

# THESE

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

**Structure de Recherche** : Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCS*I*)

**Discipline** : Physique

**Spécialité** : Physique des Matériaux

Présentée et soutenue le 28/11/2020 par :

**Najlae EL MEKKAOUI**

**Étude théorique des propriétés magnétiques des simples et doubles pérovskites:  $YMnO_3$ ,  $Sr_2YRuO_6$  et  $Ba_2EuOsO_6$**

## JURY

Abdelilah BENYOUSSEF	PES, Membre résident à l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques - Rabat	Président
Mohammed LOULIDI	PES, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de Thèse
Lahoucine BAHMAD	PES, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences	Co-directeur de Thèse
Mohamed KEROUAD	PES, Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences - Meknès	Rapporteur/Examinateur
Larbi LAANAB	PES, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examinateur
Soumia ZITI	PH, Université Mohammed V - Rabat, Faculté des Sciences	Examinatrice
Hicham LABRIM	Dr, USM/DERS/Centre National de l'Energie, des Science et des Techniques Nucléaires (CNESTEN) - Rabat	Membre invité

Année Universitaire : 2019/2020

# Remerciements

D'abord, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Doyen de la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté ma candidature.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI) du département de physique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur Mohammed LOULIDI, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Rabat en co-direction avec Monsieur Lahoucine BAHMAD, Professeur à la Faculté des Sciences Rabat.

J'adresse toute ma gratitude et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Mohammed LOULIDI, pour ses qualités scientifiques et de m'avoir guidé, conseillée et encouragée durant les années de thèse. Sa disponibilité, ses qualités humaines et surtout son sens de transmission d'esprit scientifique mon permis de bien s'améliorer et de mener à bien ce travail de thèse.

Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse le Professeur Lahoucine BAHMAD pour sa vision, ses encouragements, son suivi, sa disponibilité et surtout pour m'avoir accueilli dans son équipe.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Abdelilah BENYOUSSEF, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Rabat et membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat, d'avoir accepté de juger mon rapport de thèse et aussi pour l'honneur qu'il m'a fait de présider mon jury de thèse.

J'adressent mes remerciements également à Monsieur Mohamed KEROUAD, Professeur à la faculté des sciences, Université Moulay Ismail à Meknès, d'avoir accepté de rapporter et d'examiner mon rapport de thèse. Ses remarques et ses recommandations seront très bénéfiques pour ce mémoire de thèse.

Mes remerciements s'adressent également au professeur Larbi LAANAB, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Rabat, d'avoir donné son temps et ses compétences en qualité de rapporteur et examinateur de ce travail de thèse. Vos remarques et votre sens du devoir m'ont énormément marqué.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à Madame Soumia ZITI, Professeur habilitée à la Faculté des Sciences de Rabat, pour ses conseils, ses encouragements et son apport scientifique surtout dans la partie simulation.

Je voudrais tout particulièrement exprimer ma reconnaissance à Monsieur Hicham LABRIM, Docteur chercheur au Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN). Je tiens à le remercier, pour ses déplacements pour pouvoir assister et suivre le travail de près, son aide, sa disponibilité, ses nombreux conseils et son soutien sans faille.

La liste est assez longue pour citer mais je tiens à remercier tous les excellents professeurs que j'ai eu la chance de côtoyer tout au long de mes années d'études et qui m'ont énormément

appris. D'ailleurs ils sont déjà présents parmi les membres de jury y compris mon directeur et co-directeur de thèse. De plus, je tiens aussi à remercier le professeur Hamid EZ-ZAHRAOUI et le professeur Ibrahim AZIZ pour leur enseignement et leur disponibilité. Veuillez recevoir, Messieurs, l'expression de mon respect et profonde gratitude.

Ma sincère reconnaissance va aussi à mes collègues et chercheuses avec lesquelles j'ai travaillé et collaboré au sein du laboratoire LaMCS*CI*; Sara MTOUGUI, collègue et meilleure amie, Ibtissam EL HOUSNI une chère amie à qui je souhaite bonne chance pour sa thèse, Rajaa KHALLADI et Samira IDRIS*SI*.

Un tel travail n'aurait pas été possible sans un environnement humains pour cultiver l'enthousiasme et l'envie de continuer et c'est là que les amis et la famille interviennent et représentent une part importante, bien qu'invisible dans ce manuscrit.

De façon plus générale, j'aimerais remercier tous mes amis qui, consciemment ou inconsciemment, m'ont aidé à traverser les moments difficiles. Khaoula, Meryem, Hajar, Imane... merci pour tous les bons moments que l'on a pu passer ensemble, merci de m'avoir soutenu, de m'avoir écouté, de m'avoir fait rire,...

Parmi tous mes amis, je tiens à remercier plus personnellement Aladdin, qui m'a supporté chaque jour, m'a écouté sans jamais se plaindre, toujours avec une oreille attentive et compatissante et qui m'a soutenu sans réserve tout au long de mon parcours doctoral.

Le meilleur pour la fin, merci beaucoup à toute ma famille qui a une grande importance pour moi et à qui je suis très attachée : mes cousins et cousines, mes oncles et tantes, ma grand-mère, mes parents et ma soeur. C'est grâce à eux et à leur soutien que j'ai pu en arriver là. Merci à ma petite soeur que j'aime passionnément ; Khaoula, je la remercie du fond du coeur pour ses encouragements sans arrêt, pour son soutien et son amour, je suis très reconnaissante pour sa disponibilité dans les moments difficiles. Et je lui souhaite bonne chance pour sa propre thèse de doctorat et sa carrière professionnelle.

