2)$ dominant toujours pour $J_3 > -5$ et pour $J_3 < 5$, les phases stables sont $(-1/2, +1/2)$.

Sur la figure III.14, nous avons présenté les résultats obtenus dans les plans (Δ, J_1) , (Δ, J_2) et (Δ, J_3) , respectivement. Pour étudier l'effet des interactions de couplage d'échanges (J_1 , J_2 et J_3) et du champ cristallin sur les phases stables du système. Ces chiffres montrent que les phases $(-3/2, +3/2)$ sont le plus stable pour les grandes valeurs positives du champ cristallin. En revanche, dans la région où $\Delta < 0$, les phases $(-1/2, +1/2)$ sont dominantes, où J_1 , J_2 et J_3 prennent des valeurs négatives et élevées.

La figure III.15 a pour objet d'étudier l'effet des différentes interactions de couplage d'échanges (J_1 , J_2 et J_3) en l'absence du champ magnétique externe $H=0$ et pour $\Delta=1$. Sur ces figures, la phase $(+3/2)$ s'avère stable pour des valeurs fortes et positives de différentes interactions de couplage d'échanges. Tandis que la phase $(+1/2)$ est stable pour les valeurs grandes et négatives des interactions de couplage d'échange J_1 , J_2 et J_3 .



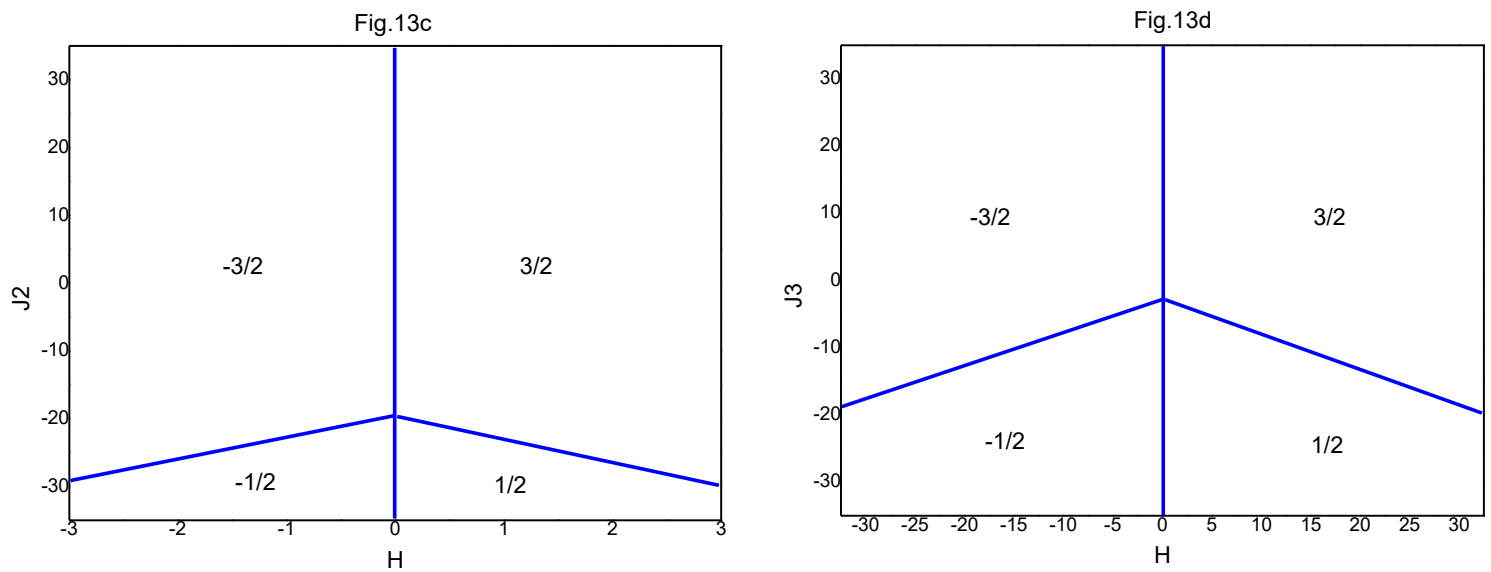
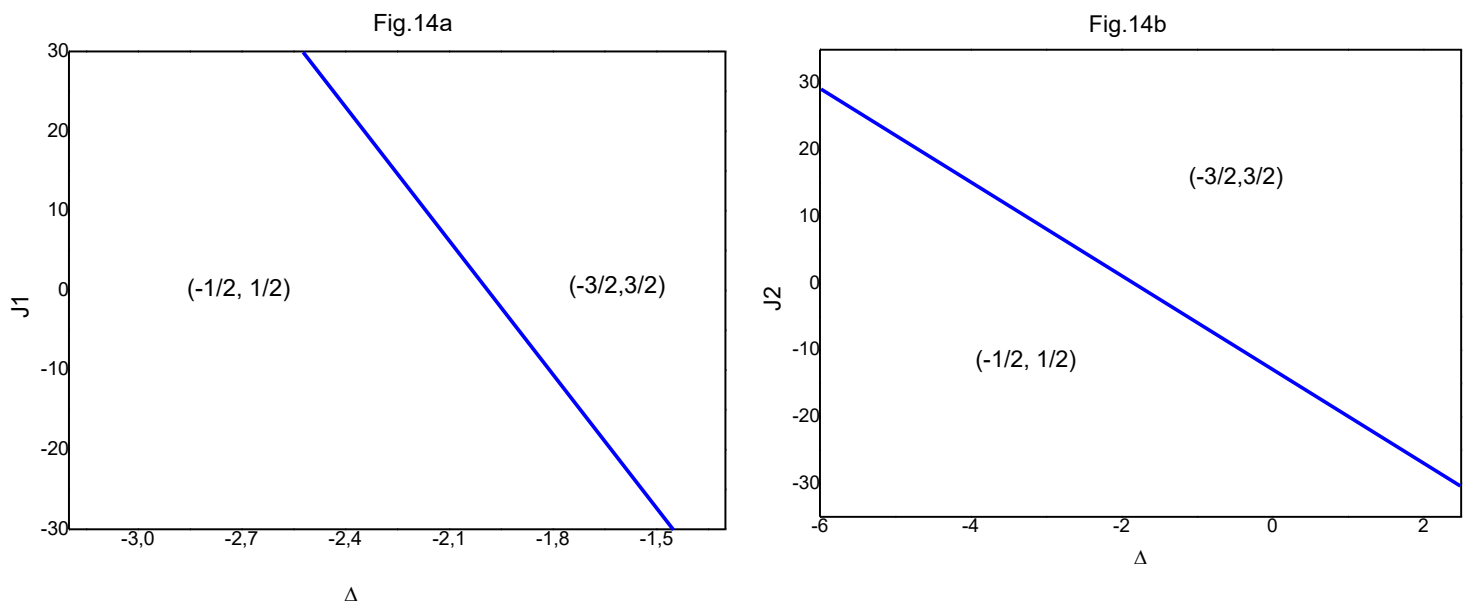


Figure III.13: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans : (a) (H, J_1) pour $J_2=J_3=1$, (b) (H, J_1) pour $\Delta=1$ et $J_2=J_3=1$, (c) (H, J_2) pour $\Delta=1$ et $J_1=J_3=1$, (d) (H, J_3) pour $\Delta=1$ et $J_1=J_2=1$.



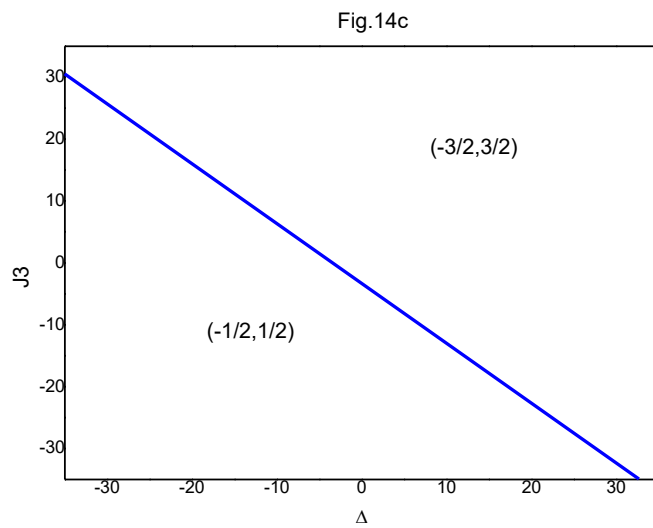
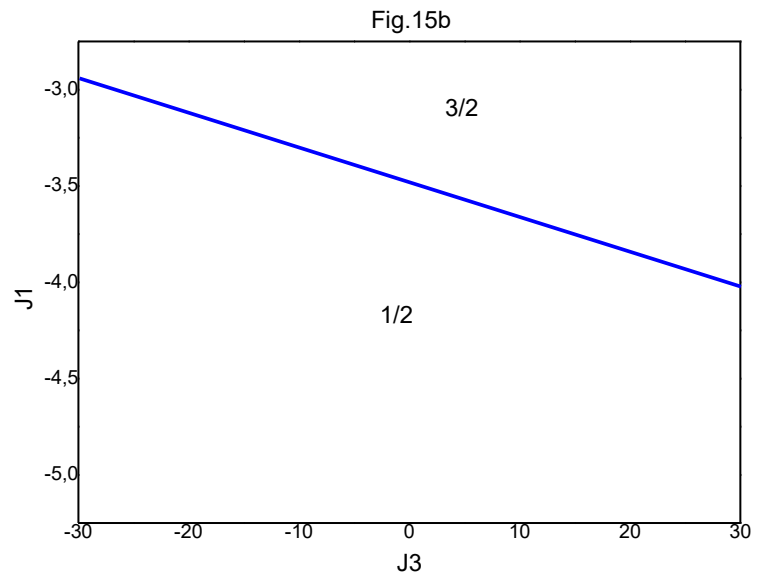
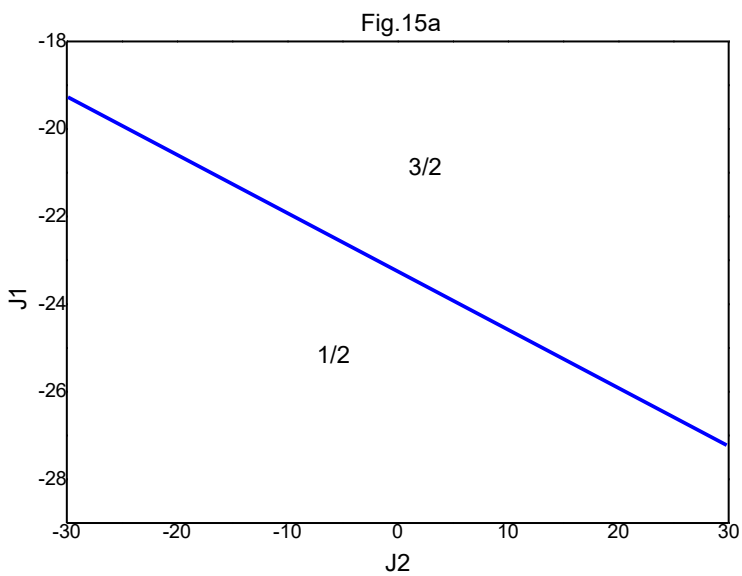


Figure III.14: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans : (a) (J_1) pour $H=0$ et $J_2=J_3=1$, (b) (J_2) pour $H=0$ et $J_1=J_3=1$, (c) (J_3) pour $H=0$ et $J_1=J_2=1$.



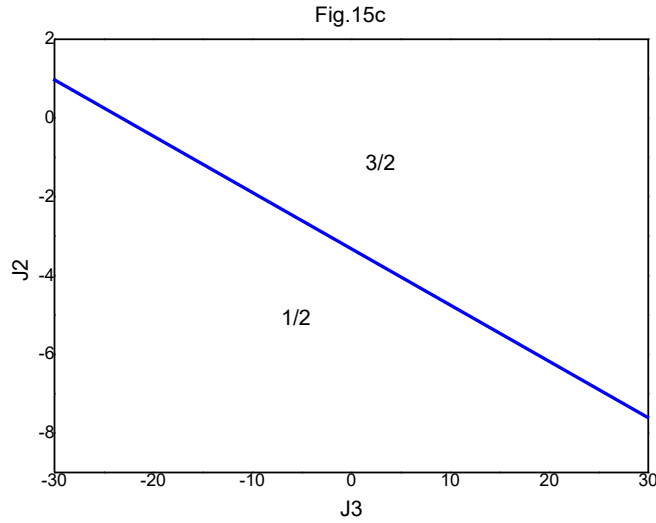


Figure III.15: Diagrammes de phase de l'état du sol dans les plans : (g) $(\Delta, J3)$ pour $H=0$ et $J1=J2=1$, (h) $(J1, J2)$ pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J3=1$, (i) $(J1, J3)$ pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J1=1$ et (j) $(J2, J3)$ pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J1=1$.

III.3.2.2 Résultats et discussions de Monte Carlo :

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus en utilisant les simulations de Monte Carlo, sous l'algorithme de Metropolis, afin d'étudier et de discuter le comportement des aimantations et des susceptibilités magnétiques en fonction de la température, des interactions de couplage d'échange, champ cristallin et champ magnétique externe en appliquant les équations (III.2), (III.3), (III.4), et (III.5). Dans tous ces travaux, les résultats obtenus sont exécutés pour une unité de super cellules fixe du système : $L_x L_y L_z = 7 \times 7 \times 7$.

Le comportement des aimantations totales et des susceptibilités lors de la variation de la température est représenté sur la figure III.16, en l'absence du champ magnétique externe, pour une valeur fixe de l'échange, les interactions de couplage $J1=J2=J3=1$ et différentes valeurs du champ cristallin : $\Delta=0, 3$ et 7 . La figure 16a montre que pour toute valeur du champ cristallin, la valeur maximale de l'aimantation totale est $M=1,5$ obtenue à des valeurs de température très basses. Cela correspond à un bon accord avec la valeur du diagramme de phase de l'état fondamental (voir Fig.13a). Sur la figure 16b correspondant aux susceptibilités magnétiques en fonction de la température, les susceptibilités présentent un pic autour de la valeur T_t de la température de transition pour différentes valeurs du champ cristallin. Les températures de transition atteignent des valeurs de température plus élevées lors de l'augmentation du champ

cristallin. Cette valeur de température est autour de $T_i \approx 5$ K pour $\Delta=0$ et $T_i \approx 11$ K pour $\Delta=3$ alors que pour $\Delta=7$, $T_i \approx 20$ K.

Pour inspecter le comportement de l'énergie totale en fonction de la température, nous illustrons sur la figure III.17 les résultats obtenus en l'absence du champ externe $H=0$ et les valeurs fixes des interactions de couplage d'échange $J_1=J_2=J_3=1$ pour différentes valeurs de champ cristallin. Nous avons constaté qu'en augmentant la température, l'énergie totale atteignait la saturation. Pour $\Delta=0$, la température de saturation est d'environ 35K et 150K pour $\Delta=3$, tandis que la saturation est atteinte à la température de 250 K pour $\Delta=7$.

Dans la figure III.18, nous présentons la chaleur spécifique totale en fonction de la température pour différentes valeurs du champ cristallin $\Delta=0, 3$ et 6 , en l'absence du champ externe $H=0$ et de valeurs fixes des interactions de couplage d'échange $J_1=J_2=J_3=1$. De manière similaire au comportement de la susceptibilité dans la figure 16b, la chaleur spécifique présente un pic autour de la transition de température du système. Cette température est autour de $T_i \approx 3$ K pour $\Delta=0$, et $T_i \approx 7$ K pour $\Delta=3$, alors que pour $\Delta=6$ cette température est proche de $T_i \approx 13$ K.

Sur la figure III.19, nous inspectons l'effet de la variation du champ cristallin sur l'aimantation totale, ainsi que l'influence de la température, du champ externe et des interactions de couplage d'échange. En fait, la figure 19a présente le comportement de l'aimantation totale lors de la variation du champ cristallin pour $T=4$, $J_1=J_2=J_3=1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H=-3, H=0, H=3, H=6$ et $H=15$. À partir de cette figure, on constate que la magnétisation totale atteint rapidement la valeur de saturation lors de l'augmentation du champ externe. Cette valeur de saturation est positive pour un champ externe positif et négatif pour les valeurs négatives du champ externe.

Pour examiner l'influence de la température sur le comportement total des aimantations lors de la variation du champ cristallin, nous traçons sur la figure 19b les résultats pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et les valeurs de température sélectionnées $T=1, 10$ et 1000 K. Il ressort de cette figure que pour les valeurs négatives du champ cristallin, le composé $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ est paramagnétique et que la température n'a pas d'effet sur les aimantations totales. Pour les valeurs positives du champ cristallin, les aimantations totales atteignent leur saturation avec une phase ordonnée pour les températures de base et la phase paramagnétique pour des valeurs de température élevées.

Nous présentons à la figure 19c l'influence de la variation de l'interaction de couplage d'échange J_1 sur le comportement des aimantations totales en fonction du champ cristallin, pour une valeur fixe du champ externe $H=0$, température $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_1 = -3, -1, 6$ et $J_2=J_3=1$. On constate que pour les valeurs négatives de Δ , le système subit la phase paramagnétique et la variation de l'interaction de couplage d'échange J_1 n'a pas d'effet notable sur les aimantations totales. Lorsque le champ cristallin prend des valeurs positives, les aimantations totales atteignent leur saturation. Ces valeurs de saturation sont de $-3/2$, à basse température $T=4$ K, ceci est en bon accord avec les résultats obtenus dans le diagramme de phase de l'état fondamental.

Afin d'étudier l'effet de la variation des valeurs d'interaction de couplage d'échange J_2 , nous fournissons sur la figure 19d le comportement des aimantations totales pour des valeurs fixes du champ externe $H=0$, température $T=4$ K, interactions de couplage d'échange $J_1=J_3=1$, et différentes valeurs de $J_2 = -3, -1$ et 6 . A partir de cette figure, on remarque que pour les valeurs négatives du champ cristallin; on obtient la phase paramagnétique pour toute valeur de l'interaction de couplage d'échange J_2 . Pour $\Delta > 0$, les valeurs de saturation des aimantations totales diminuent lorsque vous augmentez les valeurs J_2 de l'interaction de couplage avec l'échange.

Lors de l'étude de l'influence de l'interaction de couplage d'échange J_3 sur le comportement des aimantations totales, nous avons tracé les résultats obtenus sur la figure 19e pour des valeurs fixes de $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_3 = -3, -1, 6$ et $J_1=J_2=1$. Pour une valeur négative de l'interaction de couplage d'échange $J_3 < 0$, le système stagne dans la phase paramagnétique et la variation des valeurs du champ cristallin n'a pas d'effet sur le comportement des aimantations totales. Alors que, pour $J_3 > 0$, le système est paramagnétique pour $\Delta < -10$. D'autre part, dans la région où $\Delta > -10$, l'aimantation totale subit une saturation avec la valeur du moment de spin maximal $-3/2$.

Pour étudier l'effet de la variation des interactions J_1, J_2 et J_3 des différents couplages d'échange sur les aimantations totales, pour différentes valeurs de température, nous illustrons dans la figure III.20 les résultats obtenus pour des valeurs fixes de $H=0$, $\Delta=1$ et des températures différentes $T=1, T=10$ et $T=100$ K. En fait, nous avons tracé sur la figure 20a les résultats obtenus en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$. Lors du changement du signe de l'interaction des couplages d'échange J_1 , nous avons constaté une légère augmentation de la valeur de saturation de l'aimantation dans la région où $J_1 > 0$. De plus, la valeur de saturation de l'aimantation totale

diminue lorsque la température augmente, quel que soit le signe J_1 . Sur la figure 20b, nous présentons les résultats obtenus des aimantations totales en fonction de J_2 pour les valeurs fixes de l'interaction des couplages d'échange $J_1=J_3=1$, le champ externe $H=0$, le champ cristallin $\Delta=1$ et différentes valeurs de température : $T=1$, $T=10$ et $T=100$ K. Par rapport à la Fig.20a, une augmentation importante de la valeur totale de l'aimantation est constatée lors du changement du signe de J_2 de négatif à positif. En augmentant la valeur de la température, la valeur de saturation de l'aimantation totale diminue indépendamment du signe du paramètre J_2 . Pour compléter cette étude du comportement total des aimantations en fonction des interactions de couplage d'échange, nous montrons dans la figure 20c les résultats obtenus en fonction de J_3 pour des valeurs fixes $J_1=J_2=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=1$, $T=10$ et $T=100$ K. Une transition de premier ordre a lieu dans le comportement des aimantations totales autour de la valeur d'interaction de couplage d'échange $J_3 \approx 0$. De plus, dans la région où les valeurs de J_3 sont positives, la saturation de l'aimantation totale augmente lorsque la température augmente, elle atteint la valeur maximale $+3/2$ pour les valeurs de température élevée.