Enfin, merci à mes parents que j'aime sans limite, sans vous rien de tout cela n'aurait été possible : à travers l'éducation que vous m'avez donnée, l'amour que vous m'avez porté, les valeurs que vous m'avez transmises, la liberté que vous m'avez laissée, les limites que vous m'avez imposées, le soutien que vous m'avez apporté, la confiance que vous m'avez accordée, ... vous êtes les personnes à qui je suis le plus redevable de ce que je suis devenu et de ce que j'ai réussi à faire jusque-là. Vous m'avez toujours soutenu, moralement, psychologiquement, financièrement,...aujourd'hui il est temps de vous dire merci car, autrement, je ne pense pas que j'en serais arrivé là : ce travail est le fruit de tous les efforts que vous avez fait pour moi depuis 29 ans. Merci du fond du coeur !

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

# Résumé

Le développement des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique s'est accru ces dernières années, ceci est essentiellement dû à la diversité croissante d'un nombre de méthodes numériques. Parmi ces matériaux à intérêt technologique, les pérovskites constituent une part assez importante due à leurs propriétés physiques et chimiques remarquables. Au sein de la variété d'applications possibles, ces composés peuvent être utilisés comme des diélectriques et des piézoélectriques pour des dispositifs électroniques et des capteurs, des mémoires magnétiques, des composantes pour les cellules photovoltaïques, ainsi que d'autres.

Cette présente thèse s'intéresse à l'étude des propriétés magnétiques des composés à structure pérovskite. Dans un premier temps, nous avons analysé les diagrammes de l'état fondamental en variant les différents paramètres physiques. En second lieu, en présence de la température, nous avons fait appel aux simulations Monte Carlo pour enquêter sur les comportements thermiques des aimantations et susceptibilités, des cycles d'hystérèse (impliquant les paramètres de température, aimantation, susceptibilité et champ magnétique externe), ainsi que l'effet de variation des autres paramètres physiques, dont le champ cristallin et le couplage d'interaction d'échange. Globalement, ce mémoire aborde un état des connaissances détaillées de la famille des pérovskites ainsi que leurs divers propriétés et applications, et plus précisément l'impact du magnétisme sur ces composés. Ensuite, une deuxième partie fut consacré à l'approche numérique employé de Monte Carlo. En dernier lieu, nous avons présenté nos propres résultats issus des études des différentes propriétés magnétiques concernant la pérovskite simple  $YMnO_3$  et les doubles pérovskites  $Sr_2YRuO_6$  et  $Ba_2EuOsO_6$ .

**Mots clés :** *Pérovskites ; Propriétés Magnétiques ; Diagramme de Phase ; Modèle d'Ising ; Cycles d'Hystérèse ; Simulations Monte Carlo.*

# Abstract

The development of modeling techniques of materials on an atomic scale expanded lately. It is essentially due to the increasing number of numerical approaches. Among these materials of a technological interest, we found that the perovskites represent a significant proportion thanks to their outstanding physical and chemical properties. Out of a selection of possible applications, these components can be used as dielectrics and piezoelectrics for electronic devices and sensors, magnetic memory, components for solar cells to name a few.

This current thesis focuses on the study of magnetic properties of perovskite structures. Firstly, we have analyzed ground state phase diagrams while varying various physical parameters. Afterwards, in the presence of temperature, while relying on Monte Carlo simulations, an inquiry was conducted on the thermal behavior of magnetizations and susceptibilities, hysteresis loops (involving the temperature, magnetization, susceptibility and external field parameters), along with the effect of varying the other physical parameters namely the crystal field and the exchange coupling interaction. Overallly, this thesis covers a detailed knowledge of perovskite family as well as their numerous properties and applications, especially the impact of magnetism upon these compounds. Thereafter, a second part was devoted for the numerical approach adopting Monte Carlo. At last, we presented our results emanated from the study of different magnetic properties regarding the simple perovskite  $YMnO_3$  and the double perovskites  $Sr_2YRuO_6$  and  $Ba_2EuOsO_6$ .

***keywords :** Perovskites ; Magnetic propertied ; Ground state phase diagramms ; Hysteresis cycles ; Monte Carlo Simulations.*

# Table des matières

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	iv
Liste des publications	xii
Introduction générale	xiv
<b>1 Propriétés des simples et doubles pérovskites : état d'art</b>	<b>1</b>
1.1 Structure cristallines des pérovskites	1
1.1.1 Pérovskite simple	2
1.1.2 Pérovskite double	4
1.1.3 Propriétés physiques des pérovskites	6
1.2 Le magnétisme des pérovskites	16
1.2.1 Généralités sur le Magnétisme	16
1.2.2 Magnétisme des pérovskites	25
1.3 Conclusion	38
<b>2 Méthodes numériques</b>	<b>39</b>
2.1 Introduction	40
2.2 Méthode Monte Carlo : Étude d'un ferro-aimant par le modèle d'Ising	41
2.2.1 Introduction et contexte	41
2.2.2 Le modèle	41
2.2.3 Approche numérique	42
2.2.4 Échantillonnage et moyenne	43
2.2.5 La méthode Monte Carlo	46
2.2.6 Calculs des observables	46
2.2.7 L'algorithme Metropolis	47
2.3 Conclusion	48
<b>3 Étude des propriétés magnétiques de la simple pérovskite <math>YMnO_3</math> et des pérovskites doubles <math>Sr_2YRuO_6</math> et <math>Ba_2EuOsO_6</math></b>	<b>50</b>
3.1 Introduction au pérovskites étudiées	50
3.1.1 La manganite d'yttrium $YMnO_3$	50
3.1.2 La pérovskite double du ruthénate de strontium $Sr_2YRuO_6$	51