Pour évaluer l'influence du champ cristallin sur le comportement des différentes interactions de couplage d'échange en fonction des aimantations totales, nous présentons dans la figure III.12 les résultats obtenus pour $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -3, 0, 3$ et 7 . La figure 21a représente la variation de l'aimantation totale en fonction de l'interaction J_1 des couplages d'échange pour $J_2=J_3=1$. Il ressort de cette figure que la valeur de l'interaction J_1 des couplages d'échange n'a pas d'effet sur la variation de l'aimantation pour une valeur fixe du champ cristallin. En fonction du signe du champ cristallin, la magnétisation totale prend la valeur du moment de spin maximal $M \approx +3/2$ pour $\Delta = 0, 3, 7$ et $M = -3/2$ pour $\Delta = -3$. La figure 21b représente la variation des aimantations totales en fonction des interactions de couplage d'échange J_2 pour les valeurs fixes $J_1=J_3=1$, $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -3, 0, 3$ et 7 . Cette figure montre que la valeur totale de l'aimantation augmente lorsque le signe de l'interaction des couplages d'échange J_2 passe de négatif à positif. Pour les valeurs positives de J_2 , la saturation en aimantation atteint la valeur $M = +3/2$ du diagramme de phases de l'état fondamental pour $\Delta > 0$ et $M = -3/2$ pour $\Delta \leq 0$. Dans la Figure 21c, tracé pour $J_1=J_2=1$, $H=0$, $T=4$ K et $\Delta = -3, 0, 3$ et 7 , pour montrer l'influence des valeurs du champ cristallin sur la variation de l'aimantation totale fonction de l'interaction de couplage d'échange J_3 . Dans la région où J_3 prend des valeurs positives, le même comportement que celui présenté à la

Fig.21a était présent. Tandis que dans la région où $J_3 < 0$, $M \approx \pm 0,2$, le système est très proche de l'état paramagnétique.

Le comportement du cycle d'hystérésis du type $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ de type pérovskite est illustré à la Figure 22a lors de la variation de la température $T=1, 10$ et 100 K, des valeurs fixes de $J_1=J_2=J_3=1$ et $\Delta=1$. Sur cette figure, on voit que l'effet de température croissante est de diminuer la surface des cycles, le champ coercitif correspondant et la magnétisation de saturation. L'effet de la variation du champ cristallin sur les cycles d'hystérésis du composé est présenté à la figure 22b pour $\Delta=0, 3$ et 7 et les valeurs sélectionnées de $J_1=J_2=J_3=1$ et $T=4$ K. On voit sur cette figure que l'effet de champ cristallin croissant n'est pas seulement de diminuer la surface des boucles mais également le champ coercitif et l'aimantation de saturation correspondants. Pour examiner l'effet des premières interactions de couplage d'échange (J_1) entre des atomes magnétiques de cobalt, nous présentons sur la figure 22c les résultats obtenus pour $J_1=-1, -3$ et 6 et les valeurs fixes de $J_2=J_3=1$ et $T=4$ K. Cette figure montre que lors de la variation du paramètre J_1 , dans cet intervalle de valeurs, n'a pas d'effet sur les cycles d'hystérésis. Pour étudier et discuter de l'effet de la variation des interactions de couplage du second échange (J_2), nous illustrons à la figure 22d les résultats correspondants pour $J_2=-1, -3$ et 6 et des valeurs sélectionnées de $J_1=J_3=1$ et $T=4$ K. Il ressort de cette figure que, pour la valeur positive de J_2 , la surface du cycle est importante sans l'apparition des boucles. Par contre, pour les valeurs négatives du paramètre J_2 , le cycle d'hystérésis indique trois boucles uniquement pour $J_2=-3$, alors que pour la valeur $J_2=-1$, une seule boucle est présente dans le cycle d'hystérésis. Le comportement antiferromagnétique du la pérovskite complexe $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ n'est dominant que pour les valeurs négatives et élevées de la deuxième interaction de couplage d'échange J_2 entre les atomes de Co.

Afin d'étudier l'effet de la variation des interactions de troisième échange (J_3) entre les différents atomes magnétiques, nous fournissons sur la figure 22e les résultats obtenus pour $J_3=-1, -3$ et 6 et les valeurs fixes des autres paramètres : $J_2=J_1=1$ et $T=4$ K. D'après cette figure, on constate que pour les valeurs positives de J_3 , la surface du cycle est grande et ne présente aucune boucle. Tandis que pour les valeurs négatives de ce paramètre, les cycles d'hystérésis présentent non seulement trois boucles mais également certains états intermédiaires qui persistent pour les valeurs absolues négatives et élevées du paramètre J_3 . Ceci est dû au comportement antiferromagnétique du $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ de type pérovskite lorsqu'il impose des valeurs négatives de l'interaction de couplage d'échange J_3 entre les atomes de Co.

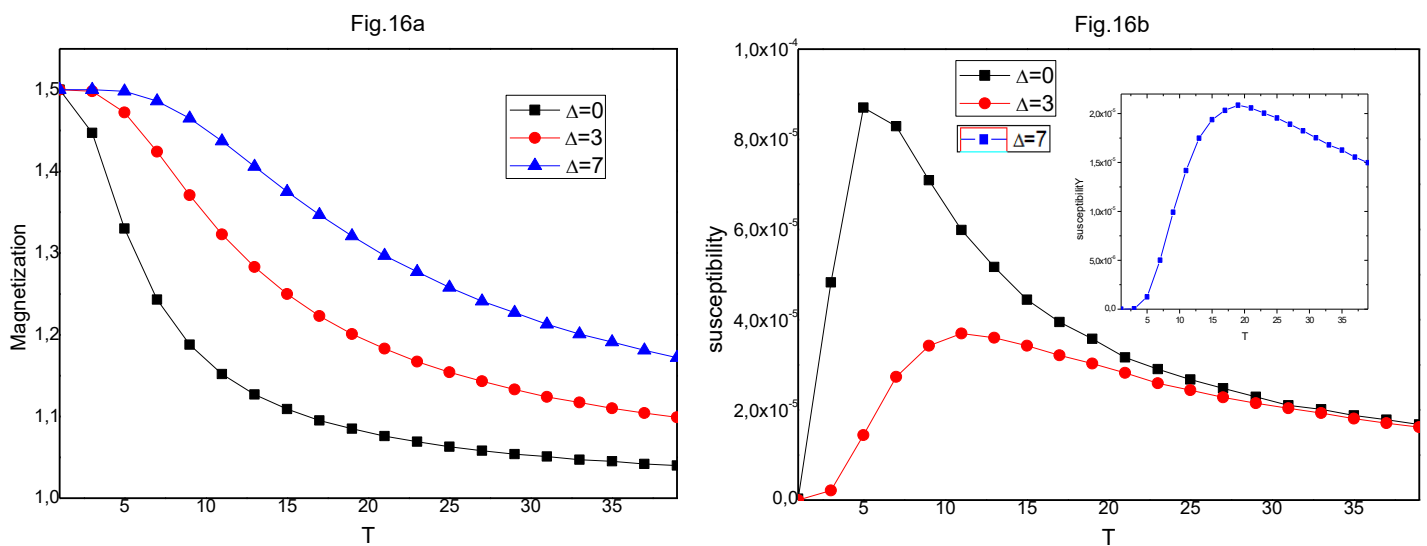
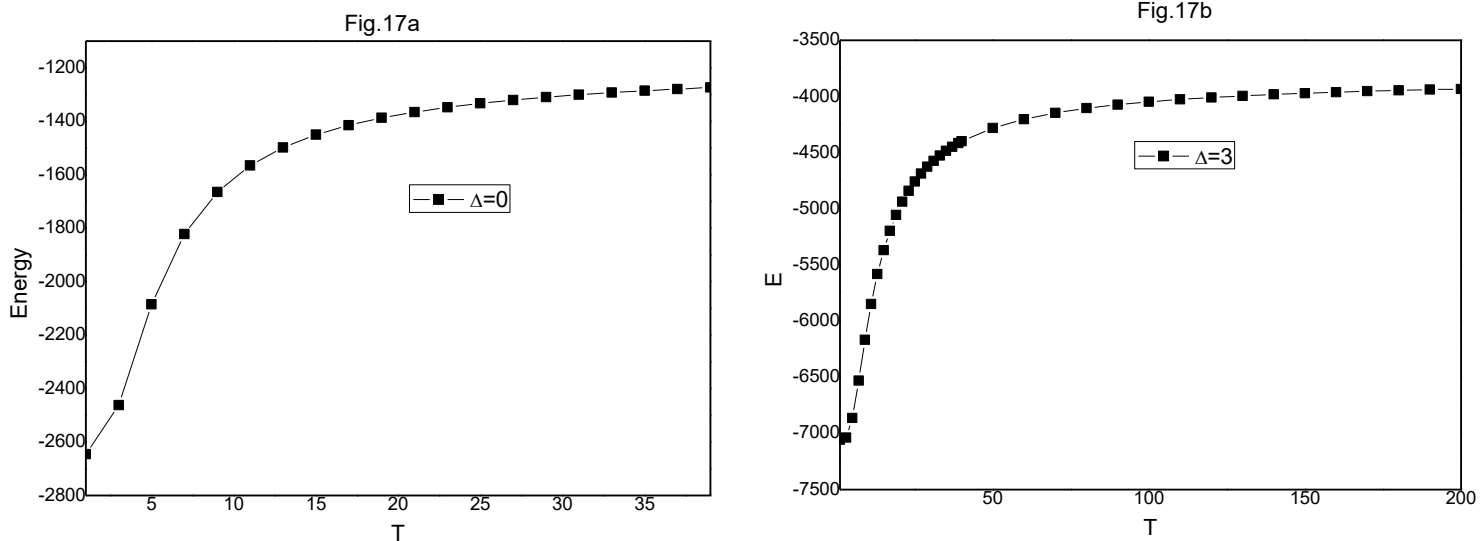


Figure III.16: Variation de l'aimantation totale et de la susceptibilité en fonction de la température pour différentes valeurs du champ cristallin $\Delta=0, 3$ et 7 , pour $H=0$ et $J_1=J_2=J_3=1$. a) aimantation totale ; b) susceptibilité totale.



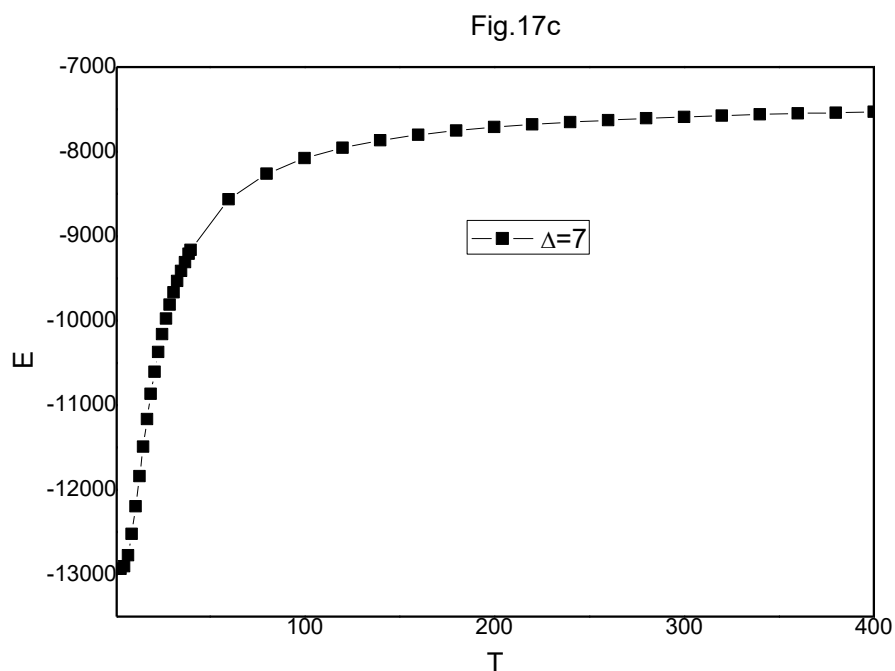


Figure III.17: Comportement thermique de l'énergie totale pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin, en (a) pour $\Delta=0$, en (b) pour $\Delta=3$ et en (c) pour $\Delta=7$.

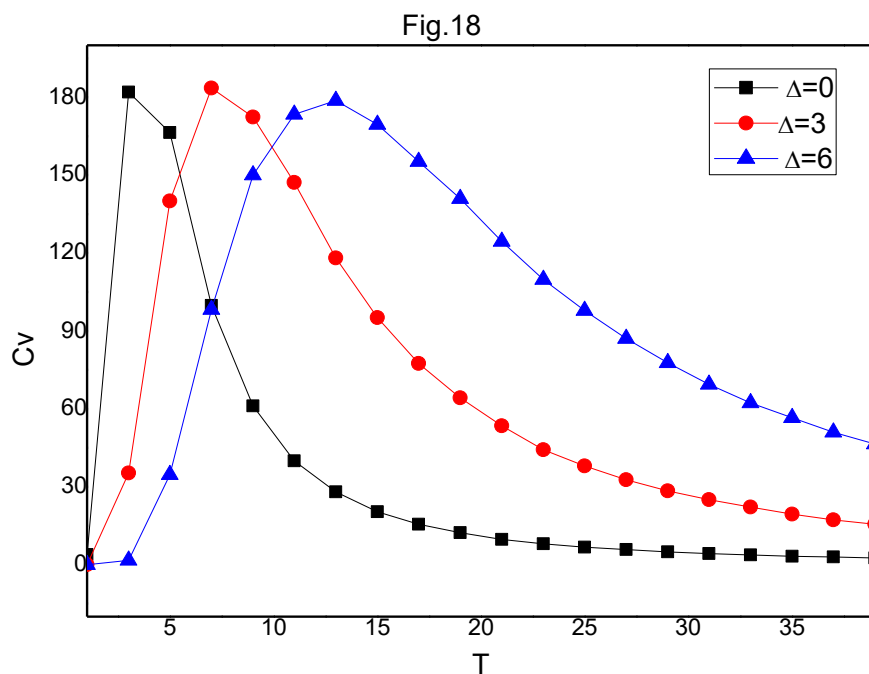
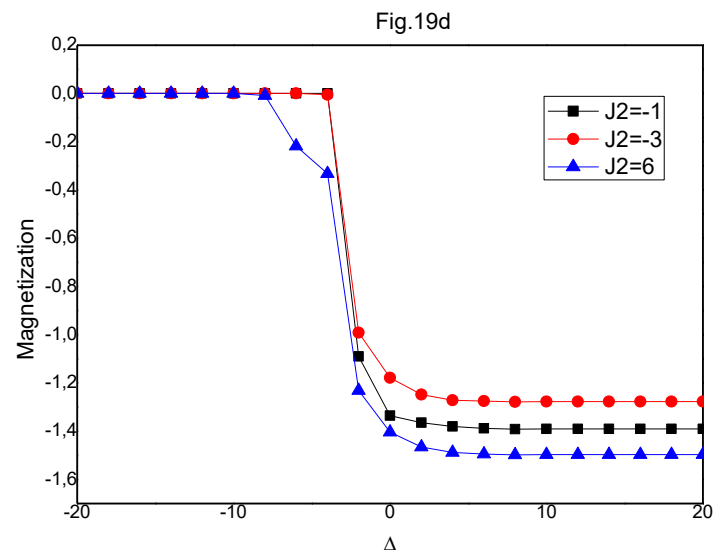
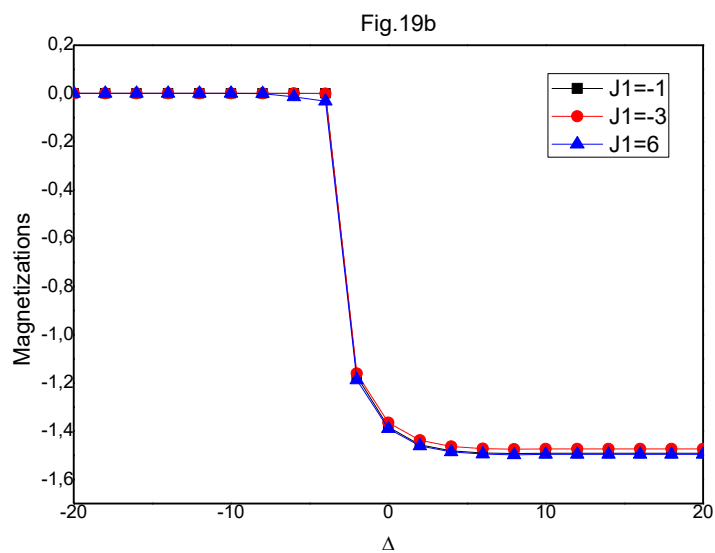
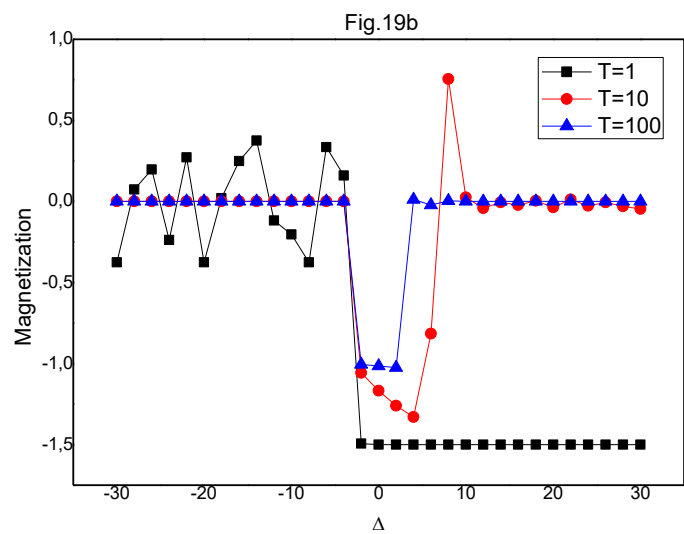
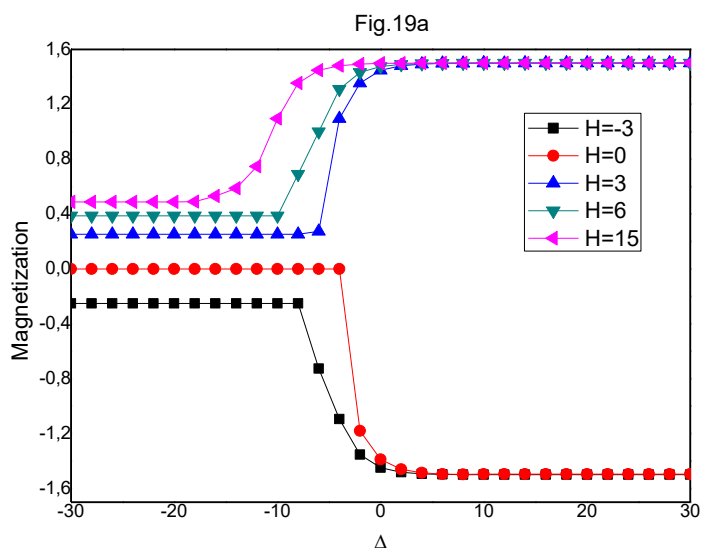


Figure III.18: Chaleur spécifique totale en fonction de la température pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta=0, 3$ et 6 .



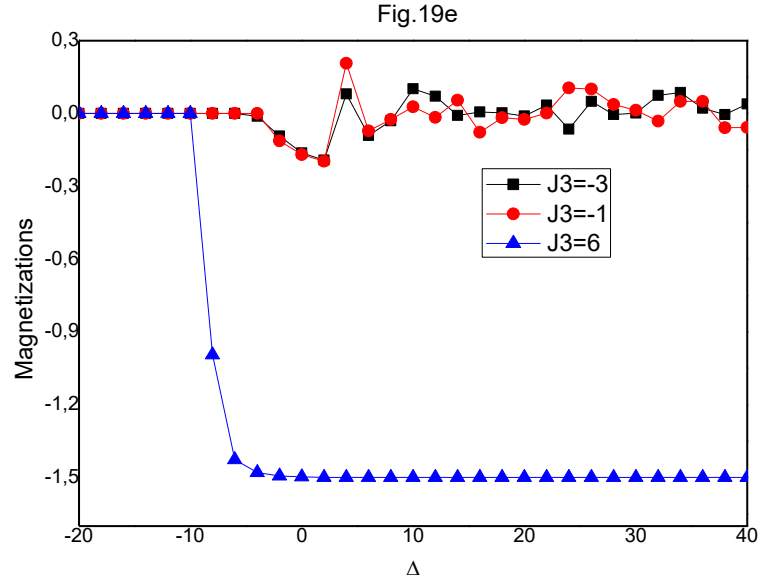
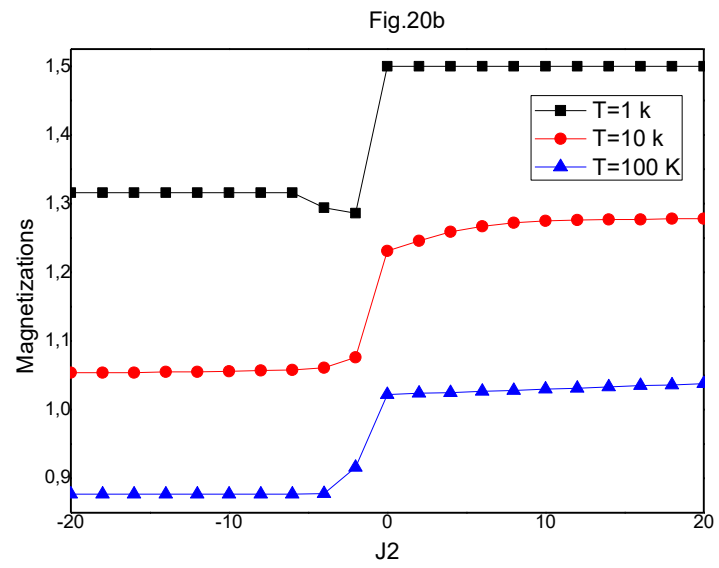
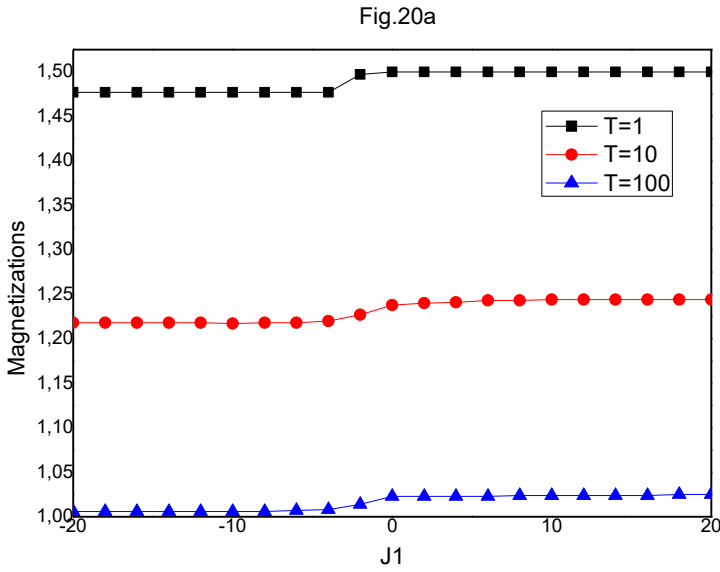


Figure III.19: La magnétisation totale en fonction du champ cristallin. En (a) pour $T=4$ K, $J_1=J_2=J_3=1$ et des valeurs sélectionnées du champ magnétique externe $H=-3$, $H=0$, $H=3$, $H=6$ et $H=15$. Dans (b) pour $H=0$, $J_1=J_2=J_3=1$ et différentes valeurs de température $T=1, 10$ et 100 K. Dans (c) pour $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_1=-3, -1, 6$ et $J_2=J_3=1$. En (d) pour $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_2=3, -1, 6$ et $J_1=J_3=1$. En (e) pour $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_3=3, -1, 6$ et $J_1=J_2=1$.



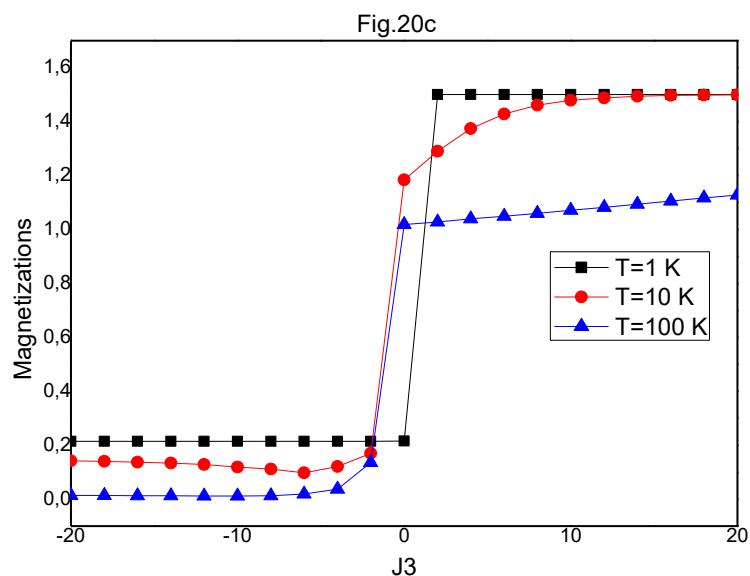
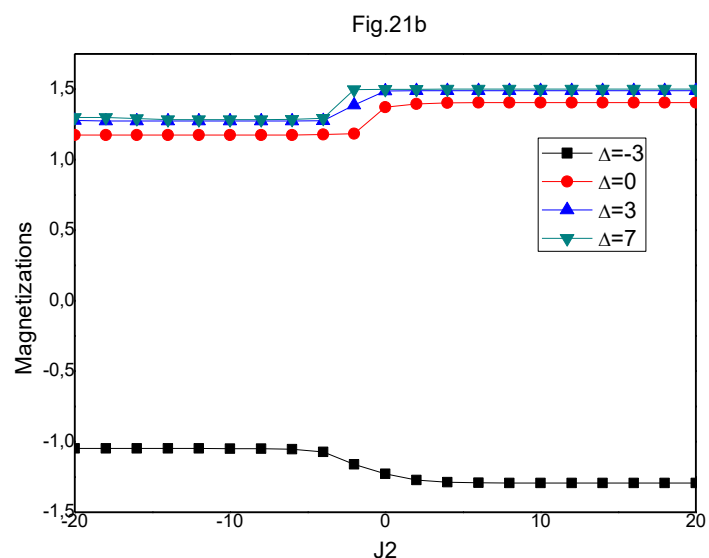
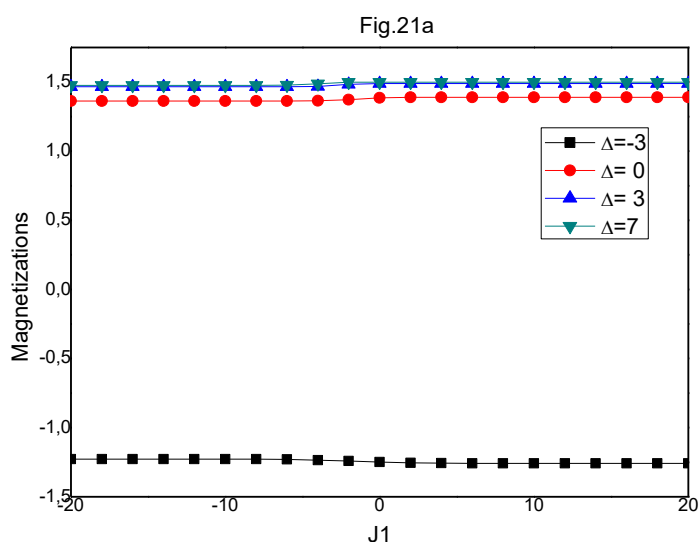


Figure III.20: La magnétisation totale en fonction des interactions de couplage d'échange, en (a) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=1$ $T=10$ et $T=100$ K; dans (b) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=1$ $T=10$ et $T=100$ K; dans (c) en fonction de J_3 pour $J_1=J_2=1$, $H=0$, $\Delta=1$ et différentes valeurs de température $T=1$ $T=10$ et $T=100$ K.



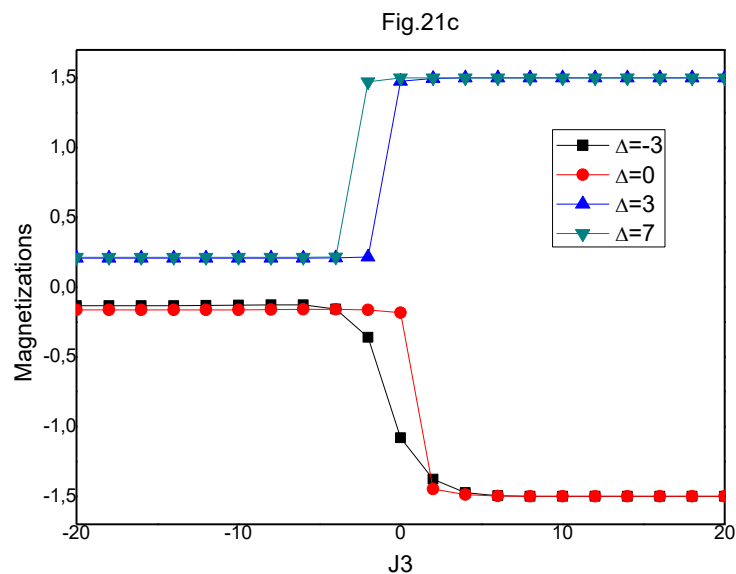
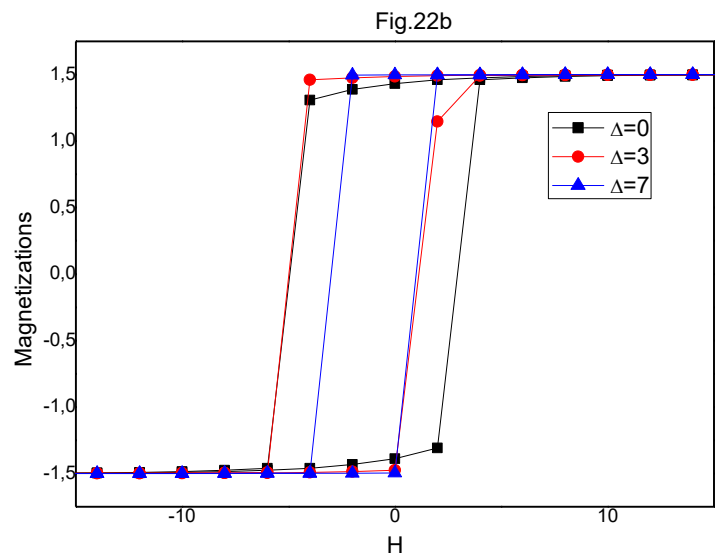
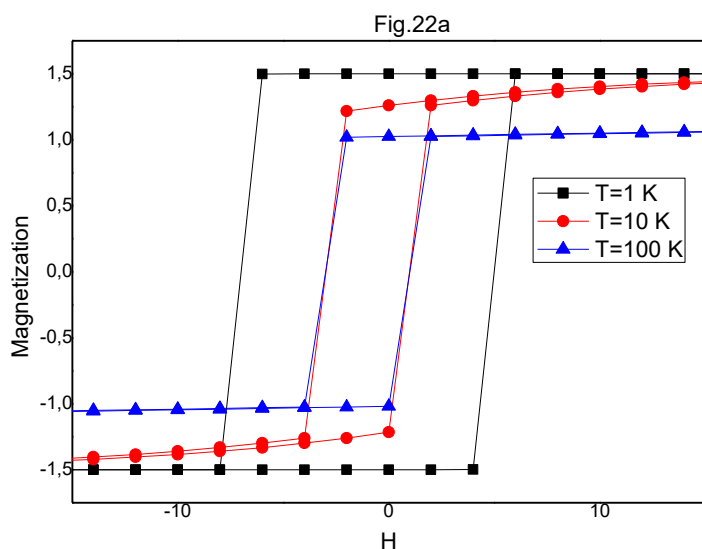


Figure III.21: La magnétisation totale en fonction des interactions de couplage d'échange, en (a) en fonction de J_1 pour $J_2=J_3=1$, $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -3, 0, 3$ et 7 ; dans (b) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -3, 0, 3$ et 7 ; dans (c) en fonction de J_2 pour $J_1=J_3=1$, $H=0$, $T=4$ K et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -3, 0, 3$ et 7 .



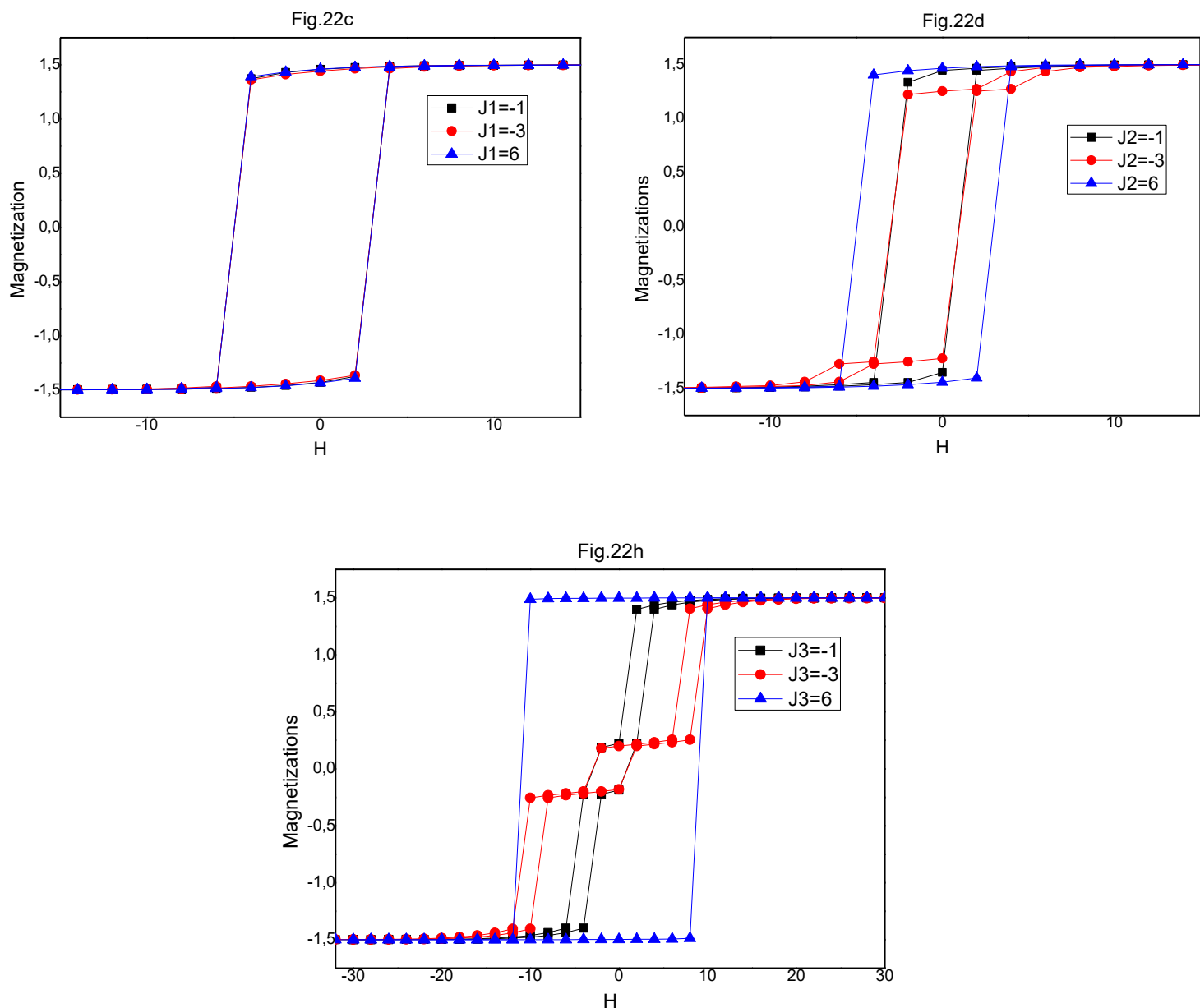


Figure III.22: Variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H pour $\Delta=1$. En (a) pour $T=1, 10$ et 100 K et des valeurs fixes de $J1=J2=J3=1$. En (b) pour $\Delta=0, 3$ et 7 , $J1=J2=J3=1$ et $T=4$. In (c) pour $J1= -1, -3$ et 6 , $J2=J3=1$ et $T=4$ K. In (d) pour $J2=-1, -3$ et 6 , $J1=J3=1$ et $T=4$. Dans (e) pour $J3= -1, -3$ et 6 , $J2=J1=1$ et $T=4$ K.

III.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié et simulé les pérovskites complexes $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ en prévoyant leurs propriétés magnétiques. Nous avons également utilisé les simulations Monte Carlo (MCS), sous l'algorithme de Metropolis, pour calculer les profils d'aimantation de ces composés. Les différents paramètres physiques sont modélisés avec des Hamiltonien décrivant les systèmes étudiés. Dans un premier temps, nous avons discuté les diagrammes de phase de l'état fondamental dans différents plans des paramètres physiques, à savoir : le champ cristallin, le champ magnétique externe et les interactions de couplage d'échange. Pour les valeurs de température non nulles, nous avons illustré le comportement des aimantations totales par des simulations de Monte Carlo. Cette méthode nous a permis de déduire et de discuter du comportement thermique des aimantations totales et des susceptibilités magnétiques. Nous avons également fourni de tels comportements en fonction du champ cristallin, du champ magnétique externe et des interactions de couplage d'échange. Pour compléter cette étude, nous avons présenté et discuté la dépendance des aimantations totales en fonction du champ magnétique externe. Les boucles d'hystérésis correspondantes des pérovskites complexes $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ et $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ sont présentées et discutées, pour des valeurs fixes de température, des interactions de couplage d'échange et de champ cristallin.

**Chapitre IV: Etude des propriétés
magnétiques de la double pérovskite
 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$**

IV.1 Introduction :

Au cours des dernières décennies, les matériaux multifonctionnels ont suscité un grand intérêt car ils possèdent simultanément des propriétés électriques et magnétiques [96-103]. En particulier, les terres rares et les métaux de transition appartiennent à une classe importante de matériaux technologiques et sont largement utilisés pour leurs propriétés magnétiques intéressantes [104-110]. Les matériaux à une structure double pérovskite de formule A_2BBO_6 (A sont des éléments de terres rares et BB sont des éléments de transition) ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés magnétiques et diélectriques et de leur large éventail d'applications importantes [111-113]. Parmi ces composés, la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) a récemment fait l'objet d'une attention particulière, car il possède de riches propriétés physiques, telles que le comportement semi-conducteur ferromagnétique, une température de Curie proche de la température ambiante ($T_C=280$ K), une stabilité structurelle températures [111, 114-119], grande magnéto-capacité et magnéto-résistance, ce qui signifie un couplage entre les effets électronique, magnétique et diélectrique. [120-127]

Les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ont fait l'objet de nombreuses études, afin de bien comprendre la nature des interactions d'échange magnétiques dans ce composé et l'effet de différents paramètres physiques sur celui-ci [128–135]. Dans certaines études, deux résultats controversés concernant la valence des ions Mn et Ni ont été discutés, la configuration de la valence suggérée étant $\text{Ni}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ [136,133]. Aujourd'hui, il a été accepté que l'ordre ferromagnétique provienne de l'interaction de super échange entre les ions Ni^{2+} et Mn^{4+} dans la structure de la double pérovskite.

Dans ce chapitre, nous appliquons la méthode de Monte Carlo sous algorithme Metropolis, pour simuler et étudier les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Tout d'abord, nous présentons et discutons les diagrammes de phase de l'état fondamental en l'absence de fluctuations de température. Pour les valeurs de température non nulles, nous élaborons le comportement des aimantations totales et des susceptibilités en fonction de la température pour des valeurs fixes des autres paramètres physiques.

IV.2 Modèle théorique :

Dans cette section, nous étudions les propriétés magnétiques de la double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ à l'aide de la simulation de Monte Carlo (MCS) sous l'algorithme de Metropolis sur la base de l'Eq (IV-1). Les atomes magnétiques de ce composé sont : Ni et Mn, modélisés par les moments de spin $S=1$ et $\sigma=3/2$ respectivement. La structure des atomes magnétiques de ce composé est illustrée sur la figure IV-1. L'Hamiltonien modélisant le système est décrit comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_{11} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{12} \sum_{\langle k,l \rangle} S_k \sigma_l - J_{22} \sum_{\langle p,q \rangle} \sigma_p \sigma_q - H \sum_i (S_i + \sigma_i) - \Delta_S \sum_i S_i^2 - \Delta_\sigma \sum_i \sigma_i^2 \quad (\text{IV-1})$$

Les interactions d'échange de couplage J_{11} , J_{12} et J_{22} représentent les interactions entre les atomes magnétiques de S_i - S_j , S_k - σ_l et σ_p - σ_q , respectivement. Les notations $\langle i, j \rangle$, $\langle k, l \rangle$ et $\langle p, q \rangle$ correspondent aux sommations sur différents moments de spin. Le champ magnétique externe est désigné par H , Δ_S et Δ_σ représentent le champ cristallin créé par les atomes magnétiques Ni et Mn, respectivement. Pour simplifier le model, nous limiterons cette étude au cas particulier où $\Delta = \Delta_S = \Delta_\sigma$.

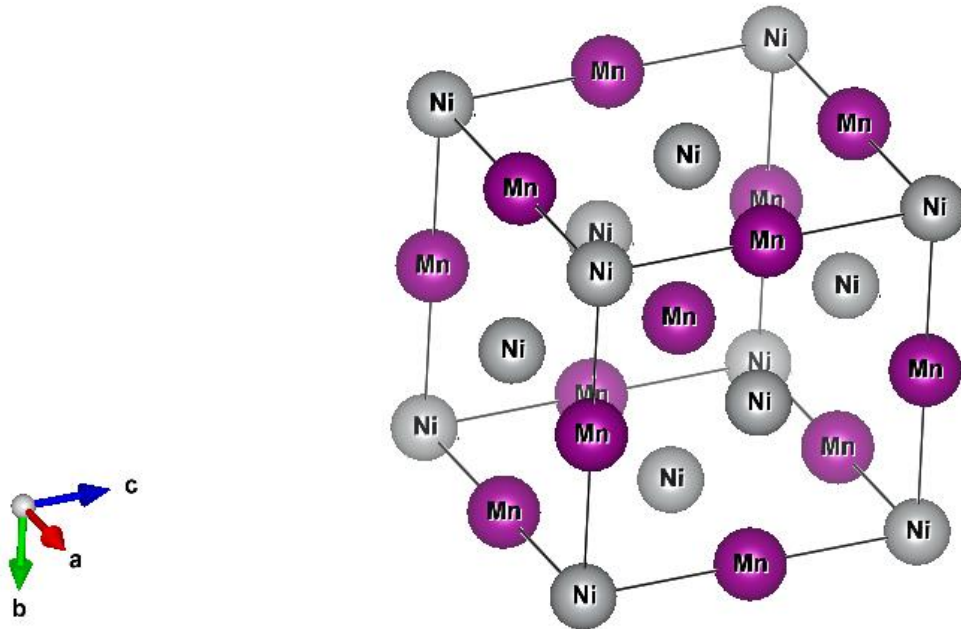


Figure IV.1: Schéma des atomes magnétiques de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$.

IV.3 Etude de la simulation Monte Carlo

Pour étudier les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, nous utilisons les simulations de Monte. Nous effectuons les calculs à partir de l'Hamiltonien de l'équation (IV.1). Nous générons un nombre de 10^5 étapes de Monte Carlo balayant la taille du système $L \times L \times L = 5 \times 5 \times 5$, en ignorant les 10^4 premières configurations générées, pour atteindre l'équilibre du système. Pour chaque configuration d'essorage, un seul retournement est effectué. À l'équilibre, l'algorithme accepte de rejeter les configurations en fonction de la probabilité basée sur la statistique de Boltzmann en utilisant l'algorithme de Metropolis.