3.1.3	La pérovskite double $Ba_2EuOsO_6$ . . . . .	52
3.2	Modèle théorique . . . . .	52
3.2.1	$YMnO_3$ . . . . .	52
3.2.2	$Sr_2YRuO_6$ . . . . .	54
3.2.3	$Ba_2EuOsO_6$ . . . . .	55
3.3	Méthode numérique : Monte Carlo . . . . .	56
3.4	Résultats et discussion . . . . .	57
3.4.1	$YMnO_3$ . . . . .	57
3.4.2	$Sr_2YRuO_6$ . . . . .	66
3.4.3	$Ba_2EuOsO_6$ . . . . .	71
3.5	Conclusion . . . . .	77
3.5.1	$YMnO_3$ . . . . .	77
3.5.2	$Sr_2YRuO_6$ . . . . .	77
3.5.3	$Ba_2EuOsO_6$ . . . . .	78
<b>Conclusion générale</b>		<b>i</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>xvi</b>

# Table des figures

1.1	Une schématisation des éléments occupant les sites A, B et/ou X parmi les 576 composés caractérisé expérimentalement en tant que pérovskite ou non-pérovskite sous conditions ambiantes reportés dans les Références [16-18]. . . . .	2
1.2	Pérovskite cubique simple de formule générale $ABX_3$ , A est le cation entouré par un réseau d'octaèdre $BX_6$ . . . . .	3
1.3	Schéma des trois arrangement du site B pour les doubles pérovskites $A_2B'B''X_6$ . (a) Ordonnancement type NaCl (rock-salt order), (b) ordonnancement en feuillet (layered order), (c) ordonnancement colonnaire (columnar order) [27].	5
1.4	(a)Schéma d'une maille pérovskite ferroélectrique dans deux états de polarisation (b)barrière de potentiel entre les deux états [42]. . . . .	8
1.5	Schéma des vecteurs polarisation dans les domaines ferroélectrique (parois de domaine en bleu fin) d'une céramique ferroélectrique polycristalline (joints de grain en bleu gras)[34]. . . . .	8
1.6	(a) Cycle d'hystérésis de polarisation P-E et (b) courbe de la permittivité $\epsilon' - E$ en fonction du champ électrique pour un matériau ferroélectrique dans sa phase ferroélectrique ( $T < T_C$ )[43]. . . . .	9
1.7	(a) Cycle d'hystérésis de polarisation P-E et (b) courbe de la permittivité $\epsilon' - E$ en fonction du champ électrique pour un matériau ferroélectrique dans sa phase ferroélectrique $T > T_C$ [34]. . . . .	9
1.8	Évolution de la permittivité de $BaTiO_3$ en fonction de la température [44]. . . . .	10
1.9	Types d'ordres magnétique des matériaux [51]. . . . .	12
1.10	Ordres ferroïques et couplages multiferoïques [56]. . . . .	13
1.11	Expulsion des lignes de champ par effet Meissner. . . . .	13
1.12	Cycle d'hystérèse : aimantation en fonction d'un champ magnétique appliqué pour un matériau ferro/ferrimagnétique [73]. . . . .	17
1.13	Diagramme de phase[77]. . . . .	18
1.14	Énergie d'échange directe en fonction de la distance interatomique $r$ divisé par le rayon de l'orbitale $r_d$ [79]. Une valeur négative de l'énergie d'échange résulte en un alignement antiferromagnétique des spins à l'état fondamental, tandis qu'une valeur positive indique un couplage ferromagnétique. Cette courbe est connue sous le nom de la courbe de Bethe-Slater. . . . .	20
1.15	Illustration schématique de l'interaction superéchange entre deux atomes $Mn$ médiée par un atome d'oxygène : (a) antiferromagnétique, (b) ferromagnétique.	21
1.16	Les règles semi-empiriques de Goodenough-kanamori-Anderson [80]. . . . .	22
1.17	Énergie d'échange RKKY en fonction de la distance interatomique $r$ multiplié par le rayon de la sphère de Fermi $k_F$ . . . . .	22