Par conséquent, la simulation et l'évaluation des aimantations, les susceptibilités magnétiques et l'énergie du système sont calculées selon les expressions suivantes :

L'énergie du système par site :

$$E = \frac{1}{N} \langle H \rangle \quad (\text{IV.2})$$

Les aimantations partielles des ions Ni et Mn, respectivement :

$$m_{Ni} = \frac{2}{N} \langle \sum_i S_i \rangle \quad (\text{IV.3})$$

$$m_{Mn} = \frac{2}{N} \langle \sum_i \sigma_i \rangle \quad (\text{IV.4})$$

L'aimantation totale du système est exprimée comme suit :

$$m = \frac{1}{N} (|\sum_i S_i - \sum_i \sigma_i|) \quad (\text{IV.5})$$

Les susceptibilités partielles des ions Ni et Mn sont respectivement :

$$\chi_{Ni} = \frac{2\beta}{N} (\langle m_{Ni}^2 \rangle - \langle m_{Ni} \rangle^2) \quad (\text{IV.6})$$

$$\chi_{Mn} = \frac{2\beta}{N} (\langle m_{Mn}^2 \rangle - \langle m_{Mn} \rangle^2) \quad (\text{IV.7})$$

La susceptibilité totale et la chaleur spécifique du système sont respectivement données par :

$$\chi = \frac{\beta}{N} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \quad (\text{IV.8})$$

IV.4 Résultats et discussion :

IV.4.1 Etude des diagrammes de phase de l'état fondamental :

Dans cette partie, nous discutons les diagrammes de phase de l'état fondamental de la double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ en l'absence de toute fluctuation de température ($T=0\text{K}$). Afin d'étudier et de discuter des configurations stables, nous avons utilisé l'équation (IV.1) pour simuler l'énergie de chaque configuration. Le nombre total de phases possibles est : $3 \times 4 = 12$ phases. En fait, les atomes magnétiques de Ni modélisés par un moment de spin $S=1$, conduisant à trois phases $(-1, 0, +1)$ et les atomes magnétiques de Mn sont modélisés par un moment de spin $\sigma=3/2$, correspondant à quatre phases $(-3/2, -1/2, 3/2, 1/2)$.

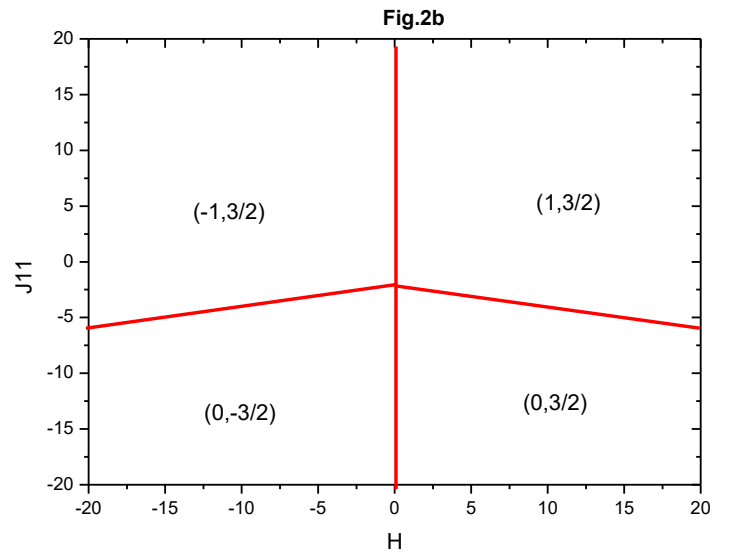
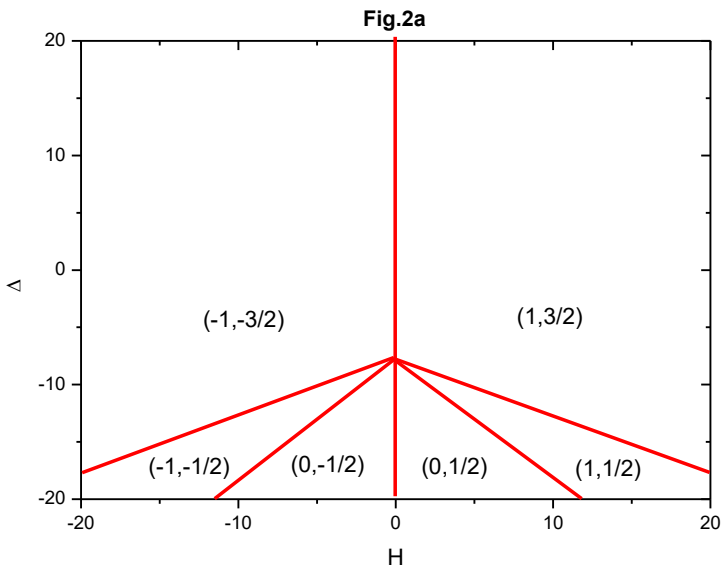
Dans la figure 2a nous présentons le diagramme de phase de l'état fondamental du système étudié dans le plan (Δ, H) pour $J_{11}=J_{12}=J_{22}=1$. D'après cette figure, six configurations sont stables, à savoir : $(-1, -3/2)$, $(-1, -1/2)$, $(0, -1/2)$, $(1, 3/2)$, $(1, 1/2)$ et $(0, 1/2)$. On retrouve une symétrie parfaite selon l'axe $H=0$. Les phases avec des moments maximum sont stables pour les valeurs grandes et positives du champ cristallin. Par conséquent, les phases $(0, \pm 1/2)$ ne sont stables que dans la région où $\Delta < -10$. Dans le plan (H, J_{11}) , nous traçons la figure 2b pour $\Delta=1$ et $J_{12}=J_{22}=1$, montrant les quatre configurations stables $(-1, -3/2)$, $(1, 3/2)$, $(0, -3/2)$ et $(0, 3/2)$. Comme sur la figure 2a, une symétrie selon l'axe $H = 0$ est toujours présente sur cette figure. Les phases $(0, -3/2)$ et $(0, 3/2)$ ne sont stables que dans la région où $J_{11} < -2$, alors que les phases $(-1, -3/2)$ et $(1, 3/2)$ sont présents dans la région où $J_{11} > -2$.

Afin d'inspecter l'effet des interactions de couplage d'échange J_{12} sur les configurations stables, nous illustrons sur la figure 2c les résultats obtenus dans le plan (H, J_{12}) , pour $\Delta=1$ et $J_{11}=J_{12}=1$. Les phases obtenues sont symétriques par rapport à l'axe $H=0$. Ces phases sont $(-1, -3/2)$, $(1, 3/2)$, $(1, -3/2)$ et $(-1, 3/2)$. Ces quatre phases stables coexistent au point $(H=0, J_{12}=0)$. Les résultats représentés à la figure 2d a pour but d'étudier l'effet de l'interaction de couplage d'échange J_{22} sur les phases stables. Dans le plan (H, J_{22}) , pour $\Delta=1$ et $J_{11}=J_{22}=1$ les phases stables sont : $(-1, -3/2)$, $(1, 3/2)$, $(1, 1/2)$ et $(-1, -1/2)$ avec une symétrie par rapport à l'axe $H=0$. Les phases avec les valeurs maximales du moment de spin ne sont stables que pour J_{22} qui prend des valeurs positives et élevées.

Pour combiner à la fois le champ cristallin et l'effet des différentes interactions de couplage d'échanges (J_{11} , J_{12} et J_{22}), nous fournissons dans la figure IV.3 les résultats obtenus dans les

plans (Δ, J_{11}) , (Δ, J_{12}) et (Δ, J_{22}) , respectivement. Sur la figure 3a, tracée dans le plan (Δ, J_{11}) pour $H=0$ et $J_{11}=J_{12}=1$, les phases stables sont : $(-1, -1/2)$, $(1, 1/2)$, $(1, 3/2)$, $(-1, -3/2)$, $(0, -1/2)$, $(0, 1/2)$, $(0, 3/2)$ et $(0, -3/2)$. Dans le plan (Δ, J_{12}) correspondant à la figure 3b, nous traçons les phases stables pour $H=0$ et $J_{12}=J_{22}=1$. De cette figure, les seules phases stables sont $(1, 3/2)$, $(-1, -3/2)$, $(0, 1/2)$, $(0, -1/2)$, $(1, -3/2)$ et $(-1, 3/2)$. Une symétrie parfaite est présente sur cette figure selon $J_{12} = 0$ dans la région $\Delta > -5$ entre les phases avec des moments de spin maximaux. Pour $\Delta < -5$, les phases $(0, 1/2)$ et $(0, -1/2)$ ne sont stables que dans cette région. La figure 2c est tracée dans le plan (Δ, J_{22}) pour $H=0$ et $J_{11}=J_{22}=1$, montrant les phases stables sont $(0, 3/2)$, $(0, -3/2)$, $(1, 3/2)$, $(-1, -3/2)$, $(0, -1/2)$, $(0, 1/2)$, $(-1, -1/2)$ et $(1, 1/2)$. Ces phases contiennent la configuration paramagnétique ($S=0$) et n'apparaissent que pour les valeurs négatives et élevées du champ cristallin.

Lors de la combinaison de l'effet de différentes interactions de couplage d'échange, nous représentons sur la figure IV.4, les résultats obtenus dans les plans (J_{11}, J_{22}) et (J_{12}, J_{22}) . La figure 4a est tracée pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J_{12}=1$, montrant les configurations stables $(0, 3/2)$, $(1, 3/2)$, $(0, 1/2)$ et $(1, 1/2)$. On a également trouvé une symétrie parfaite selon les axes $J_{12}=0$ et $J_{22}=0$. La figure 4b, tracée pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J_{11}=1$, montre les quatre phases stables $(-1, 3/2)$, $(1, 3/2)$, $(1, -1/2)$ et $(1, 1/2)$. Une symétrie est trouvée selon l'axe $J_{12}=0$, alors que les phases avec les moments de spin maximum ne se produisent que pour les valeurs des interactions de couplage d'échange $J_{22} > 0$.



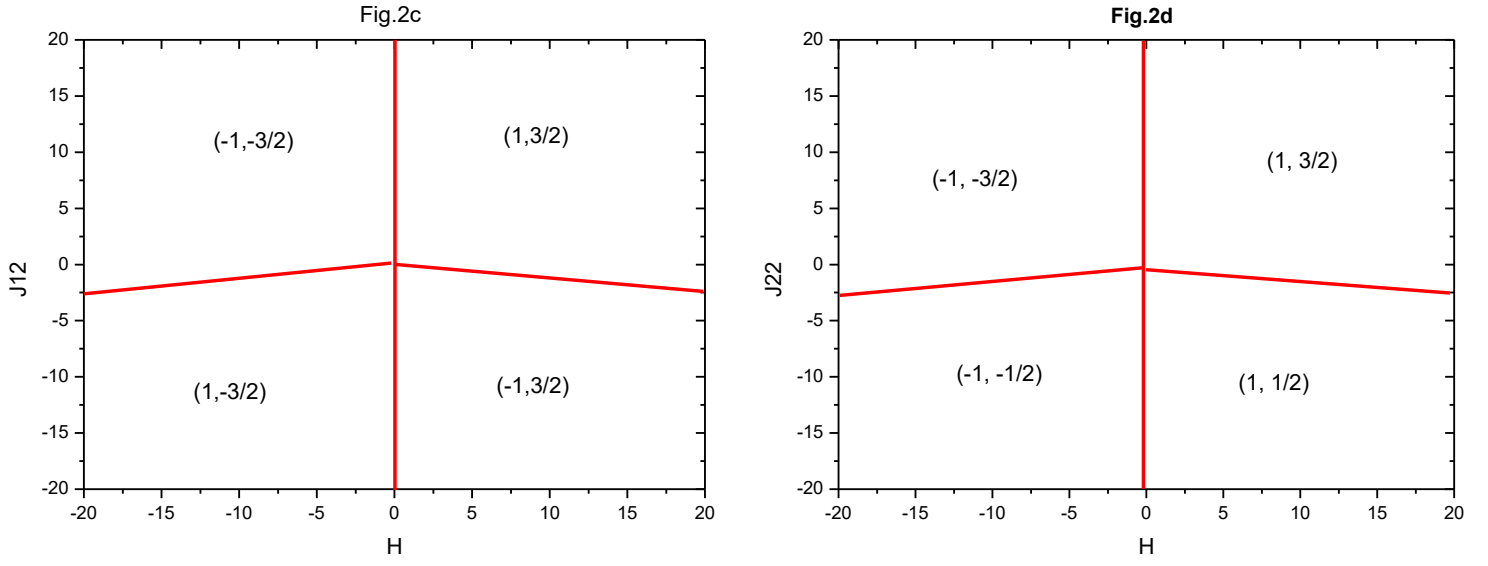
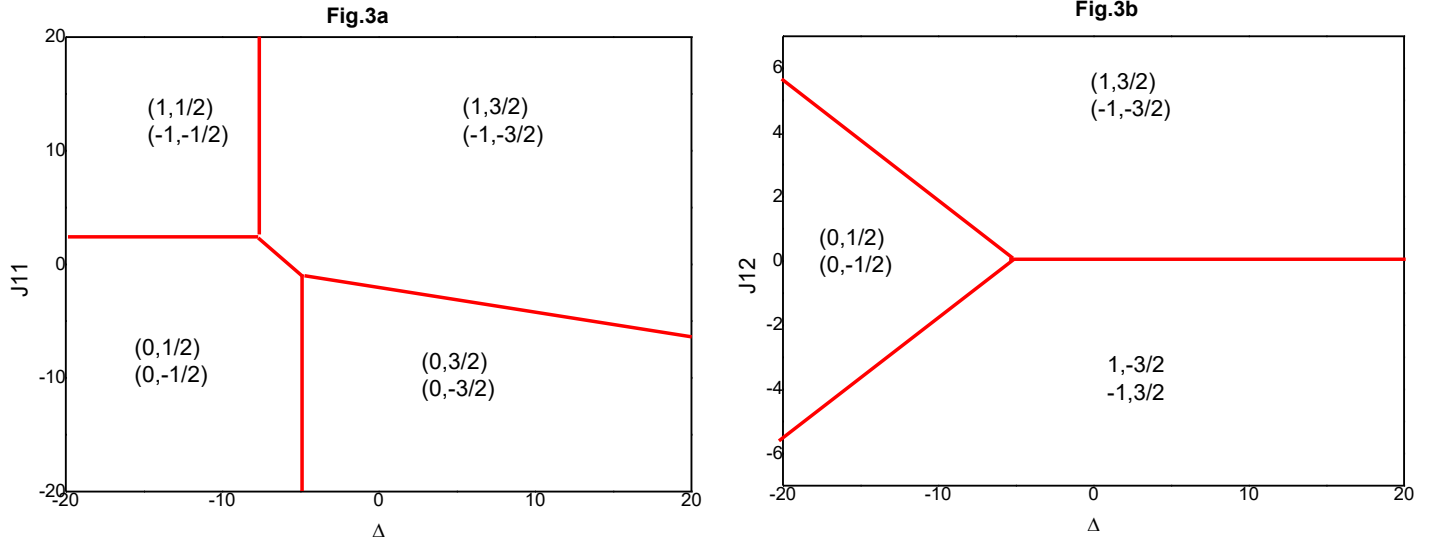


Figure IV.2: Diagrammes de phase de l'état fondamental : (a) dans le plan (Δ, H) pour $J_{11}=J_{12}=J_{22}=1$, (b) dans le plan (H, J_{11}) pour $\Delta=1$ et $J_{12}=J_{22}=1$, (c) dans le plan (H, J_{12}) , pour $\Delta=1$ et $J_{11}=J_{12}=1$, (d) dans le plan (H, J_{22}) pour $\Delta=1$ et $J_{11}=J_{22}=1$.



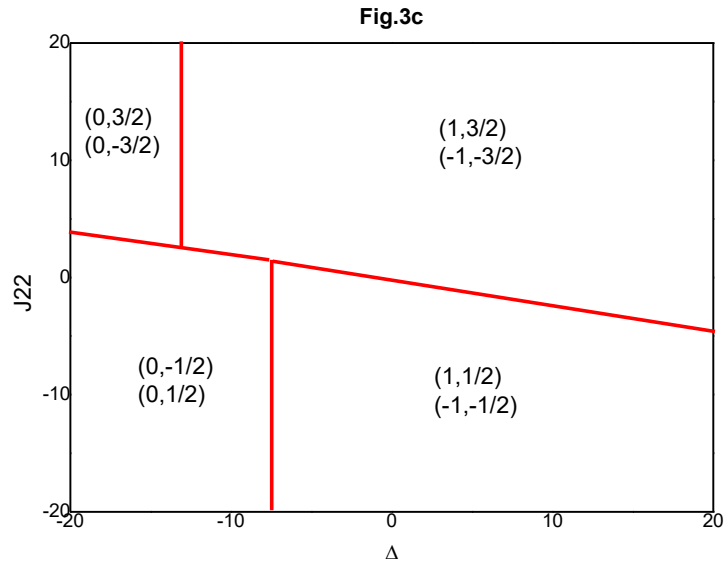


Figure IV.3: Diagrammes de phase de l'état fondamental : (a) dans le plan $(\Delta, J11)$ pour $H=0$ et $J12=J22=1$, (b) dans le plan $(\Delta, J12)$ pour $H=0$ et $J11=J22=1$, (c) dans le plan $(\Delta, J22)$ pour $H=0$ et $J11=J12=1$.

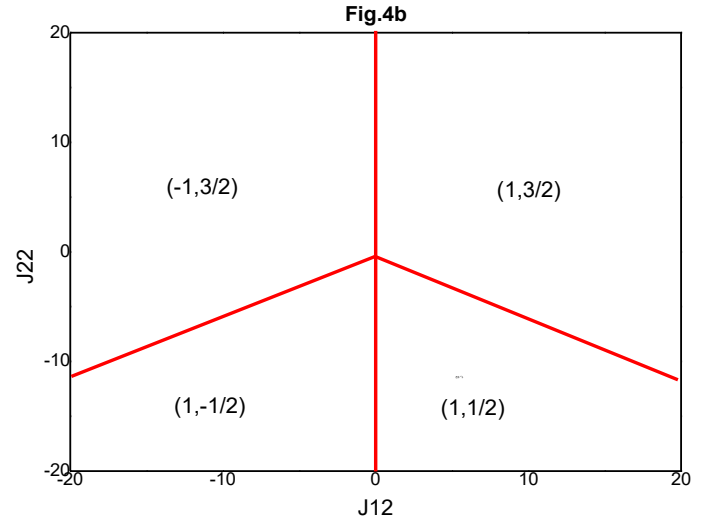
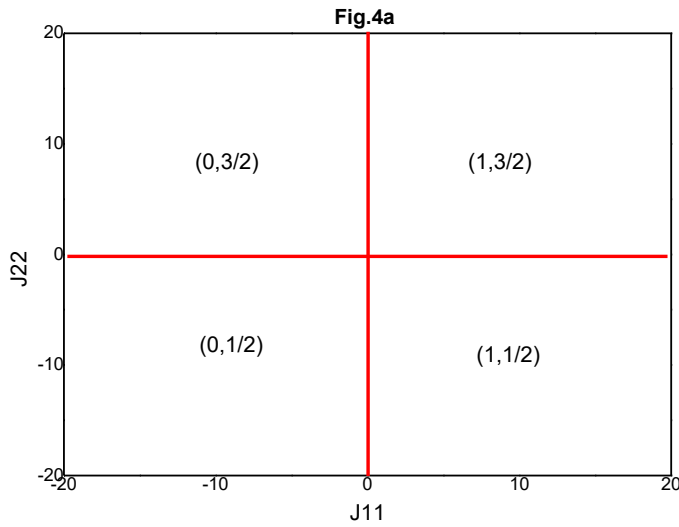


Figure IV.4: Diagrammes de phase de l'état fondamental : (a) dans le plan $(J11, J22)$ pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J12=1$ et (b) dans le plan $(J12, J22)$ pour $H=0$, $\Delta=1$ et $J11=1$.

IV.4.2 Résultats des simulations Monte Carlo :

Sous l'algorithme Metropolis, nous effectuons des simulations de Monte Carlo afin d'étudier les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Afin de montrer la variation des aimantations totales et des susceptibilités en fonction de la température, nous traçons sur la figure IV.5, ce comportement pour différentes valeurs du champ cristallin : $\Delta = -10, 0$ et 10 , pour $H=0$ et $J_{11}=21\text{K}$, $J_{12}=16$ et $J_{22}=23$, respectivement. La figure 5a montre que, pour les très basses températures, l'aimantation totale prend la valeur $(1+3/2)/2=1.25$, confirmée par le diagramme de phase de l'état fondamentale, voir la figure 2a. D'autre part, la figure 5b présente le comportement des susceptibilités magnétiques correspondantes montrant un pic autour de la valeur T_t de la température de transition. Cette température de transition augmente lorsque les valeurs du champ cristallin augmentent : $T_t=274,8\text{ K}$ pour $\Delta=-10$, $T_t=276,8\text{ K}$ pour $\Delta=0$ et $T_t=301,4\text{ K}$ pour $\Delta=+10$.

L'effet de la variation des différentes interactions de couplage d'échange sur les aimantations totales est présenté sur la figure IV.6 en fonction du champ cristallin pour $H=0$. Dans la figure 6a, nous fournissons les résultats obtenus pour différentes valeurs de température : $T=10\text{K}$ et 300K , et la valeur fixe des interactions de couplage d'échange $J_{11}=J_{12}=J_{22}=1$. On constate que l'aimantation totale présente une transition du premier ordre autour de la valeur 0 ; également pour $\Delta>0$, la saturation de l'aimantation totale tend vers la valeur de saturation $M=1.25$ pour $T=10\text{K}$. Pour la valeur de température de $T=300\text{ K}$, la valeur de saturation de l'aimantation totale est atténuée, voir la figure 6a.

L'effet de la variation de différentes interactions de couplage d'échange J_{11} , J_{12} et J_{22} est résumé dans les figures 6b, 6c et 6d, respectivement pour une valeur de température fixe de $T=1\text{K}$. Pour évaluer l'effet de la variation du paramètre J_{11} nous traçons sur la figure 6b la magnétisation en fonction du champ cristallin pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_{11}=-4, -1,4$ et $J_{12}=J_{22}=1$. D'après cette figure, l'effet croissant du champ cristallin conduit à une transition du second ordre autour de $\Delta=-20$ puis à la transition du premier ordre lorsque le champ cristallin devient positif. La saturation de l'aimantation totale est accélérée par l'effet croissant de J_{11} .

L'influence de la variation de l'interaction de couplage d'échange J_{12} est illustré à la figure 6c pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_{12}=-4, -1,4$ et $J_{11}=J_{22}=1$. On peut remarquer que pour des valeurs importantes et négatives du champ cristallin, l'effet de la

variation de J_{12} ne se reflète pas dans le comportement des aimantations totales. Dans la plage de $-30 < \Delta < +30$, les aimantations totales subissent une transition pour atteindre la valeur de saturation 1,25 pour les valeurs grandes et positives de Δ . De manière similaire à la Fig.6c, le comportement des aimantations totales est montré à la figure 6d, tracée pour différentes valeurs de l'interaction $J_{22} = -4, -1,4$ et $J_{12} = J_{11} = 1$. Pour $\Delta < 0$, l'effet de la variation du paramètre J_{22} n'affecte pas le comportement de l'aimantation. Alors que pour les valeurs positives du champ cristallin, les aimantations totales subissent une transition atteignant leur saturation pour des valeurs fortes et positives de Δ .

Pour étudier l'effet de la variation du champ cristallin sur les aimantations totales, nous traçons sur la figure IV.7, les résultats obtenus en faisant varier les interactions de couplage d'échange pour $H=0$, $T=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -5, 0$ et 5 . La figure 7a correspond à une variation de l'interaction de couplage d'échange J_{11} pour valeurs fixes $J_{12} = J_{22} = 1$. Les aimantations totales traversent une transition lorsque le paramètre J_{11} change de signe. En augmentant de plus en plus l'interaction d'échange J_{11} , la magnétisation totale atteint sa saturation en respectant le signe du champ cristallin : la valeur +1,25 pour $\Delta = 5$ ou 0 ; la valeur -1,25 pour $\Delta = -5$.

Sur la figure 7b, nous traçons l'effet de la variation du champ cristallin sur les aimantations totales en fonction de J_{12} pour $J_{11} = J_{22} = 1$. L'effet de la variation du champ cristallin n'apparaît que pour les valeurs positives de J_{12} ; tandis que les aimantations totales ne sont pas affectées par la variation du champ cristallin pour les valeurs négatives de J_{12} . En outre, une première transition des aimantations totales est trouvée une fois que le paramètre J_{12} change de signe. L'effet de la variation du paramètre J_{22} sur l'aimantation total est représenté sur la figure 7c pour les valeurs fixes des autres interactions de couplage d'échange $J_{11} = J_{12} = 1$. Le comportement présenté sur cette figure est similaire à celui de la figure 7a; en fait, les aimantations totales atteignent la valeur de saturation en respectant le signe du champ cristallin.

Pour compléter cette étude, nous traçons sur la figure IV.8, les cycles d'hystérésis de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ correspondant à la variation des aimantations totales en fonction du champ magnétique externe H pour $\Delta = 0$. Sur la figure 8a, nous présentons le cycle d'hystérésis obtenu en faisant varier différentes valeurs de température : $T = 0,01, 10$ et 30 et des valeurs fixes des interactions de couplage d'échange $J_{11} = J_{12} = J_{22} = 1$. Cette figure montre que la surface des boucles d'hystérésis diminue lorsque nous augmentons les valeurs de température. En

conséquence, les valeurs du champ coercitif correspondant et de l'aimantation à saturation diminuent lorsque la température augmente.

L'effet de la variation de l'interaction d'échange J_{11} sur les cycles d'hystérésis est illustré à la figure 8b pour $J_{11}=4, -4$ et les valeurs fixes des autres paramètres $J_{12}=J_{22}=1$ et $T=1$. D'après cette figure on remarque que les valeurs négatives du paramètre J_{11} non seulement diminuent la surface du cycle, mais font également apparaître des boucles secondaires sur l'hystérésis. Ceci est dû au comportement antiferromagnétique de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ pour les valeurs négatives de J_{11} . Cette phase antiferromagnétique est de type G. Un comportement similaire de l'effet de la variation du paramètre J_{12} est illustré à la figure 8c pour les valeurs $J_{12}=4, -4$ et $J_{11}=J_{22}=1$ et $T=1$. Enfin, nous illustrons sur la figure 8d les résultats obtenus concernant les boucles d'hystérésis pour $J_{22}=4, -4$, $J_{11}=J_{12}=1$ et $T=1$. On voit que pour $J_{22}=4$, les états intermédiaires apparaissent et que les boucles secondaires causées par le comportement antiferromagnétique de type G sont présentes pour $J_{22}=-4$, comme il a également été vu à la figure 8c.

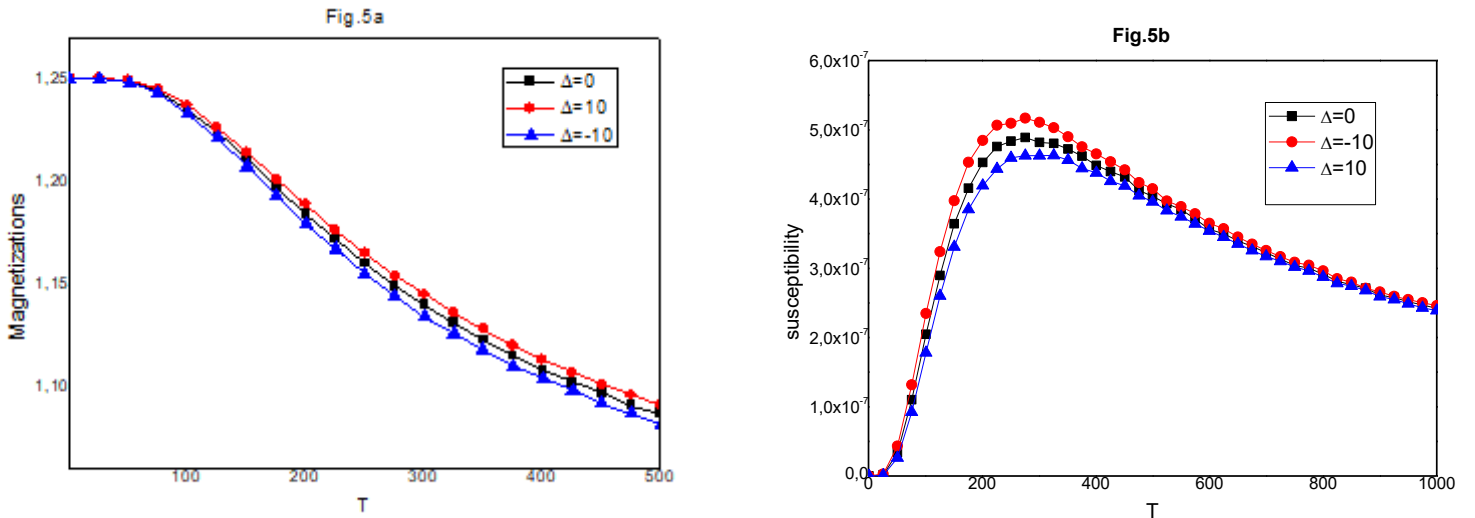


Figure IV.5 Variation thermique de l'aimantation totale (a) et susceptibilité totale (b) différentes valeurs du champ cristallin : $\Delta = -10, 0$ et 10 , pour $H=0$ et $J_{11}=21K$, $J_{12}=16$ et $J_{22}=23$.

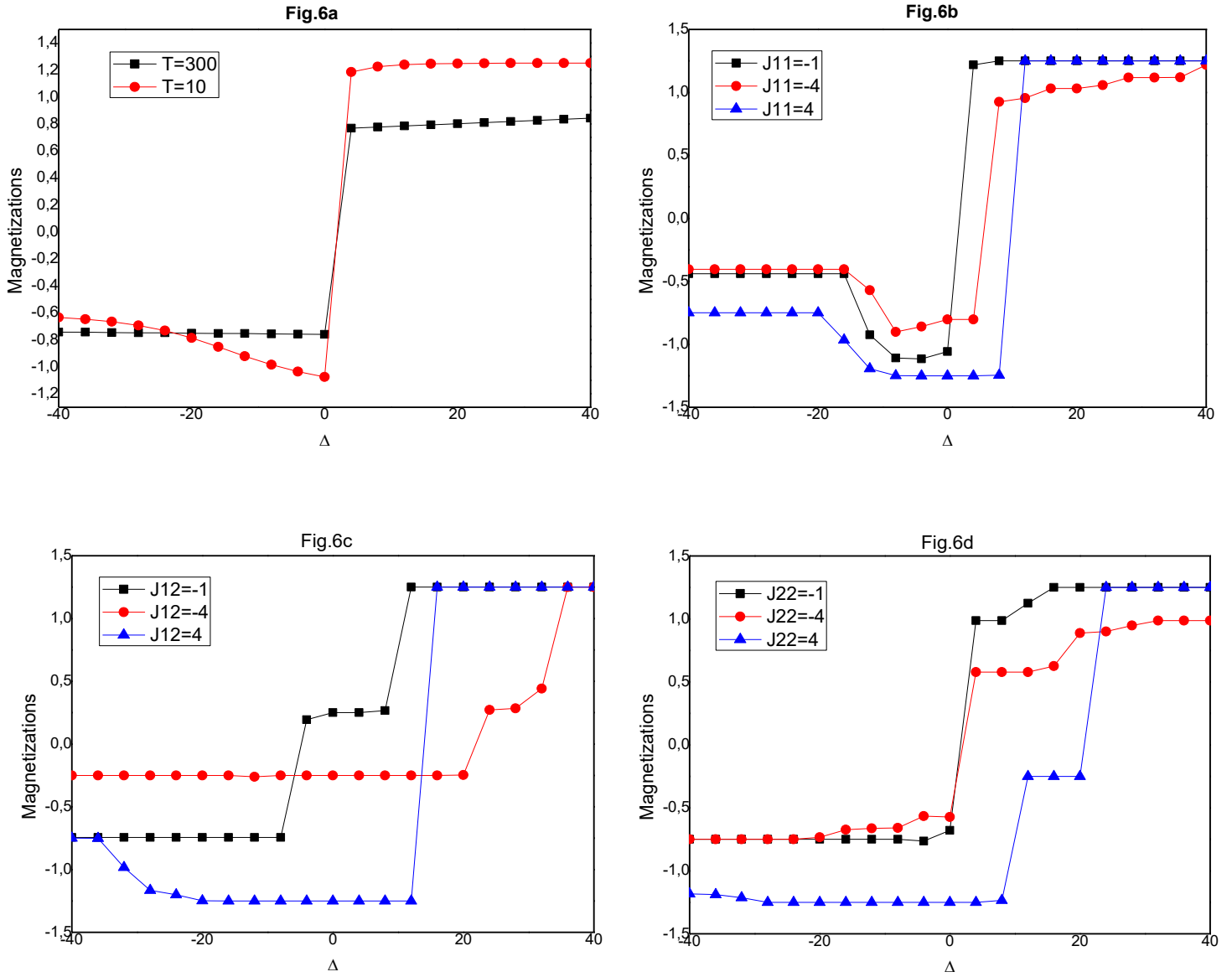


Figure IV.6: La magnétisation totale en fonction du champ cristallin pour $H=0$ et $T=1$, en (a) pour différentes valeurs de température $T=10$ et 300 , et les valeurs sélectionnées $J_{11}=J_{12}=J_{22}=1$; en (b) pour différentes interactions d'interaction de couplage d'échange, $J_{11}=-4, -1, 4$ et $J_{12}=J_{22}=1$; dans (c) pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_{12} = -4, -1, 4$ et $J_{11}= J_{22}=1$ et dans (d) pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange $J_{22}= -4, -1, 4$ et $J_{12}=J_{11}=1$.

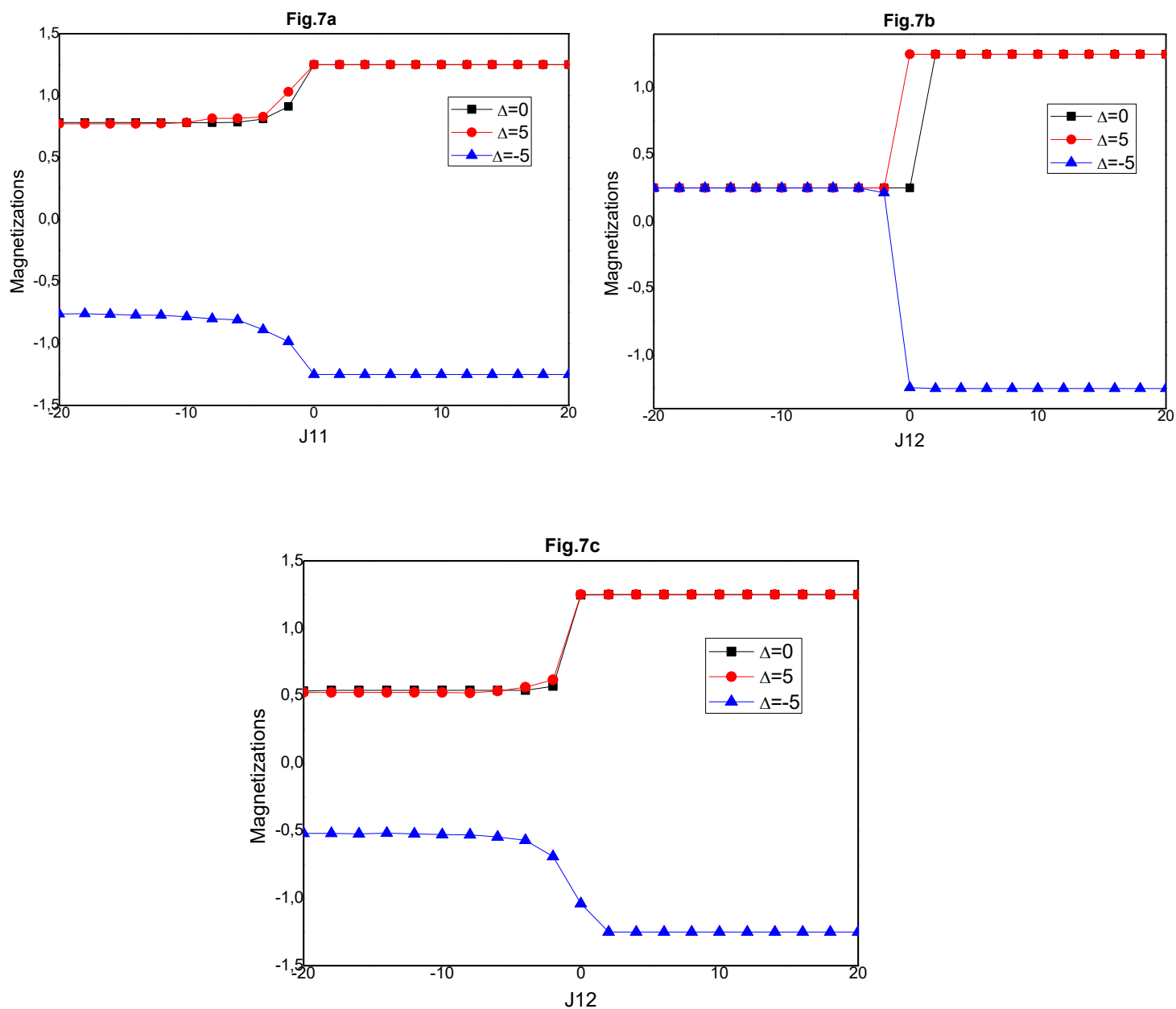


Figure IV.7: La magnétisation totale en fonction des interactions de couplage d'échange pour $H=0$, $T=1$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta = -5, 0$ et 5 , en (a) en fonction du couplage d'échange J_{11} pour $J_{12}=J_{22}=1$; dans (b) en fonction de J_{12} pour $J_{11}=J_{22}=1$ et dans (c) en fonction de J_{22} pour $J_{11}=J_{12}=1$.

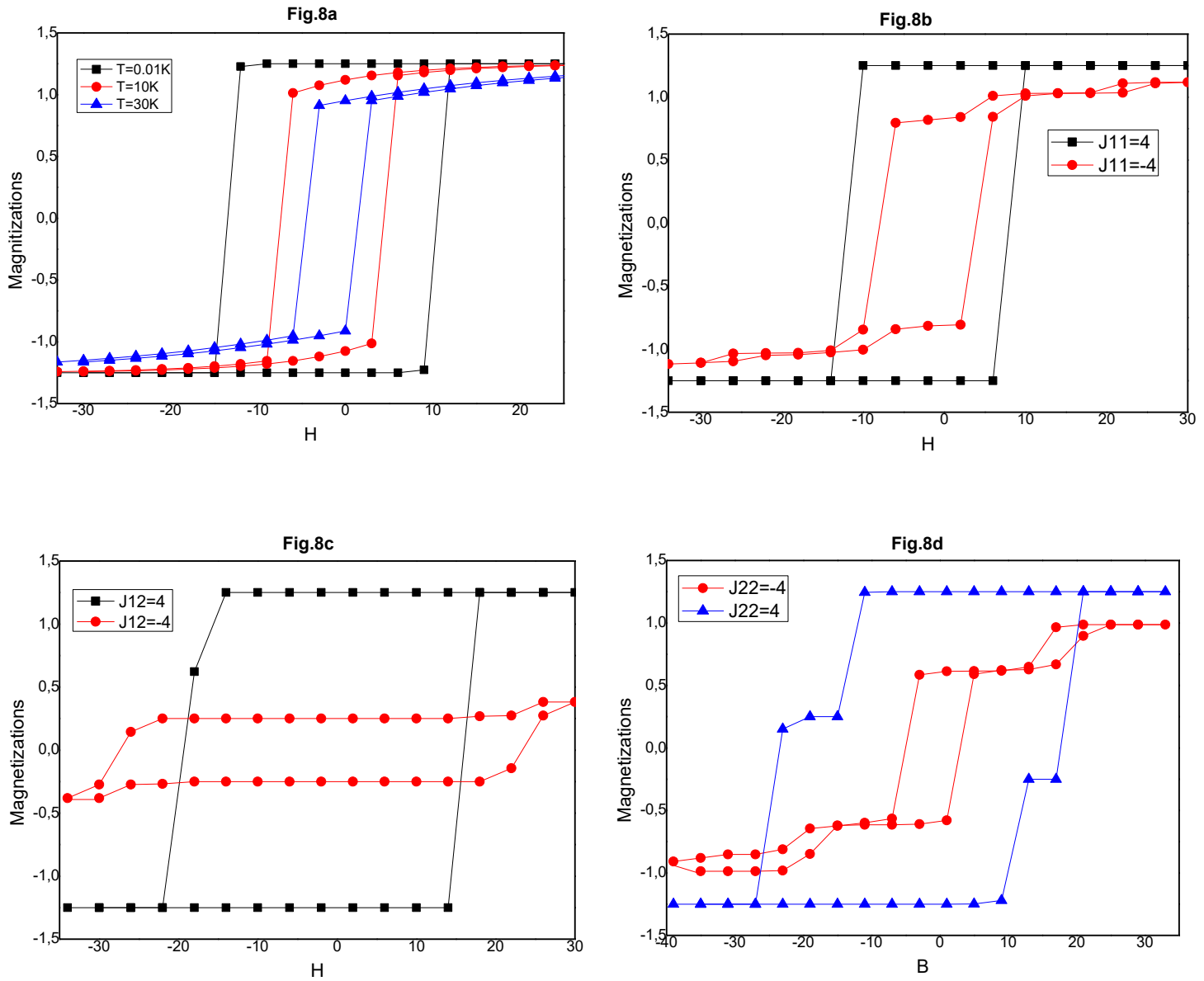


Figure IV.8: Variation de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H pour $\Delta=0$; dans (a) pour $T = 0,01,10$ et 30 et les valeurs fixes de $J11=J12=J22=1$; dans (b) pour $J11=4, -4, J12=J22=1$ et $T=1$; dans (c) pour $J12=4, -4, J11=J22=1$ et $T=1$ et dans (d) pour $J22=4, -4, J11=J12=1$ et $T=1$.

IV.5 Conclusion:

Dans ce travail, nous avons appliqué les simulations de Monte Carlo afin d'étudier les propriétés magnétiques de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Nous avons proposé un modèle d'Ising décrit par l'Hamiltonien qui modélise ce système en tenant compte des différents paramètres physiques. Nous avons également établi et discuté les diagrammes de phase de l'état

fondamental dans différents plans correspondant au champ magnétique externe, au champ cristallin et aux interactions de couplage d'échange entre les spins S et σ modélisant le système étudié. D'autre part, les résultats obtenus par les simulations de Monte Carlo nous ont permis de prédire les comportements d'aimantation et les susceptibilités magnétiques, en fonction de la température, du champ cristallin, du champ magnétique externe et des interactions de couplage d'échange. Enfin, nous avons illustré et discuté la dépendance des aimantations totales en fonction du champ magnétique externe conduisant aux boucles d'hystérésis de la double pérovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Les résultats présentés dans ce travail donnent pour des valeurs fixes de la température, des interactions de couplage d'échange et du champ cristallin.