1.18	Le mécanisme du double échange donne un couplage ferromagnétique entre les ions $Mn^{3+}$ et $Mn^{4+}$ participant dans le transfère d'électrons. L'interaction d'échange monocentrique favorise les sauts si les ions voisins sont alignés ferromagnétiquement. . . . .	23
1.19	Représentation schématique de l'interaction dipolaire entre deux dipôles magnétiques $\vec{m}_i$ et $\vec{m}_j$ séparés par une distance $r_{ij}$ . . . . .	24
1.20	Représentation schématique de l'orbitale $d$ . . . . .	25
1.21	Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergies des orbitales $d$ menant à une levée de dégénérescence et à l'apparition des niveaux $e_g$ et $t_{2g}$ . . . . .	25
1.22	(a)Eclatement du niveau $d$ par le champ cristallin octaédrique des ions $Mn^{4+}$ et $Mn^{3+}$ en un niveau de plus haute énergie $e_g$ ; (b) Représentation des densités d'état des deux ions. L'ion $Mn^{3+}$ représente une bande $e_g$ à demi-remplie; (c) Diagramme des fonctions d'ondes : * orbitale $d_{xy}$ , ** orbitale $d_{x^2-y^2}$ . . . . .	26
1.23	(a) Moments localisés : Modèle d'Heisenberg; (b) Magnétisme itinérant : Modèle de Stoner [90] . . . . .	27
1.24	Schématisation des deux types d'interactions magnétiques dans les ferro-aimants. $T_C$ est la température de Curie au-dessous delaquel se forme l'ordre ferromagnétique [91]. . . . .	28
1.25	Effet d'un champ magnétique $\mathbf{H} \ll E_F/\mu_B$ à une température $T \ll T_F$ sur un système électronique de type Pauli [92]. . . . .	29
1.26	Structure de bande d'un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique [115]. . . . .	31
1.27	Modèle ionique simple décrivant le magnétisme et la conduction dans la double pérovskite $Sr_2FeMoO_6$ [116]. . . . .	32
1.28	Densité d'états du $Sr_2FeMoO_6$ [113]. . . . .	33
1.29	Maille pérovskite : a) phase ferroélectrique, b) phase paraélectrique [117] . . . .	34
1.30	Classification des ferroélectriques parmi les cristaux [118] . . . . .	34
1.31	Différentes phases de $BaTiO_3$ [121] . . . . .	35
1.32	Structure multiferroïque de type pérovskite $ABO_3$ dans laquelle la polarisation ferroélectrique provient d'un décalage du cation $d^0$ (en rouge) vers un oxygène avec lequel se crée une liaison covalente. Les ions magnétiques $d^n$ sont représentés en bleu[56]. . . . .	36
1.33	Vue schématique de l'effet des transitions vers l'état ferroélectrique à $T_C = 1143K$ et vers l'ordre magnétique à $T_N = 643K$ sur la maille de $BiFeO_3$ dans la représentation pseudo-cubique. Le plan bleu correspond au plan [001]. Le plan rose correspond au plan de la cycloïde de spin qui apparaît en dessous de $T_N$ . Le vecteur de polarisation ferroélectrique, $\mathbf{P}$ , qui apparaît en dessous de $T_C$ selon la grande diagonale du pseudo-cube et le vecteur de propagation de la cycloïde des spins des $Fe^{3+}$ , $\mathbf{q}$ , sont indiqués par les flèches rouge et bleue, respectivement. Les oxygènes ne sont pas représentés pour plus de lisibilité mais l'octaèdre qu'ils forment est montré en arrière plan en gris clair[56]. . . .	37
1.34	Cycloïde antiferromagnétique dans $BiFeO_3$ . [56]. . . . .	37
1.35	Excitations des spins de la cycloïde antiferromagnétique dans $BiFeO_3$ . [56]. . .	37

2.1	Illustration d'un réseau 2D du modèle d'Ising. Les flèches up et down représentent les spin positifs et négatifs respectivement[133]. . . . .	41
2.2	Exemple d'un simple échantillonnage produisant une distribution gaussienne, centré autour du zéro, tandis que les données essentielles présentent leur maximum en dehors de la région d'échantillonnage[133]. . . . .	44
2.3	Organigramme de Metropolis[133]. . . . .	49
3.1	La structure cristalline orthorhombique (o-YMO) de $YMnO_3$ , montrant l'élément magnétique Mn à l'aide du logiciel Vesta [201]. . . . .	53
3.2	La structure cristalline hexagonale (h-YMO) de $YMnO_3$ . . . . .	53
3.3	Structure cristalline de la maille élémentaire du composé $Sr_2YRuO_6$ en (a), et les octaèdres $RuO_6$ , et $YO_6$ en (b). . . . .	55
3.4	La maille élémentaire de la structure $Sr_2YRuO_6$ présentant seul les atomes magnétique des ions du Rhuthenium. . . . .	56
3.5	La structure cristalline cubique du composé $Ba_2EuOsO_6$ (a). Les éléments magnétiques Eu et Os entourés d'atomes d'oxygène (b), en utilisant le logiciel Vesta [201]. . . . .	56
3.6	Diagrammes d'états fondamentaux de la structure orthorhombique du composé $YMnO_3$ . . . . .	59
3.7	Diagrammes d'états fondamentaux de la structure hexagonale du composé $YMnO_3$ . . . . .	61
3.8	Profils des aimantations et susceptibilités de (o-YMO) en fonction de la température pour $\Delta = 0$ et $H = 0$ . . . . .	62
3.9	Profils des aimantations et susceptibilités de (h-YMO) en fonction de la température pour $\Delta = 0$ et $H = 0$ . . . . .	63
3.10	Cycles d'Hystéresis de (o-YMO). . . . .	64
3.11	Cycles d'Hystéresis de (h-YMO). . . . .	64
3.12	Profils des aimantations en fonction du champ cristallin pour (o-YMO). . . . .	65
3.13	Profils des aimantations en fonction du champ cristallin pour (h-YMO) . . . . .	66
3.14	Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange $J_{intra}$ pour (o-YMO) . . . . .	67
3.15	Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange $J_{intra}$ pour (h-YMO) . . . . .	67
3.16	Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange $J_{inter}$ pour (o-YMO) . . . . .	68
3.17	Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange $J_{inter}$ pour (h-YMO) . . . . .	68
3.18	Diagramme d'état fondamental pour $J_{intra} = 1$ and $J_{inter} = -1$ . . . . .	69
3.19	Diagramme d'état fondamental pour $J_{intra} = 1$ and $\Delta = -3$ . . . . .	69
3.20	Diagrammes d'états fondamentaux pour $H = 0$ . . . . .	69
3.21	Profils de l'aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température. . . . .	70
3.22	Les cycles d'hystéresis du composé $Sr_2YRuO_6$ en fonction du champ magnétique externe. . . . .	70
3.23	Diagrammes des états fondamentaux. . . . .	72
3.24	Le comportement thermique des aimantations et des susceptibilités partielles et totales de la double pérovskite $Ba_2EuOsO_6$ . . . . .	74