**Chapitre V: Etude des propriétés
magnétiques du composé brownmillerite
 KBiFe_2O_5**

V.1 Introduction :

Récemment, de nombreux efforts ont été consacrés à l'étude des matériaux multiferroïques aux propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques qui pourraient être utilisés dans le domaine de la photovoltaïque ferroélectrique [137-144]. Le composé KBiFe_2O_5 (KBFO) est un de ces matériaux multiferroïque, dérivé de la pérovskite BiFeO_3 (BFO) de structure brownmillerite ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$) [145]. Ce composé est caractérisé par des couches alternées d'octaèdres BO_6 à coins partagés et de tétraèdres BO_4 [146] disposés en chaînes parallèles [147], ce qui peut également être considéré comme une pérovskite ABO_3 avec un sixième des atomes d'oxygène éliminés. La présence de structures de réseau tétraédriques BO_4 facilite l'absorption de la lumière visible et augmente donc la concentration en porteurs, réduisant ainsi la bande interdite et améliorant les propriétés photovoltaïques [148]. Dernièrement, les effets magnétoélectriques et magnétophotovoltaïques dans KBiFe_2O_5 ont été étudiés [149] et ont prouvé que KBFO avait de vastes applications dans le domaine photovoltaïque. Jusqu'à présent, la synthèse de KBFO sous forme de poudre, film mince a été rapportée [150, 151], et les propriétés structurales, optiques, électriques et magnétiques ont été discutées [150, 152]. Malgré tous ces travaux de recherches, les propriétés magnétiques méritent d'être approfondies. Dans ce chapitre, nous allons utiliser les méthodes de Monte Carlo pour simuler les propriétés magnétiques du composé KBiFe_2O_5 . Nous présentons dans ce chapitre les propriétés magnétiques de ce matériau en mettant l'accent sur le comportement de la magnétisation totale, la susceptibilité en fonction de la température et des différents paramètres physiques.

V.2 Modèle théorique :

Dans cette partie, nous étudions les propriétés magnétiques de la brownmillerite KBiFe_2O_5 en utilisant la simulation de Monte Carlo (MCS). Les positions des atomes magnétiques définissent la structure magnétique du composé, qui est identifié avec les atomes de fer (Fe). La structure appartient au groupe d'espace $\text{P}2_1\text{cn}$ (voir les tableaux V.1 et figure V.1a). Les coordonnées des composants de l'atome du composé KBiFe_2O_5 sont énumérées dans le tableau V.2. L'Hamiltonien qui contrôle le système est décrit par un modèle d'Ising comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^{\text{inter}} s_j^{\text{inter}} - J_2 \sum_{\langle k,l \rangle} s_k^{\text{intra}} s_l^{\text{intra}} - H \sum_i s_i - \Delta \sum_i s_i^2 \quad (\text{V.1})$$

Les notations $\langle i, j \rangle$ et $\langle k, l \rangle$ représentent respectivement les premiers et deuxièmes plus proches voisins. J_1 et J_2 sont les interactions d'échange de couplage entre les premiers et deuxièmes voisins les plus proches d'atomes de Fe. Les notations s_i^{inter} et s_j^{inter} correspondent au spin d'atomes de fer dans le même plan. s_k^{intra} et s_l^{intra} correspondent au spin d'atomes de Fe entre différents plans. Ces moments magnétiques correspondent aux atomes de Fe modélisés par les valeurs : 5/2, 3/2 et 1/2, voir la figure V.1c. H est le champ magnétique externe et Δ représente le champ cristallin octaédrique agissant sur les spins du système. L'effet de champ cristallin résulte de la concurrence entre les interactions Fe–O dans le composé, Figure V.1b.

Table V.1: Structure parameters of KBiFe₂O₅ [120]

Structure parameters	Values
Space group	P2 ₁ cn
Cell parameters	a=7.9841 Å b=11.8192 Å c=5.7393 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Table V.1: Coordinates of the KBiFe₂O₅ atoms [120]

Atom	X	Y	Z	Occupancy	Magnetic moment μ_B
Bi	0.0231	0.334742	0.24945	1	0
K	1.0103	0.86449	0.2476	1	0
Fe1	0.23872(18)	0.5890(3)	0.2751(4)	1	5/2
Fe2	0.30603(18)	0.4112(4)	0.7757(4)	1	5/2
O1	1.018(3)	0.6412(5)	0.251(3)	1	0
O2	0.307(2)	0.5292(12)	0.9835(13)	1	0
O3	0.238(2)	0.4753(12)	0.5073(13)	1	0
O4	0.1768(18)	0.2940(10)	0.915(2)	1	0
O5	0.3746(19)	0.7060(10)	0.408(2)	1	0

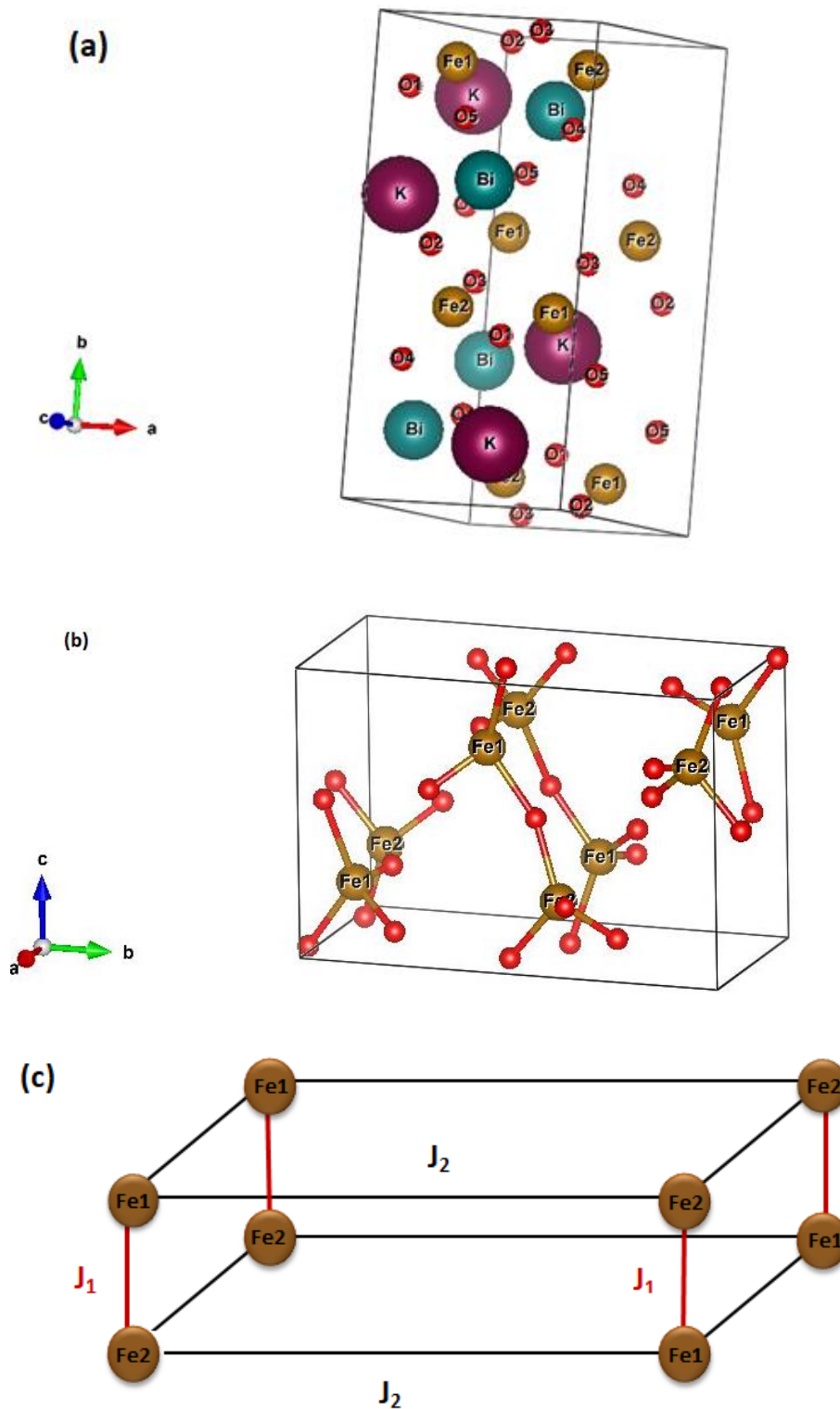


Figure V.1: (a) : Représentation schématique de la structure cristalline de KBiFe_2O_5 (groupe d'espace $P21cn$). (b) les atomes magnétiques de fer entourés d'atomes d'oxygène dans la structure de KBiFe_2O_5 . En (c) les interactions de couplage d'échange J_1 et J_2 entre les couches d'atomes Fe inter et intra, respectivement.

V.3 Résultats et discussion :

V.3.1 Etude des phases d'état fondamental :

Afin d'étudier les diagrammes de phase d'état fondamental et les phases stables du composé KBiFe_2O_5 , nous illustrons sur la figure V.2 les résultats correspondants : dans le plan (Δ, H) dans (a) pour $J_1 = J_2 = 1$; dans le plan (H, J_1) dans (b) pour $\Delta = 1$ et $J_2 = 1$; dans le plan (H, J_2) dans (c) pour $\Delta = 1$ et $J_1 = 1$, dans le plan (Δ, J_1) dans (d) pour $H = 0$ et $J_2 = 1$; dans le plan (Δ, J_2) dans (e) pour $H = 0$ et $J_1 = 1$. La figure 2a montre que toutes les configurations possibles sont stables, à savoir : $(-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2)$. On constate que pour $\Delta \geq -3$ les seules phases stables sont : $(-5/2, +5/2)$. L'axe $H=0$ représente une symétrie parfaite dans le plan (Δ, H) . De plus, les phases restantes $(-3/2, -1/2, +1/2, +3/2)$ sont stables pour $\Delta < -3$.

Par contre, pour évaluer l'effet de la compétition entre le champ magnétique externe et le couplage d'échange J_1 , on trace dans le plan (J_1, H) la figure 2b correspondant aux phases stables. Les mêmes phases que celles trouvées sur la figure 2a sont également présentes sur cette figure. Sauf que les phases $(-5/2, +5/2)$ sont stables pour $J_1 \geq 0$ et que la surface occupée par les phases $(-3/2, +3/2)$ a été réduite. Lors de l'étude de l'effet de J_2 et de H , représenté dans le plan (J_2, H) correspondant à la figure 2c, une topologie analogue à celle de la figure 2a est présentée sur cette figure. Pour étudier l'influence des deux paramètres J_1 et Δ sur les phases stables du système, nous avons tracé sur la figure 2d les résultats obtenus dans le plan (J_1, Δ) . Pour les valeurs grandes et positives de J_1 , les phases extrêmes $(-5/2, +5/2)$ se révèlent plus stables. Sinon, pour les valeurs négatives de ce paramètre, les phases $(-1/2, +1/2)$ sont les plus stables. Le même raisonnement est valable en ce qui concerne le champ cristallin.

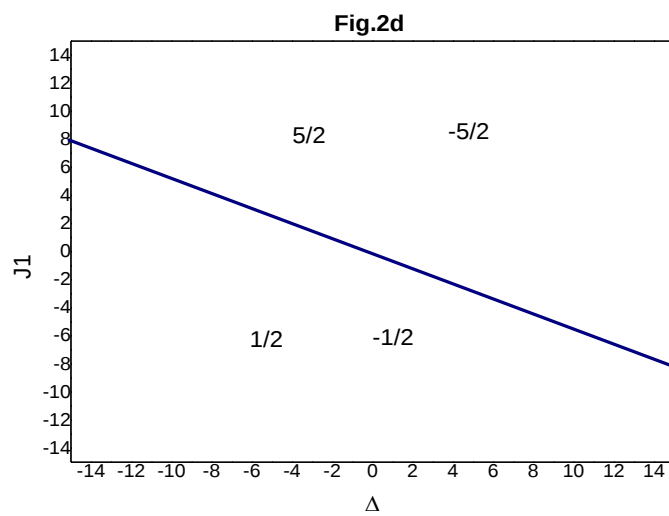
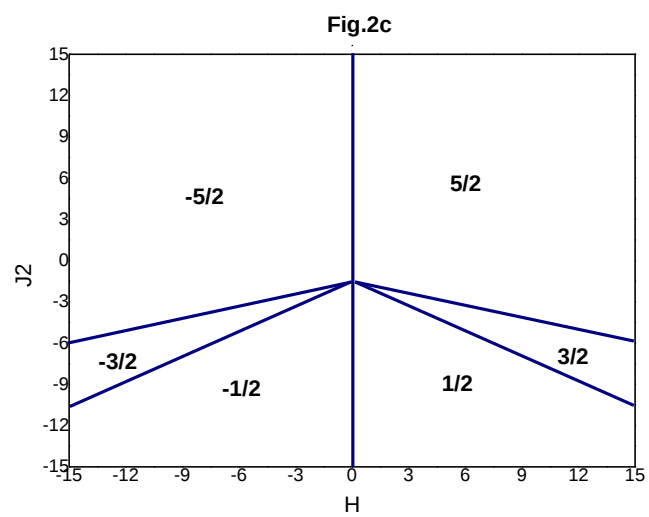
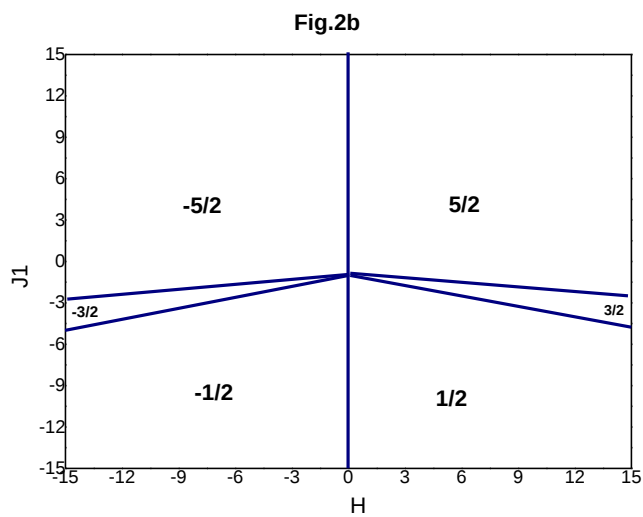
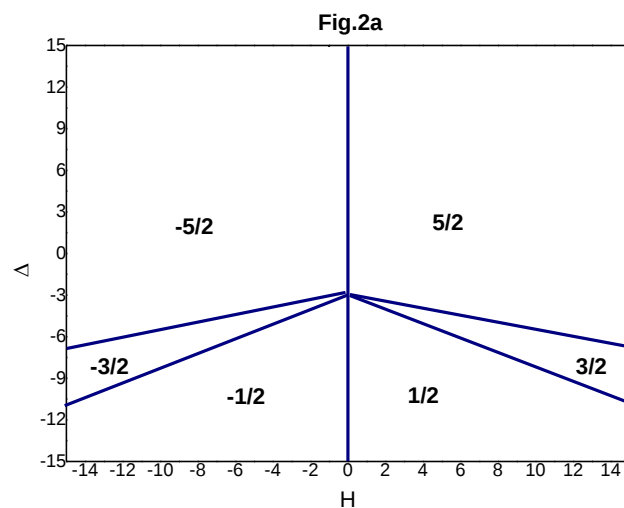


Figure V.2: Diagrammes de phase de l'état fondamental : (a) dans le plan (Δ, H) pour $J_1=J_2=1$, (b) dans le plan (H, J_1) pour $\Delta=1$ et $J_2=1$, (c) dans le plan (H, J_2) pour $\Delta=1$ et $J_1=1$, (d) dans le plan (Δ, J_1) pour $H=0$ et $J_2=1$.

V.3.2 Résultats des simulations Monte Carlo :

Nous effectuons des simulations de Monte Carlo à l'aide de l'algorithme Metropolis, afin d'étudier les propriétés magnétiques du composé brownmillerite KBiFe_2O_5 . La taille du système étudié est $L_x L_y L_z = 6 \times 6 \times 6$. Pour calculer les différents paramètres physiques dans cette partie, nous appliquons les équations (III.2), (III.3) et (III.4)

Nous présentons sur la figure 3a, tracée pour $J_1=J_2=1$, $H=0$ et les valeurs du champ cristallin $(\Delta=-1, 0, 4)$, le comportement de l'aimantation totale en fonction de la température pour différentes valeurs du champ cristallin. D'après cette figure, on constate que, lorsque le champ cristallin diminue, l'aimantation totale et la température critique diminuent de $\Delta=4$ à $\Delta=-1$ (voir Fig 3a). Pour les très basses températures, il n'y a pas d'effet du champ cristallin sur l'aimantation totale. Il y a un bon accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental dans cette région de température, l'aimantation prend la valeur $(+5/2)$. Les résultats obtenus sur la figure 3a sont confirmés par la figure 3b car le pic des susceptibilités est déplacé vers des températures plus élevées, voir Fig.3b. Il faut noter que les amplitudes de susceptibilité diminuent avec l'augmentation des valeurs du champ cristallin.

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'aimantation totale, nous présentons sur la figure 4a le comportement de ce paramètre pour $H=0$, $J_1=J_2=1$ et des valeurs sélectionnées de température : $T=0,01, 5, 10\text{K}$. A partir de cette figure, on constate que pour $\Delta < -5$, les magnétisations ne sont pas affectées par la variation de la température. Pour la région $-5 < \Delta < 15$, la saturation en aimantation est atteinte avec des valeurs négatives. Pour $\Delta > 15$, les aimantations totales sont saturées avec des valeurs positives pour toutes les valeurs de température.

Sur la figure 4b, nous explorons l'influence des différentes valeurs d'interaction J_1 sur la variation de l'aimantation en fonction du champ cristallin, pour $T=0,01\text{ K}$ et $H=0$. D'après cette figure, on constate que pour $\Delta \leq -7$, les aimantations ne sont pas affectées par la variation de l'interaction de couplage d'échange. En effet, dans la région $-7 \leq \Delta \leq 30$, l'effet du couplage d'échange est remarquable. Pour $J_1=3$, l'effet de champ cristallin doit atteindre la valeur totale de l'aimantation $(-5/2)$. Lorsque nous modifions le signe de J_1 , l'effet de champ cristallin

croissant doit atteindre la valeur positive de saturation de l'aimantation ($+5/2$), comme illustré à la Fig.4b. Pour les valeurs négatives de J_1 ($J_1=-3, -1$), il y a apparition d'étapes dans l'aimantation totale. De plus, la saturation est retardée pour les grandes valeurs négatives du champ cristallin.

D'autre part, pour montrer l'effet du champ cristallin sur la variation de l'aimantation en fonction des interactions de couplage d'échange J_1 et J_2 , on a tracé la figure V.5 pour $T=0,01$ K, $H=0$ et $\Delta=-4, 0$ et 4 . Sur la figure 5a, pour $J_1<0$, les aimantations ne sont pas influencées par la variation du champ cristallin. Alors que, pour J_1 avec des valeurs positives, selon le signe du champ cristallin, la saturation de la magnétisation totale est atteinte en respectant le signe de ce paramètre. La figure 5b montre le même comportement, sauf que pour $\Delta=0$, la magnétisation totale est maintenue à sa valeur nulle, cela signifie que l'interaction de couplage intra-échange J_2 n'a aucun effet sur la magnétisation totale.

Afin de compléter cette étude, nous fournissons l'effet du champ magnétique externe H , montrant les cycles d'hystérésis du composé brownmillerite KBiFe_2O_5 . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.6. La figure 6a est tracée pour des valeurs sélectionnées du champ cristallin : $\Delta=4$ et -4 , et une température fixe $T=1$ K et des interactions de couplage d'échange $J_1=J_2=1$. D'après cette figure, on peut remarquer que l'effet du champ cristallin décroissant, de $\Delta=4$ à -4 , consiste à diminuer la surface des boucles d'hystérésis. En outre, Les valeurs négatives du champ cristallin est responsable de l'apparition des étapes intermédiaires, ce qui est en bon accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental.

Pour illustrer l'effet de la température sur les cycles d'hystérésis, nous présentons sur la figure 6b, tracée pour $\Delta=0$ et $J_1=J_2=1$, les résultats correspondants pour $T=1, 10$ K. On constate à partir de cette figure que pour $T=1$ K, la surface de la boucle est la plus grande, puis celle de $T=10$ K. Nous avons également constaté que la limite de saturation est rapidement atteinte pour $T=1$ K et retardée pour $T=10$ K. Les boucles d'hystérésis pour différentes interactions de couplage d'échange J_1 est tracé sur la figure 6c pour un champ cristallin $\Delta=0$, une température $T=1$ K et le paramètre de couplage $J_2=1$. A partir de cette figure, on constate que pour avec une valeur de J_1 positive, la surface de la boucle est grande, alors que pour des valeurs négatives de J_1 , la surface de la boucle diminue avec l'apparition de boucles intermédiaires. Ces boucles intermédiaires sont causées par le comportement antiferromagnétique du système lorsque J_1 prend des valeurs négatives. De plus, des étapes intermédiaires se produisent en raison de la valeur de basse température. Le même comportement que sur la Fig.6d, tracé pour $J_2=3, -1$ et $-$

3, $\Delta=0$, $T=1K$ et $J1=1$, se retrouve pour la figure 6c, puisque cette figure est tracée pour le deuxième voisin le plus proche. La seule différence entre Fig.6c et Fig.6d est que, dans le premier cas, les surfaces de la boucle d'hystérésis sont plus importantes que dans le dernier. De plus, la saturation est atteinte rapidement sur la Fig.6c que celle de la Fig.6d.