3.25 Les aimantations partielles et totales en fonction du champ cristallin. . . . . 75

3.26 Les aimantations totales en fonction des couplages d'interaction d'échange en l'absence du champ magnétique externe. . . . . 76

3.27 Les cycles d'hystérésis des aimantations partielles et totales pour  $\Delta = 0$ ,  $J_{Os-Eu}=-1$  et  $J_{Eu-Eu}=1$ . . . . . 76

3.28 Les cycles d'hystérésis des aimantations totales pour  $\Delta = 0$ ,  $J_{Os-Os}=J_{Os-Eu}=-1$  et  $J_{Eu-Eu}=1$ . . . . . 77

# Liste des tableaux

1.1	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance $t$ [20]. . . . .	4
1.2	Propriétés principales des oxydes pérovskites [21]. . . . .	4
1.3	Applications des pérovskites et leurs propriétés [71]. . . . .	15
1.4	Exposants critiques . . . . .	19
3.1	Paramètres de la structure du composé $Sr_2YRuO_6$ [202]. . . . .	54
3.2	Coordonnées du composé $Sr_2YruO_6$ [202]. . . . .	54

# Liste des publications

1. **N. El Mekkaoui**, S. Idrissi, S. Mtougui, I. El Housni, R. Khalladi, S. Ziti, H. Labrim, and L. Bahmad, *Magnetic Properties of the Double Perovskite Compound  $Sr_2YRuO_6$* , Chinese Phys. B 28, 097503 (2019).
2. **N. El Mekkaoui**, S. Mtougui, I. S, I. El Housni, H. Labrim, R. Khalladi, L. Bahmad, and S. Ziti, *Monte Carlo Study of the Manganite Oxide Perovskite  $YMnO_3$* , Appl. Phys. A 125 :582, 1 (2019).
3. S. Mtougui, R. Khalladi, **N. El Mekkaoui**, I. El Housni, S. Idrissi, L. Bahmad, S. Ziti, and H. Labrim, *Study of the Magnetic Properties of the Perovskite  $CeFeO_3$  : Monte Carlo Simulations*, Comput. Condens. Matter 17, (2018).
4. S. Idrissi, L. Bahmad, R. Khalladi, I. El Housni, **N. El Mekkaoui**, S. Mtougui, H. Labrim, and S. Ziti, *Phase Diagrams, Electronic and Magnetic Properties of the Quaternary Heusler Alloy  $NbRhCrAl$* , Chinese J. Phys. 60, 549 (2019).
5. S. Idrissi, **N. El Mekkaoui**, I. El Housni, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, and L. Bahmad, *Structural, Magnetic Properties and Diagram Phases of the Quaternary Heusler Compound  $MnNiCuSb$* , J. Magn. Magn. Mater. 497, 166059 (2020).
6. S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, I. El Housni, **N. El Mekkaoui**, and L. Bahmad, *Magnetism and Phase Diagrams of the Doubles Perovskite  $Sr_2CrIrO_6$  : Monte Carlo Simulations*, Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 523, 714 (2019).
7. S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, R. Khalladi, S. Mtougui, **N. El Mekkaoui**, I. El Housni, and L. Bahmad, *Magnetic Properties of the Heusler Compound  $CoFeMnSi$  : Monte Carlo Simulations*, Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 527, 121406 (2019).
8. I. El Housni, S. Idrissi, **N. El Mekkaoui**, S. Mtougui, R. Khalladi, H. Labrim, S. Ziti, and L. Bahmad, *Ground State Phase Diagrams and Magnetic Properties of the Double Perovskite  $La_2NiMnO_6$* , Multidiscip. Model. Mater. Struct. 16, 281 (2019).
9. S. Idrissi, R. Khalladi, S. Ziti, **N. El Mekkaoui**, S. Mtougui, H. Labrim, I. El Housni, and L. bahmad, *The Electronic and Magnetic Proprieties of the Rare Earth-Based Quaternary Heusler Compound  $LuCoVGe$* , Phys. B Condens. Matter 562, 116 (2019).
10. I. El Housni, H. Labrim, **N. El Mekkaoui**, S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, and L. Bahmad, *Magnetic Properties Study of the Nano-Alloy  $Fe_{1+x}Co_{1-x}$  by Monte-Carlo Simulations*, SPIN 9, 1950002 (2019).
11. S. Mtougui, R. Khalladi, **N. El Mekkaoui**, I. El Housni, S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, and L. Bahmad, *Magnetic Properties of the Rare Earth Cerium Orthochromite Perovskite  $CeCrO_3$* , Comput. Condens. Matter 16, 1 (2018).

12. S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, L. Bahmad, I. El Housni, R. Khalladi, S. Mtougui, and **N. El Mekkaoui**, *Half-Metallic Behavior and Magnetic Proprieties of the Quaternary Heusler Alloys  $YFeCrZ$  ( $Z = Al, Sb$  and  $Sn$ )*, J. Alloys Compd. 820, 153373 (2020).
13. S. Mtougui, **N. EL Mekkaoui**, S. Ziti, S. Idrissi, H. Labrim, I. EL Housni, R. Khalladi, and L. Bahmad, *Monte Carlo Study of the Magnetic Properties of the Rare Earth Based Perovskite  $LaSr_2Cr_3O_9$* , Appl. Phys. A 125, 1 (2019).
14. R. Khalladi, H. Labrim, S. Idrissi, S. Mtougui, I. El Housni, S. Ziti, **N. El Mekkaoui**, and L. Bahmad, *Magnetic Properties Study of the Anti-Perovskite  $Mn_3CuN$  Compound by Monte Carlo Simulations*, Solid State Commun. 290, 42 (2019).
15. S. Idrissi, L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, **N. El Mekkaoui**, R. Khalladi, I. El Housni, and S. Mtougui, *Magnetic Properties of the New Quaternary Heusler Compound  $NbRhCrAl$* , Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 125, (2019).
16. S. Mtougui, I. E. L. Housni, **N. E. L. Mekkaoui**, S. Ziti, S. Idrissi, H. Labrim, R. Khalladi, and L. Bahmad, *Magnetic Properties of  $La_2CuMnO_6$  Double Perovskite Ceramic Investigated by Monte Carlo Simulations*, Chinese Phys. B 29, 056101 (2020).
17. S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, R. Khalladi, **N. El Mekkaoui**, I. El Housni, S. Mtougui, and L. Bahmad, *Magnetic Properties of the Double Perovskite  $Bi_2FeCrO_6$* , J. Electron. Mater. 48, 3579 (2019).

# Introduction générale

Le plus grand progrès dans le développement technologique basé sur le magnétisme remonte au 20<sup>ème</sup> siècle avec la manipulation de la coercivité magnétique, aboutissant au contrôle combiné de l'anisotropie magnétocristalline ainsi que des microstructures. Cependant, ces dernières années, le développement de la technologie magnétique s'est principalement orienté vers la spintronique, qui est l'étude des rôles joués par le spin de l'électron et les diverses utilisations possibles de leurs propriétés afin de développer des dispositifs dont le transport de l'information n'est plus une tâche de la charge électronique mais plutôt du spin électronique. Dans ce sens, parmi les premiers exemples d'applications du magnétisme en spintronique les plus inimaginable est celle des têtes de lecture dans les disques durs qui a permis une amélioration immense de la densité de stockage. Ils se basent sur la découverte de la magnéto résistance géante (GMR) en 1988 par P. Grünbergand et A. Fert. En effet, le développement des sociétés modernes dépend largement sur l'usage de la technologie, ce qui fut possible grâce à l'évolution des matériaux ; depuis le bronze et le fer du temps ancien jusqu'à l'ère moderne du silicium, les nouveaux matériaux ayant des propriétés nouvelles ou améliorées ont servis comme base pour l'évolution technologiques. Cette formule de progrès par le biais du développement de nouveaux matériaux est toujours valable pour les années à venir : la construction du monde de demain exige des nouveaux matériaux pour des applications dans des domaines tel que la génération et le stockage d'électricité, le transport, les technologies d'électronique et d'information, ainsi que les services de santé, d'où la nécessité croissante de parfaire notre connaissance de ces systèmes.

Une autre caractéristique commune du développement des futurs appareils pour les applications de la spintronique et du stockage de l'information est celle de l'évolution vers des dimensions réduites. La quête pour une meilleure performance est en outre renforcée par la découverte de nouveaux phénomènes et propriétés dépendant de la taille. En ce sens, de majeurs efforts scientifiques et techniques sont à présent consacré au développement d'outils expérimentaux et des techniques de modélisation pour réduire l'écart entre les connaissances fondamentales et l'échelle microscopique. Concernant la science fondamentale, cet objectif de miniaturisation a exigé la compréhension des phénomènes physiques élémentaires et la maîtrise de la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique.

Trouver les matériaux appropriés répondant aux exigences d'une technologie compétitive est une tâche assez difficile. A ce propos, la richesse des phénomènes que l'on retrouve dans les oxydes des métaux de transition a guidé les études au cours des deux dernières décennies. Initialement, des températures de supraconductivité sans précédent ont été observées dans une famille de cuprates. Cela a mené vers la recherche de nouveaux systèmes dans lesquels la supraconductivité se produit à température ambiante. Il existe d'autres exemples d'oxydes de métaux de transition qui présentent de nouvelles propriétés électroniques et magnétiques. Une grande partie des études porte sur la façon dont on peut contrôler et régler ces propriétés

avec des stimuli externes.

L'origine de nombreuses propriétés des oxydes de métaux de transition n'est pas toujours claire, ce qui est un problème à attaquer en physique du solide. La difficulté vient du fait que les électrons de valence dans ces matériaux ont une forte interaction de Coulomb. La compréhension et la prédiction du comportement des électrons au niveau microscopique devient très importante car aussi bien la physique et la chimie des électrons entraînent les nouvelles propriétés observées dans ces oxydes. Le développement constant des méthodes théoriques et les capacités de calcul modernes, il est devenu beaucoup plus pratique de gérer un plus grand nombre d'atomes avec plusieurs degrés de liberté qui leur sont associés. Comme résultat, la science des matériaux computationnelle est devenue l'une des domaines de recherches les plus importantes et les plus fertiles au fil des ans.