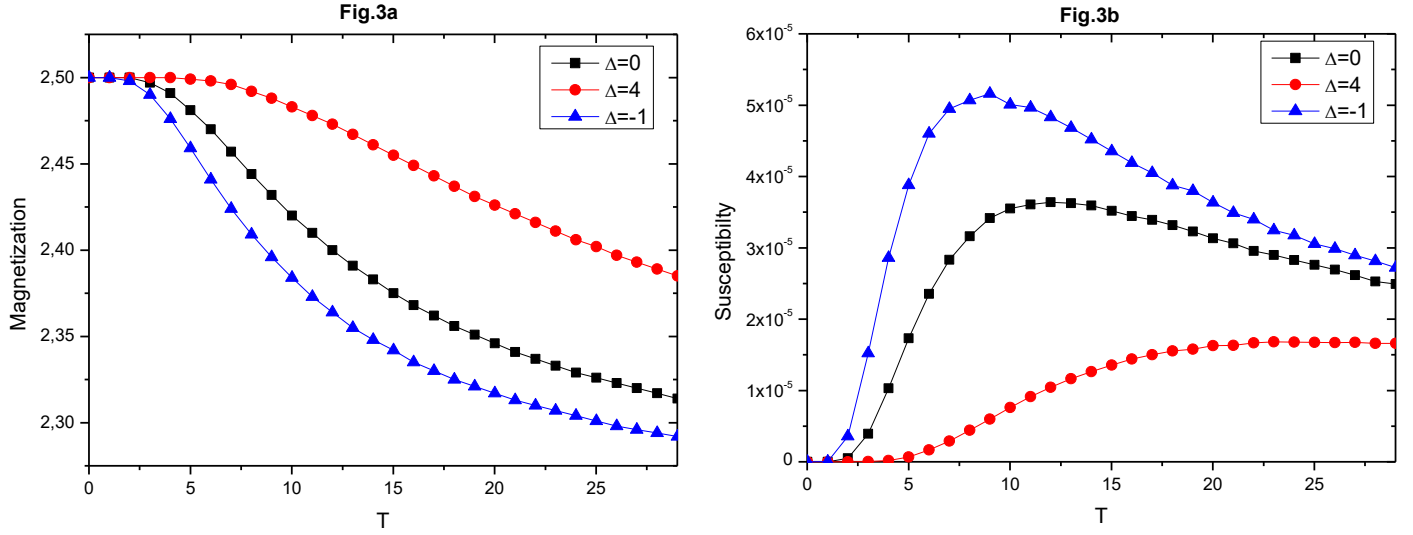


Figure V.3: Variation thermique de l'aimantation totale (a) et susceptibilité totale (b) pour $H=0$, $J1=J2=1$ et différentes valeurs du champ cristallin $\Delta = 4, 0$ et -1 .

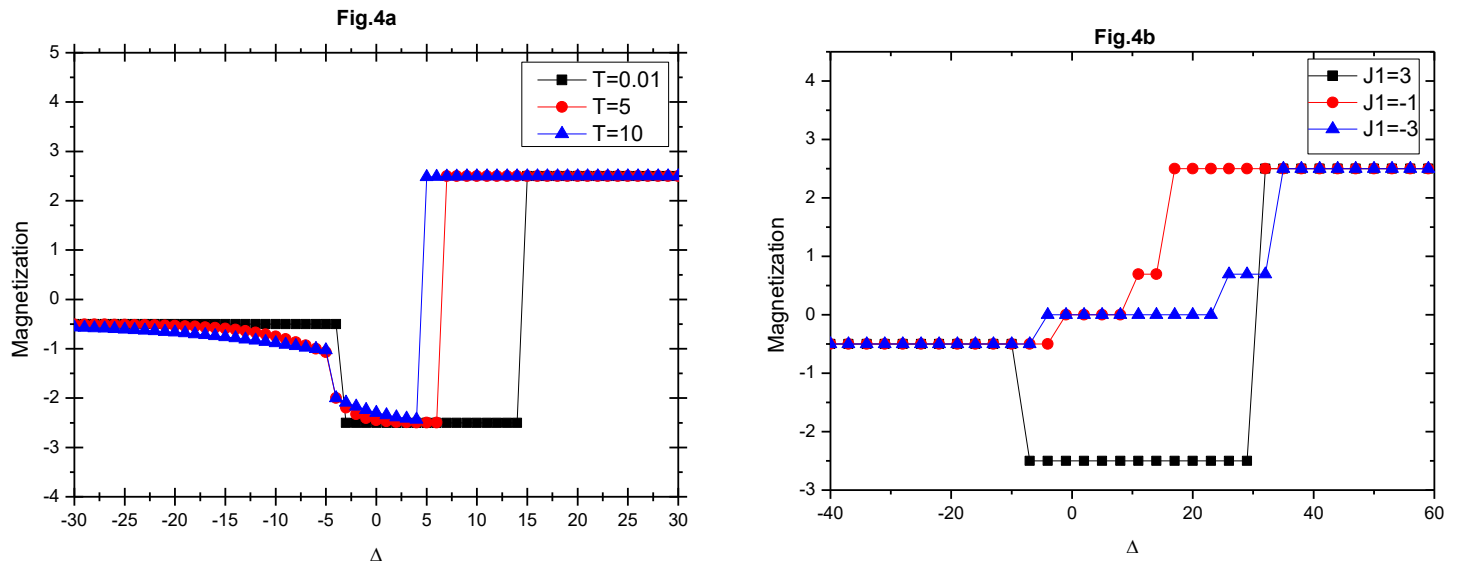


Figure V.4: Magnétisation totale en fonction du champ cristallin pour $H = 0$ in (a) pour différentes valeurs de température $T = 0,01, 5$ et 10 K, ainsi que pour les valeurs sélectionnées des interactions de couplage d'échange $J1 = J2 = 1$, in (b) pour différentes valeurs d'interaction de couplage d'échange, $J1 = -3, 1, 3$ et une température fixe $T = 0,01K$.

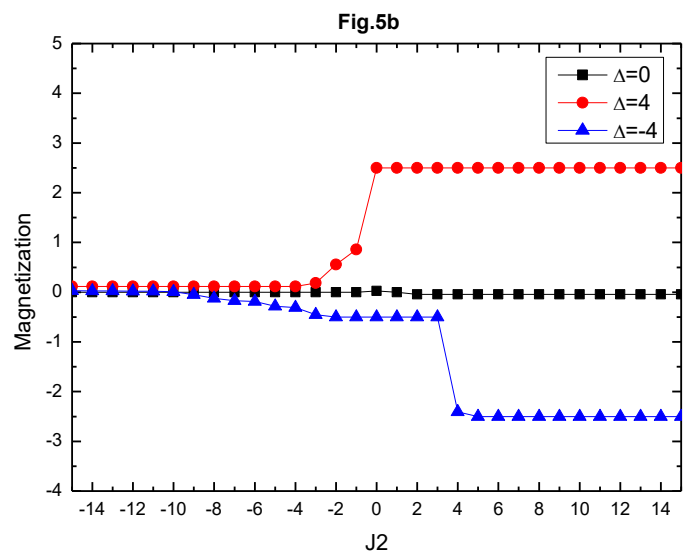
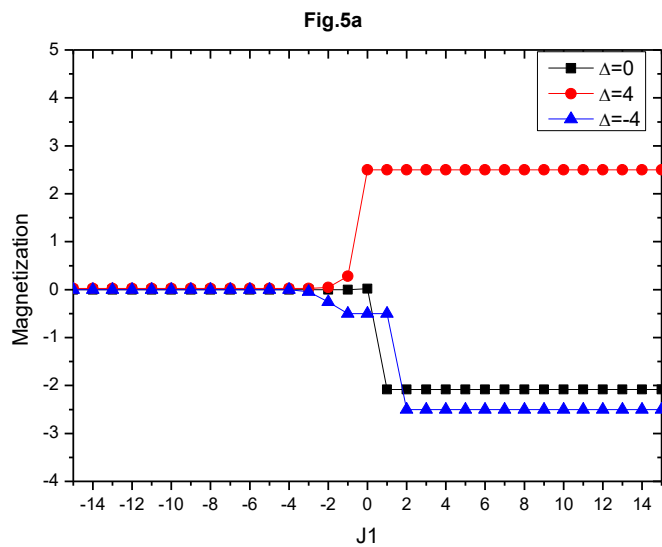
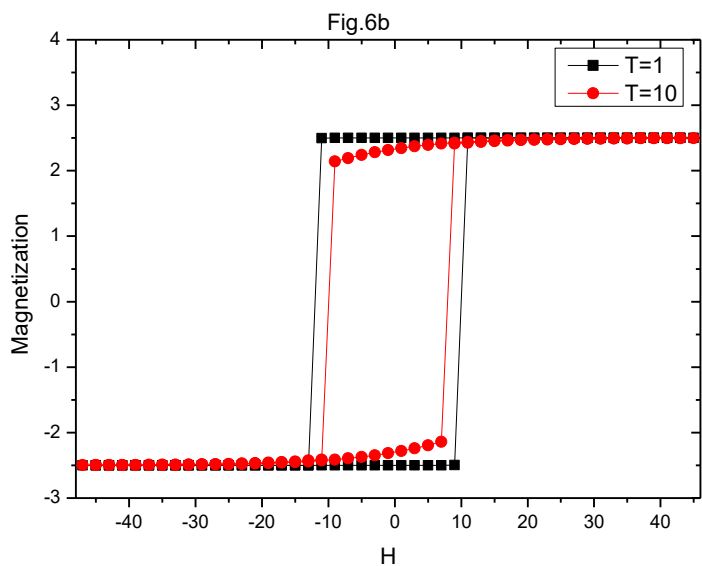
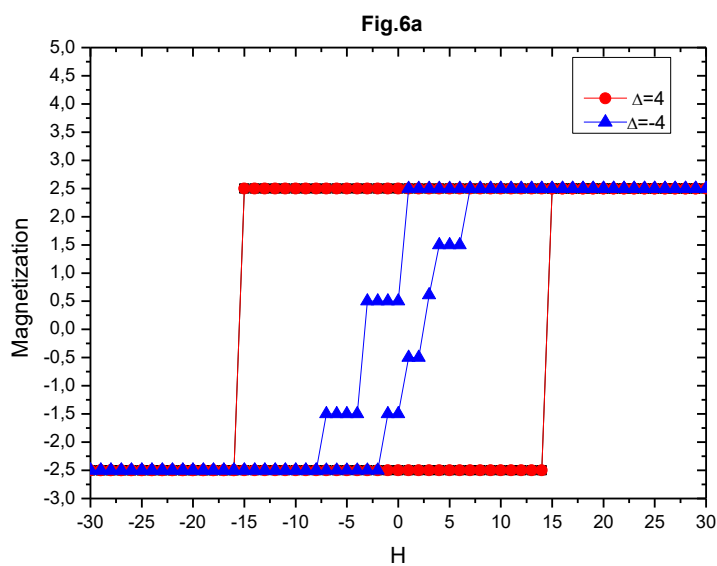


Figure V.5: Magnétisation totale en fonction de l'interaction de couplage (a) en fonction de J_1 (b) en fonction de J_2 pour $H=0$, $T=0,01K$ et différentes valeurs de champ cristallin $\Delta=-4, 0$ et 4 .



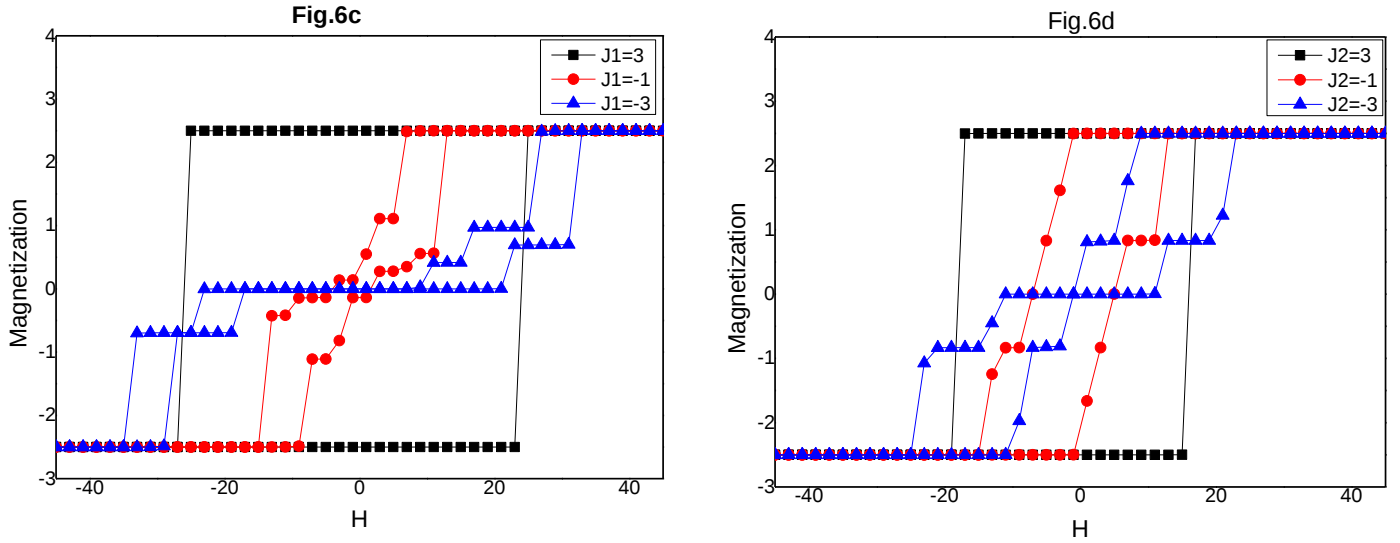


Figure V.6: Comportement de l'aimantation totale en fonction du champ magnétique externe H , en (a) pour $\Delta=4$ et -4 , $T=1$ K et des valeurs spécifiques $J_1=J_2=1$. En (b) Pour $T=1$ K et 10 K pour des valeurs fixes de $\Delta=0$ et $J_1 = J_2 = 1$. En (c) pour $J_1=3, -1, -3$ et les valeurs $\Delta=0$, $T=1$ K et $J_2=1$. En (d) pour $J_2=3, -1, -3$ et les valeurs sélectionnées $= 0$, $T=1$ K et $J_1=1$.

V.4 Conclusion:

Dans ce travail, en utilisant des simulations de Monte Carlo (MCS), nous avons analysé et discuté les propriétés magnétiques du composé KBiFe_2O_5 appartenant à la structure de la brownmillerite ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$). Dans une première étape, nous fournissons les diagrammes de phase de l'état fondamental dans différents plans (Δ, H) , (J_1, H) , (J_2, H) et (J_1, Δ) correspondant à différents paramètres physiques. Pour étudier les aimantations totales et les susceptibilités, nous appliquons les simulations de Monte Carlo. Nous avons également fourni le comportement des aimantations totales en fonction des interactions de couplage d'échange (J_1 et J_2), du champ cristallin et du champ magnétique externe. Pour compléter cette étude, nous avons examiné les boucles d'hystérésis du composé KBiFe_2O_5 , pour des valeurs de champ cristallin fixes, des valeurs de températures fixes et des valeurs sélectionnées des interactions de couplage d'échange J_1 et J_2 . Les résultats obtenus à partir du comportement des aimantations totales sont confirmés par les pics des susceptibilités qui sont déplacés vers des valeurs de température plus élevées. En conséquence, nous avons montré que pour $\Delta \leq -7$, les aimantations ne sont pas affectées par la variation de l'interaction de couplage d'échange, mais que dans la région $-7 \leq \Delta \leq 30$, l'effet du couplage d'échange est dominant. Nous avons constaté que pour $J_1 < 0$, les aimantations ne sont pas influencées par la variation du champ cristallin. Alors que, pour J_1

prenant des valeurs positives, selon le signe du champ cristallin, la saturation de la magnétisation totale est atteinte en respectant le signe de ce paramètre. On constate également que l'effet de champ cristallin décroissant, de $\Delta = 4$ à -4 , consiste à diminuer la surface des boucles d'hystérésis. De plus, l'effet des valeurs négatives du champ cristallin est responsable de l'apparition des étapes intermédiaires ; ceci est en bon accord avec les diagrammes de phase.

Conclusion générale

La montée en flèche de l'intérêt pour les matériaux multiferroïques au cours des 15 dernières années a été motivée par leurs propriétés physiques fascinantes et leur énorme potentiel d'applications technologiques. La manipulation des propriétés magnétiques par un champ électrique dans les matériaux multiferroïques a entraîné une activité de recherche importante, dans le but de réaliser leur potentiel technologique de transformation. Il est nécessaire de comprendre le comportement magnétique et électrique de ces matériaux pour pouvoir les optimiser et les utiliser dans différentes applications technologiques. Intéressés par ce domaine de recherche pertinent, nous avons dédié ce mémoire de thèse à l'étude des propriétés magnétiques de quelques matériaux multiferroïques par la méthode Monte Carlo. Pour ce fait, nous avons présenté dans ce mémoire les concepts fondamentaux à avoir pour une meilleure compréhension des notions abordées et des phénomènes traités dans ce travail. Les approches d'analyse théorique de modélisation et de simulation des systèmes étudiés telle que les simulations Monte Carlo. Également, les résultats de nos travaux de recherche réalisés pendant la période de la thèse et les discussions qui s'y accompagnent.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres et une introduction générale, nous avons étudié les propriétés magnétiques des matériaux multiferroïques qui sont hautement sollicités dans différentes applications telles que la microélectronique, le stockage des informations et la spintronique. Dans un premier chapitre nous avons présenté les propriétés générales des matériaux multiferroïques et les leurs applications technologiques. Nous avons mis l'accent sur les notions de base du magnétisme et la classification magnétiques des matériaux. Ainsi que les différents types des interactions d'échange magnétique et les températures de transition. Une description complète de la théorie du champ cristallin et des interactions magnétiques a également été fournie. Les propriétés hystérétiques des matériaux et les paramètres caractéristiques des cycles d'hystérésis ont été discutées également.

Nous avons ensuite, dans le deuxième chapitre, introduit le cadre théorique des techniques de modélisation et de simulation numériques que nous avons utilisées pour effectuer les calculs qui ont fourni les résultats présentés dans cette thèse. Nous avons passé en revue sur quelques modèles théoriques de spin à savoir le modèle d'Ising auquel nous avons eu recours pour écrire les Hamiltoniens des systèmes étudiés. Nous avons expliqué l'algorithme de Metropolis et la technique de simulation Monte Carlo que nous avons utilisé pour simuler les matériaux étudiés.

Enfin, nous avons consacré les chapitres III, IV et V à la présentation de nos travaux de recherche et la discussion de nos récents résultats obtenus dans le domaine. Nous avons appliqué les simulations de Monte Carlo effectuées avec l'algorithme de Metropolis, dans le cadre du modèle d'Ising, pour simuler et discuter les propriétés magnétiques, hystériques et les diagrammes de phases de ces composés multiferroïques : $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, LaNiMnO_6 , et KBiFe_2O_5 . Dans un premier temps, nous avons identifié les différentes régions de stabilité magnétique de ces composés sur les diagrammes de phases en l'absence de la température, du champ magnétique externe et pour des valeurs prédéfinies des paramètres physiques (couplage d'échange et champ cristallin). De plus, on a traité en détails le comportement thermique de l'aimantation et l'effet de la variation des couplages d'interactions d'échange, du champ magnétique externe et du champ cristallin. Il est à noter que les courbes des aimantations et des susceptibilités magnétiques dépendent de ces paramètres.

En étudiant l'effet de la variation des susceptibilités magnétiques en fonction de la température, nous avons déterminé la température de transition pour les systèmes inspectés. Nous avons constaté que les courbes des susceptibilités présentent un pic autour de la valeur de la température de transition du composé. Cette température de transition augmente lorsque les valeurs du champ cristallin augmentent.

A la fin, pour évaluer les propriétés hystériques des matériaux étudiés, nous avons présenté et discuté les cycles d'hystérésis de ces composés pour des valeurs fixes de température et d'autres paramètres physiques. Il en ressort que la surface des boucles d'hystérésis diminue lorsque nous augmentons la température. En conséquence, les valeurs du champ coercitif correspondant et de l'aimantation à saturation diminuent lorsque la température augmente.

Nous avons remarqué que les valeurs négatives du couplage d'interaction d'échange non seulement diminuent la surface des boucles, mais font également apparaître des boucles secondaires sur l'hystérésis. Ces boucles intermédiaires sont causées par le comportement antiferromagnétique du système. Il a été constaté que l'effet croissant du champ cristallin consiste à augmenter la surface des boucles et le champ coercitif correspondant. En étudiant l'effet de la température sur les cycles d'hystérésis, nous avons remarqué que la surface des boucles d'hystérésis diminue lorsque nous augmentons la température. En conséquence, les valeurs du champ coercitif correspondant et de l'aimantation à saturation diminuent lorsque la température augmente. Les résultats et les conclusions tirées du présent travail constituent les bases d'un travail à poursuivre et à améliorer pour une étude plus approfondie de ces matériaux

multiferroïques. Les perspectives envisageables en prolongement direct de cette thèse concernent trois objectifs importants :

- Approfondir l'étude des propriétés magnétiques : pour cela on envisage de proposer d'autres modèles magnétiques, étudier d'autres paramètres qui peuvent influencer l'état magnétique de ces matériaux et collaborer avec des expérimentateurs pour valider les résultats obtenus et traiter des applications de ce type des matériaux.
- Etudier les propriétés électriques de ces matériaux : à cet égard, il serait intéressant d'utiliser les calculs ab-initio et essayer un des codes de calculs, tel que Quantum Espresso.
- Examiner le couplage entre les interactions magnétiques et l'ordre dipolaire électrique pour mieux comprendre l'effet magnétoélectrique dans ces matériaux.