Parmi ces derniers, les oxydes pérovskite avec la formule chimique commune  $ABO_3$  sont les plus étudiées, car ils présentent un ensemble assez riche de fonctionnalités ajustables via une modification structurale chimique ou via des stimuli externes en dépit de leur apparente simplicité. Ils peuvent être des isolants avec des larges valeurs de bande interdite, des métaux, des demi-métaux ou même des supraconducteurs. Ils exposent des ordres magnétiques allant de l'antiferromagnétisme jusqu'au ferri- et ferromagnétisme, mais peuvent également présenter des conductivités ioniques élevées, en plus des bonnes propriétés catalytiques. Ce qui est encore plus, c'est la possibilité d'avoir ces propriétés simultanément, résultant ainsi en des propriétés combinées, connue par les matériaux multiferroïques. Par conséquent, les matériaux pérovskites présentent un énorme intérêt technologique, avec une série d'applications possibles tels que les composants mémoires magnétiques ou diélectriques, les matériaux électrolytiques et à électrode pour les piles à combustibles, les photocatalyseurs pour la décomposition de l'eau, et plus récemment que ce qui précèdent, des composés pour les cellules solaires, pour ne citer que quelques-uns.

Les manganites, entre autres, font partie des oxydes de pérovskites les plus couramment étudiés et sont des exemples qui montrent un changement important de la résistivité avec un champ magnétique appliqué, et ce phénomène est connu sous le nom de l'effet magnétorésistance colossale. Les manganites de pérovskite ont non seulement des applications potentielles dans le stockage d'informations (enregistrement magnétique) et les capteurs magnétiques, mais aussi montrent des phénomènes physiques riches (effet Jahn-Teller, double échange, ordre spin / charge / orbitale, couplage magnétique, transition métal-isolant).

La grande diversité des propriétés des pérovskites découle largement depuis leur flexibilité structurale et compositionnelle exceptionnelle. L'octaèdre  $BO_3$  peut s'étendre, se contracter ou s'incliner afin de compenser pour les ratios des tailles ioniques non idéales des différents cations, et en cas d'instabilité électronique, l'octaèdre peut se déformer ou bien les cations peuvent se déplacer depuis leurs positions idéales. Ce qui est particulièrement important, c'est qu'il est souvent possible de réaliser des substitutions partielles ou de créer des lacunes à n'importe quel site parmi les trois sites de la structure. À la suite de cette flexibilité, la structure pérovskite peut accommoder presque tous les éléments du tableau périodique, d'une manière ou d'une autre. Par exemple,  $Sr_2FeMoO_6$  a une  $T_c$  ferromagnétique élevé ( $420K$ ), un comportement demi-métallique et une grande magnétorésistance à champ faible (MR).  $La_2NiMnO_6$  présente une anomalie diélectrique provenant des modes structurels, tandis que  $Sr_2CrOsO_6$  et  $Sr_2CrReO_6$  présentent des propriétés magnéto-optiques. Tandis que le composé  $BaTiO_3$  est ferroélectrique, ceux de  $BiFeO_3$  et  $TbMnO_3$  sont parcontre multiferroïques. Dans nos travaux, nous nous sommes concentrés sur trois composés pérovskites : une man-

ganite, une ruthénate de strontium et une dernière contenant un composé des terres-rares et de l'osmium.

Bien que nous ayons des outils expérimentaux avancés et des méthodes disponibles pour analyser différentes propriétés à l'échelle nanométrique, des facteurs tels que la température, la pression, l'environnement, peuvent être inexacts, par exemple, lors de la mesure des moments magnétiques locaux d'atomes. En revanche, les méthodes numériques peuvent fournir des informations détaillées sur les propriétés électroniques du matériau. Les résultats ne dépendent que de la méthode de calcul et peuvent souvent être produits plus rapidement que les expériences. Avec le développement des techniques de super informatique et des méthodes de calcul, de plus en plus de matériaux peuvent être analysés numériquement pour comprendre et prédire la physique sous-jacente. Les résultats expérimentaux et théoriques semblent s'appuyer progressivement les uns sur les autres.

L'objectif de cette thèse est de développer l'appréhension théorique (en se basant sur le modèle d'Ising) ainsi que numérique (via les simulations Monte Carlo) des différentes propriétés magnétiques de la famille des pérovskites.

Cette thèse se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre traite une étude bibliographique sur la structure cristalline des pérovskites, allant de leur histoire, composition, types, ainsi que la diversité de leurs propriétés physiques, dû principalement à la flexibilité des substitutions de leurs cations. La chose qui augmente leur intérêt technologique dû au différentes applications de divers domaines. La seconde partie de ce chapitre s'occupe du phénomène de magnétisme ainsi que son influence sur les propriétés des pérovskites tel que la ferroélectricité ou même la multiférocité.
- Le deuxième chapitre est consacré à la méthode numérique, qui dans notre cas, est l'approche Monte Carlo. On commence par une introduction ainsi qu'une explication comparative pour valider le choix de cette simulation. Pour mieux comprendre cette approche, toute une partie de ce chapitre a été dédié à une étude minutieuse d'un système physique par le modèle d'Ising, invoquant les étapes importantes partant du modèle, à l'approche numérique, passant par l'échantillonnage jusqu'aux calculs des observables reposant sur l'algorithme connue de Metropolis.
- Quant au troisième chapitre, il est réservé aux résultats des différentes études apportées à trois différents composés de type pérovskite, à savoir la simple pérovskite  $YMnO_3$ , et les doubles pérovskites  $Sr_2YRuO_6$  et  $Ba_2EuOsO_6$ . L'étude des états fondamentaux à température nulle est menée permettant de déterminer les phases stables suivant différents paramètres physiques. Parmi les principaux résultats obtenus celui de l'effet de la compétition entre le champ cristallin et les couplages d'interaction d'échange pour le composé  $Sr_2YRuO_6$ . Ensuite, en utilisant la méthode Monte Carlo dans le cadre du Modèle d'Ising, on présente les propriétés magnétiques de ces trois composés en déterminant le comportement des différentes grandeurs physiques (aimantation, susceptibilité, champ cristallin et couplage d'interaction) sous excitation thermique. On retrouve la valeur de température de Néel ( $T_N \simeq 31K$ ), qui est en accord avec celle des travaux expérimentaux pour le cas du  $Sr_2YRuO_6$ . Pour le cas du  $YMnO_3$ , on montre que l'effet d'accroître la température diminue la surface des cycles d'hystérésis en diminuant les pertes d'énergie.