Références

- [1] J. M. D. COEY. Magnetism and Magnetic Materials. Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York 2010.
- [2] D.R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III”, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [3] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln”, Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [5] Faraday, M. The Bakerian Lecture: On the Manufacture of Glass for Optical Purposes. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 120 (1830) 1.
- [6] Sturgeon, C. L. U.S. Patent No. 4,858,093. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office (1989).
- [7] W. Nolting et A. Ramakanth, Quantum Theory of Magnetism, Springer, 2009.
- [8] J. Crangle, Solid-State Magnetism, Springer, 2012
- [9] Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr, K. A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. Physical review letters, 78(23) (1997) 4494
- [10] Aharoni, A. Introduction to the Theory of Ferromagnetism (Vol. 109). Clarendon Press (2000).
- [11] Dunlop, D. J., Özdemir, Ö. Rock magnetism: fundamentals and frontiers (Vol. 3). Cambridge university press (2001).
- [12] R. Thompson, Environmental magnetism, Springer, 2012.
- [13] Daniel D. Stancil, Theory of Magnetostatic Waves. Springer, 1993.
- [14] Lahti, P. M. (Ed.). Magnetic properties of organic materials. CRC Press (1999).
- [15] Ralf Skomski, Simple Model of Magnetism, Oxford University Press, 2008.

- [16] Miha Marolt, Superparamagnetic materials, University of Ljubljana Faculty of Mathematics and Physics, 2014.
- [17] Bozorth, R. M. Ferromagnetism. Ferromagnetism, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August, (1993) 992.
- [18] P. Georges « Introduction à l'étude du magnétisme », Université de Paris. École Supérieure d'Électricité, (1966).
- [19] T.L. Etienne. Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection Grenoble sciences, (1999) 92 – 94.
- [20] R. Pierre Curie: deux couples radioactifs. Les génies de la science, novembre (2001- 2002) 11.
- [21] J. B. Goodenough, K. H. Hellwedge, O. Magnetic and Other Properties of Magnetic Compounds, Landholdt-Bornstein, new series, group III. A Springer Berlin, (1970) Vol.4
- [22] Bobak, A., Jaščur, M. Ferrimagnetism in diluted mixed Ising spin systems. Physical Review B, 51(17) (1995) 11533.
- [23] J. B. Goodenough, Phys.Rev., 100 (1955) 564.
- [24] J. Kanamori, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 10 (1959) 87.
- [25] P. W. Anderson, Phys.Rev., 100 (1955) 675.
- [26] C.Zener, Phys.Rev., 81(1951)440.
- [27] C.Zener, Phys.Rev., 82(1951)403.
- [28] Yafet, Y. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida range function of a one-dimensional
- [29] M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev., 96 (1954) 99.
- [30] T. Kasuya, Prog. Theo. Phys., 16 (1956) 45.
- [31] K. Yosida, Phys. Rev., 106 (1957) 893.
- [32] K. E. Geckeler et H. Nishide, Advanced nanomaterials, John Wiley and Sons, 2009

-
- [33] L. Néel, Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques, *Ann. Phys.* 5 (1936) 232.
 - [34] D. Gubbins et E. H. Bervera, *Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism*, Springer, 2007.
 - [35] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, 2005.
 - [36] J. Bigot, W. Hubner, T. Rasing et R. Chantrell, *Ultrafast Magnetism I*, Springer, 2015.
 - [37] A. Goldman, *Modern ferrite technology*, Springer, 2006.
 - [38] H.E. Landsberg, *Advances in geophysics*, Academic Press, 1965.
 - [39] L. Néel, *Ann. Phys.* 3 (1948) 137.
 - [40] J. Strecka, *Physica A* 360 (2006) 379.
 - [41] Bethe, H. (1929). "Termaufspaltung in Kristallen". *Annalen der Physik* (in German). 395 (2): 133–208. doi:10.1002/andp.19293950202. ISSN 1521-3889.
 - [42] Bogdan Viorel Neamtu. MATÉRIAUX COMPACTS MAGNÉTIQUES DOUX OBTENUS À L'ÉTAT NANOCRISTALLIN À PARTIR DE POUDRES D'ALLIAGES Ni-Fe-X ISSUES DE MÉCANOSYNTHÈSE. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. fftel-00531615f
 - [43] Charles Cyr. Modélisation et caractérisation des matériaux magnétiques composites doux utilisés dans les machines électriques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2007. Français. ffNNT : 2007ENAM0015ff. ffpastel-00003791f
 - [44] K. H. J. Buschow et F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
 - [45] C. Stefanita, *Magnetism Basics and Applications*, Springer, 2012.
 - [46] Soumia Lardjane. Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au Cobalt. Autre. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2013.
 - [47] J. Degauque. Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction. *Journal de Physique IV Colloque*, 1992, 02 (C3), pp.C3-1-C3-13. ff10.1051/jp4:1992301ff. ffjpa-00251506f.

- [48] Dr. Akika-Hallala Fatima Zohra. Théorie du champ cristallin et propriétés des complexes. université mohamed seddik ben yahia–jijel, faculté des sciences exactes et informatique département de chimie, 2018.
- [49] Quezel, S., Tcheou, F., Rossat-Mignod, J., Quezel, G., & Roudaut, E. Magnetic structure the perovskite-like compound TbMnO_3 . *Physica B* 916 (1977) 86-88.
- [50] R. Choithrani , M.N. Rao, S.L. Chaplot, N.K. Gaur, R.K. Singh, Structural and phonon dynamical properties of perovskite manganites: $(\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho})\text{MnO}_3$, *J Magn Magn Mater* 323 (2011) 1627.
- [51] Constance Toulouse. Matériaux multiferroïques : structure, ordres et couplages. Une étude par spectroscopie Raman. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2016.
- [52] Isabelle Gelard. Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 - Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009.
- [53] R. Y. Rubinstein et D. P. Kroese, *Simulation and the Monte Carlo method*, Wiley Interscience, 2008.
- [54] Kobe, S. Ernst Ising—physicist and teacher. *Journal of statistical physics*, 88(3) (1997) 991.
- [55] Pfeuty, P. The one-dimensional Ising model with a transverse field. *Annals of Physics*, 57(1) (1970) 79.
- [56] B. A. Berg, *Markov Chain Monte Carlo Simulations and Their Statistical Analysis*, World Scientific, 2004.
- [57] M. E. J. Newman et G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statical Physics*, Oxford University press, 2002.
- [58] Saul, D. M., Wortis, M., Stauffer, D. Tricritical behavior of the Blume-Capel model. *Physical Review B*, 9(11) (1974) 4964.

-
- [59] Blume, M., Emery, V. J., Griffiths, R. B. Ising model for the λ transition and phase separation in He3-He 4 mixtures. *Physical review A*, 4(3) (1971) 1071.
 - [60] D. P. Landau et K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, 2009
 - [61] S. Krinsky et D. Furman, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2602.
 - [62] D.W.Heermanm, *Computer simulation Methods in theoretical physics* 2nd Editions,berlin,1990.
 - [63] Herman, Kahn; Harris, Theodore, E. "Estimation of particle transmission by random sampling" (PDF). *Natl. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.* 12 (1951) 27–30
 - [64] McKean, Henry, P. (1966). "A class of Markov processes associated with nonlinear parabolic equations" (PDF). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 56 (6) : 1907–1911. Bibcode:1966PNAS...56.1907M. doi:10.1073/pnas.56.6.1907. PMC 220210. PMID 16591437
 - [65] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* , vol. 21, p. 1087, 1953.
 - [66] Diaconis, P., Saloff-Coste, L. What do we know about the Metropolis algorithm?. In *Proceedings of the twenty-seventh annual ACM symposium on Theory of computing*. ACM. (1995) 112
 - [67] Ph. Sciau, G. Calvarin, B. N. Sun, and H. Schmid, *Phys. Status Solidi A* 129, 309 ~1992!.
 - [68] W. Brixel, M. L. Werk, P. Fishcer, W. Buhrer, J.-P. Rivera, P. Tissot, and H. Schmid, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24, 242 ~1985!.
 - [69] A. I. Agranovskaya, « Physical-chemical investigation of formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure », *Bull Acad Sci USSR Ser Phys*, vol. 24, p. 1271, 1960
 - [70] S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, et H. Rundlöf, « Neutron powder diffraction study of the magnetoelectric relaxor $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no 14-15, p. 2317-2328, déc. 2004.

- [711] Roy Roukos. Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite : cas du système $(1-x)\text{Na}_0,5\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{CaTiO}_3$. Matériaux. Université de Bourgogne, 2015. Français. ffNNT : 2015DIJOS020ff. fftel-01562679f
- [72] Jérôme Lelièvre. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type $(\text{A},\text{A}')(\text{B})\text{O}_3$ et $(\text{A},\text{A}')(\text{BB}')\text{O}_3$. Université de Limoges (2017).
- [73] V. A. Bokov et I. E. Mylnikova, « Electrical and optical properties of single crystals of ferroelectrics with a diffused phase transition », *Sov. Phys.-Solid State*, vol. 3, no 3, p. 613–623, 1961. [74] A. Halliyal et A. Safari, « Synthesis and properties of lead zinc niobate: $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ based relaxor ferroelectrics », *Ferroelectrics*, vol. 158, no 1, p. 295-300, août 1994
- [75] W. Liu, G. Wang, S. Cao, C. Mao, F. Cao, et X. Dong, « The Effect of Excess PbO on Dielectric and Pyroelectric Properties of Lead Scandium Tantalate Ceramics: Jérôme Lelièvre | Thèse de doctorat | Université de Limoges | 175 The Effect of Excess PbO on Lead Scandium Tantalate Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no 9, p. 2735-2742, avr. 2010.
- [76] X.S. Gao, X.Y. Chen, J. Yin, J. Wu, Z.G. Liu, Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics and thin films, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 5421.
- [77] G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, S.V. Isupov, V.A. Isupov, New ferroelectrics of complex composition. 2. $\text{Pb}_2\text{Fe}_3 + \text{NbO}_6$ and $\text{Pb}_2\text{YbNbO}_6$, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 3 (10) (1958) 1981.
- [78] Das, R.N.; Pramanik, P. Single step chemical synthesis of lead based relaxor ferroelectric niobate fine powders. *Nanostruct. Mater.* 1999, 11, 323–330. [CrossRef]
- [79] Raymond, O.; Font, R.; Suarez, N.; Portalles, J.; Siqueiros, J.M. Effects of two kinds of FeNbO_4 precursors in the obtainment and dielectric properties of PFN ceramics. *Ferroelectrics* 2003, 294, 141–154. [CrossRef]
- [80] Woong Kil Choo, Hyo Jin Kim, Jae Ho Yang, Hoon Lim, Jeong Yong Lee, Jeong Rok Kwon¹ and Chang Hwan Chun. Crystal Structure and B-Site Ordering in Antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 32, Part 1, Number 9B.

- 146

Properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 28:8, pages 2465-2472.

[92] N. A. Spaldin and W. E. Pickett, *J. Solid State Chem.* 176, 615 (2003)

[93] V. Bonny, M. Bonin, P. Sciau, K.J. Schenk, G. Chapuis, *Solid State Commun.* 102 (1997) 347.

[94]. Peng W, Lemee N, Karkut M, Dkhil B, Shvartsman VV, Borisov P, Kleemann W, Holc J, Kosec M, Blinc R (2009) Spin-lattice coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ thin films. *Appl Phys Lett* 94:012509-1–012509-3

[95]. Singh SP, Pandey D, Yoon S, Baik S, Shin N (2007) Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Appl Phys Lett* 90:242915-1–24915-3

[96] Cheong S-W, Mostovoy M (2007) Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nat Mater* 6:1–20

[97] V.V. Laguta, J. Rosa, L. Jastrabik, R. Blinc, P. Cevc, B. Zalar, M. Remskar, S.I. Raevskaya, I.P. Raevski. *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 1720–1727.

[98] Vedantam, R.R.; Subramanian, V.; Sivasubramanian, V.; Murthy, V.R.K. *Mater. Sci. Eng. B* 2004, 113, 136–142.

[99] J-W. Kim, L. Schultz, K. Dörr, B.B. Van Aken, and M. Fiebig, Growth and multiferroic properties of hexagonal HoMnO_3 films – *Applied Physics Letters* 90 (2007) 012502-1-3

[100] Christodoulou, L.; Venables, J.D. Multifunctional material systems: The first generation. *JOM* 2003, 55, 39–45.

[101] Allison, J.; Backman, D.; Christodoulou, L. *JOM* 2006, 58, 25–27.

[102] Dagdeviren, C.; Joe, P.; Tuzman, O.L.; Park, K.I.; Lee, K.J.; Shi, Y.; Huang, Y.; Rogers, J.A. *Extrem. Mech. Lett.* 2016, 9, 269–281.

[103] Elahi, H.; Eugeni, M.; Gaudenzi, P. A review on mechanisms for piezoelectric-based energy harvesters. *Energies* 2018, 11, 1850.

[104] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Observation of coupled magnetic and electric domains. Pisarev, *Nature*, volume 419, pages 818–820 (2002).

-
- [105] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature* 2003; 426(6962):55-8.
 - [106] T. Lottermoser, T. Lonkai, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig, Magnetic phase control by an electric field *Nature London* 430, 541 2004.
 - [107] B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.* 3, 164 2004.
 - [108] A. Sharan, J. Lettieri, Y. Jia, W. Tian, X. Pan, D. G. Schlom, and V. Gopalan, *Phys. Rev. B* 69, 214109 2004.
 - [109] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, *Nature London* 429, 392 2004.
 - [110] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B.
 - [111] N.S. Rogado, J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2225.
 - [112] K.I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Saeada, K. Terakura, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1159–1162.
 - [113] R.I. Dass, J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 014401.
 - [114] Hossain, A., Atique Ullah, A.K.M., Sarathi Guin, P. *et al.* An overview of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskites: synthesis, structure, properties, and applications. *J Sol-Gel Sci Technol* **93**, 479–494 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05054-8>.
 - [115] V.L. Joseph Joly, P.A. Joy, S.K. Date, C.S. Gopinath, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 184416.
 - [116] M.C. Sanchez, J. Garcia, J. Blasco, G. Subias, J. Perez-Cacho, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 144409.
 - [117] H. Guo, J. Burgess, S. Street, A. Gupta, T. G. Calvarese, and M. A. Subramanian, *Appl. Phys. Lett.* 89, 022509 2006.
 - [118] H. Das, U. V. Waghmare, T. S. Dasgupta, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* 100, 186402 (2008).
 - [119] D. J. Singh and C. H. Park; *Phys. Rev. Lett.*, 100, 087601 (2008)

-
- [120] M. P. Singh, C. Grygiel, W. C. Sheets, P. Boullay, M. Hervieu, W. Prellier, B. Mercey, C. Simon, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* 91, 012503 2007. H. Das, U. V. Waghmare, T. Saha-Dasgupta, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* 100, 186402 2008.
 - [121] M. P. Singh, K. D. Truong, S. Jandl, and P. Fournier, *Phys. Rev. B* 79, 224421 2009.
 - [122] M. N. Iliev, H. Guo, and A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* 90, 151914 2007.
 - [123] H. Guo, A. Gupta, M. Varela, S. Pennycook, and J. Zhang, *Phys. Rev. B* 79, 172402 2009.
 - [124] S. M. Zhou, L. Shi, H. P. Yang, and J. Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* 91, 172505 2007.
 - [125] Cao, Z. Z. *et al. Physica B.* 477, 8–13 (2015).
 - [126] Lin, Y. Q., Wu, S. Y. & Chen, X. M. *J Adv Dielectr.* 01, 319–324 (2011).
 - [127] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, and N. Menyuk, *Phys. Rev.* 124, 373 1961.
 - [128] G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1969 1965.
 - [129] K. Asai, H. Sekizawa, and S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* 47, 1054 (1979).
 - [130] M. Sonobe and K. Asai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 61, 4193 (1992).
 - [131] N. Y. Vasanthacharya, P. Ganguly, J. B. Goodenough, and C. N. R. Rao, *J. Phys. C* 17, 2745 (1984).
 - [132] C. L. Bull, D. Gleeson, and K. S. Knight, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 4927 2003.
 - [133] J. Blasco, M. C. Sánchez, J. Pérez-Cocho, J. García, G. Subía, and J. Campo, *J. Phys. Chem. Solids* 63, 781 2002.
 - [134] Lin, Y.Q., Chen, X.M., and Liu, X.Q.: Relaxor-like dielectric behavior in $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskite ceramics. *Solid State Commun.* 149, 784 (2009)
 - [135] H. Fujiki and S. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 23, 648 1967.
 - [136] M. C. Sánchez, J. Garcia, J. Blasco, G. Subias, and J. Perez-Cacho, *Phys. Rev. B* 65, 144409 2002.

- [137] S.Y. Yang, J. Seidel, S.J. Byrnes, P. Shafer, C.H. Yang, M.D. Rossell, P. Yu, Y.H. Chu, J.F. Scott, J.W. Ager 3rd, L.W. Martin, R. Ramesh, Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices, *Nat. Nanotech* 5 (2010) 143e147.
- [138] A. Bhatnagar, A. Roy Chaudhuri, Y. Heon Kim, D. Hesse, M. Alexe, Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO₃, *Nat. Commun.* 4 (2013) 453e464.
- [139] R. Nechache, C. Harnagea, S. Li, L. Cardenas, W. Huang, J. Chakrabartty, F. Rosei, Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells, *Nat. Phot.* 9 (2014) 61e67
- [140] S.Y. Yang, W. Martin, S.J. Byrnes, T.E. Conry, S.R. Basu, D. Paran, J. Reichertz, C. Ihlefeld, A. Adamo, Y.H. Melville, C.-H. Chu, J.L. Yang, D.G. Musfeldt, J.W. Schlom, I.I.I. Ager, R. Ramesh, Photovoltaic effects in BiFeO₃, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 062909.
- [141] Florent Marlec. Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide (SrTaO) (LaTiO). Electronique. Université Rennes 1, 2018. Français.
- [142] M. Alexe, D. Hesse, Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite, *Nat. Commun.* 2 (2011) 256.
- [143] B. Chen, M. Li, Y. Liu, Z. Zuo, F. Zhuge, Q. Zh, R.-W. Li, Effect of top electrodes on photovoltaic properties of polycrystalline BiFeO₃ based thin film capacitors, *Nanotechnology* 22 (2011) 195201.
- [144] R. L. Gao, H. W. Yang, C. L. Fu, W. Cai, G. Chen, X. L. Deng, J. R. Sun, Y. G. Zhao, B. G. Shen, Tunable photovoltaic effects induced by different cooling oxygen
- [145] P. Boullay, V. Dorcet, O. Pérez, C. Grygiel, W. Prellier, B. Mercey, M. Hervieu M, Structure determination of a brownmillerite Ca₂Co₂O₅ thin film by precession electron diffraction, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 184108.
- [146] G. Zhang, H. Wu, G. Li, Q. Huang, C. Yang, F. Huan, F. Liao, J. Lin, New high T_c multiferroics KBiFe₂O₅ with narrow band gap and promising photovoltaic effect, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1265.
- [147] J.E. Auckett, A.J. Studer, N. Sharma, C.D. Ling, Floating-zone growth of brownmillerite Sr₂Fe₂O₅ and the observation of a chain-ordered superstructure by single-crystal neutron diffraction, *Solid State Ionics* 225 (2012) 432e436.

- [148] J. Young, J.M. Rondinelli, Crystal structure and electronic properties of bulk and thin film brownmillerite oxides, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 174112.
- [149] B. Mettout, P. Toledano, A.S.B. Sombra, A.F.G. Furtado Filho, J.P.C. do Nascimento, M.A. Santos da Silva, P. Gisse, H. Vasseur, Magnetoelectric, photovoltaic, and magnetophotovoltaic effects in KBiFe_2O_5 , *Phys. Rev. B* 93 (2016) 195123.
- [150] X. Zhai, H. Deng, W. Zhou, P. Yang, J. Chu, Z. Zheng, Optical and magnetic properties of KBiFe_2O_5 thin films fabricated by chemical solution deposition, *Mater. Lett.* 161 (2015) 423e426
- [151] M.A. Jalajaa, Soma Duttaa, Switchable photovoltaic properties of multiferroic KBiFe_2O_5 , *Materials Research Bulletin* 88 (2017) 9–13.
- [152] Ming Zhang , Zhaohui Wang, Shenye Lin, Yan Wang, Yanhong Pan, Investigation on a new multiferroic compound KBiFe_2O_5 : Structural, optical, electrical and magnetic properties, *Journal of Alloys and Compounds* 699 (2017) 561e566.

Résumé

Attirés par l'importance des nouveaux matériaux dans le développement technologique, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées dans le domaine de la science des matériaux. Les multiferroïques sont parmi les matériaux les plus étudiés récemment, car ils sont multifonctionnels : ils contiennent au moins deux des propriétés de magnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité. La coexistence de ces propriétés est rare au sein d'un même composé. Dans ce travail, nous avons appliqué les simulations de Monte Carlo pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux multiferroïques : $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, LaNiMnO_6 et KBiFe_2O_5 . Dans une première étape, Nous avons proposé un modèle d'Ising décrit par l'Hamiltonien qui modélise chaque système en tenant compte des différents paramètres physiques. Nous avons également établi et discuté les diagrammes de phase de l'état fondamental en l'absence de la température, dans différents plans correspondant au champ magnétique externe, au champ cristallin et aux interactions de couplage d'échange entre les spins modélisant les systèmes étudiés. En outre, pour une température non nulle, les résultats obtenus par les simulations de Monte Carlo nous ont permis de prédire les comportements des aimantations et les susceptibilités magnétiques, en fonction de la température, du champ cristallin, du champ magnétique externe et des interactions de couplage d'échange. En plus, nous avons pu déterminer la température de transition de chaque composé pour des valeurs sélectionnées des paramètres physiques intrinsèques (le champ cristallin et les couplages d'échange) et extrinsèque (champ magnétique externe).

Mots-clés : $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$; LaNiMnO_6 ; KBiFe_2O_5 ; $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$; les matériaux multiferroïques; Modèle d'Ising; Propriétés Magnétiques; Simulation Monte Carlo; Température de Transition.