# Chapitre 1

## Propriétés des simples et doubles pérovskites : état d'art

L'évolution technologique a été possible due au développement continue de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées ou novices. Parmi ces matériaux, notre intérêt s'est porté sur ceux à structure pérovskite qui font l'objet de ce chapitre. Ainsi nous avons présenté différents types de pérovskites tout en illustrant leurs structures et propriétés physiques ainsi que leurs domaines d'applications. Dans notre travail, on s'est essentiellement intéressé à l'étude des propriétés magnétiques de la simple pérovskite  $YMnO_3$ , et des doubles pérovskites  $Sr_2YRuO_6$  et  $Ba_2EuOsO_6$ . Ceci nous a conduit à porter l'attention en deuxième partie sur le magnétisme, se focalisant sur quelques notions pertinentes et relatives à la compréhension du magnétisme des pérovskites.

### 1.1 Structure cristallines des pérovskites

Le terme pérovskite a été associé au minéral  $CaTiO_3$  [1]. Ce dernier fut décrit pour la première fois en 1839 par le minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski d'après des échantillons provenant du coeur de l'Oural en Russie. Plus tard, ce terme fut attribué aux composés possédant une structure cristalline similaire. Plus généralement, les pérovskites sont une famille de matériaux ayant une composition chimique typique  $ABX_3$  où A et B sont des cations de types différents tel que  $r_A > r_B$ , et X désigne un anion ou une combinaison d'anions. X est souvent un oxygène mais d'autres cations plus large comme les halogénures, sulfures et nitrures sont aussi possible. Les structures pérovskites existent sous différentes formes tel que : pérovskite- $ABO_3$  (ex :  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ), pérovskite en feuillet- $A_2BO_4$  (ex :  $Sr_2RuO_4$ ,  $K_2NiF_4$ ), double pérovskite- $A_2BB'O_6$  (ex :  $Sr_2YRuO_6$ ) et triple pérovskite- $A_2A'B_2B'O_9$  (ex :  $La_2SrCo_2FeO_9$ ), etc [2-5].

Cette famille développe un nombre important de structures, à savoir qu'environ 80% des éléments du tableau périodique peuvent se retrouver dans la structure  $ABX_3$  (Figure 1.1), d'où le distinct intérêt de la communauté scientifique, en plus des différentes applications dans divers domaines tel que les céramiques électriques [6], environnement [7], science des matériaux [8], accélérateur de particules [9], astrophysique [10], etc.

Les oxydes pérovskites acceptent plusieurs substitutions dans l'un ou les deux sites cationiques (les sites A et B) tout en maintenant leur structure cristalline originale. Une telle caractéristique assure une adaptation chimique des matériaux via un remplacement partiel

du site cationique par des ions métalliques étrangers, modifiant ainsi leurs propriétés structurales, microstructurales, électriques et magnétiques [11-13].

La pérovskite cubique appelée idéale possède un immense potentiel d'application pour une variété de dispositifs grâce à la simple structure cristalline et les propriétés électrique et diélectrique dont elle est dotée. Les pérovskites solides sont parmi les minéraux les plus étudiés surtout en tant que candidat pour les matériaux de substrats [14, 15].

Le diagramme périodique ci-dessous illustre la répartition des éléments occupant les sites A, B et X des pérovskites. Les éléments sont classés en fonction de leur position dans le tableau périodique et de leur appartenance à l'un de ces sites.

H																	He	
Li	Be	A						B	C	N	O	F	Ne					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

FIGURE 1.1 – Une schématisation des éléments occupant les sites A, B et/ou X parmi les 576 composés caractérisés expérimentalement en tant que pérovskite ou non-pérovskite sous conditions ambiantes reportés dans les Références [16-18].

### 1.1.1 Pérovskite simple

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à la famille des manganites à base de terre rare, plus particulièrement,  $YMnO_3$  comme pérovskite simple. Dans cette section, on introduit la famille  $RMnO_3$  ainsi que leurs propriétés structurales en se focalisant sur  $YMnO_3$ .

La famille  $RMnO_3$  (où  $R$  = terre rare,  $Y$  ou  $Sc$ ) cristallise suivant deux types de structures cristallines sous conditions ambiantes, à savoir : orthorhombique ou hexagonale. Notons que le yttrium est souvent classé comme terre rare et se comporte chimiquement d'une manière identique aux lanthanides, avec un rayon entre ceux du dysprosium ( $Dy$ ) et du holmium ( $Ho$ ). Ainsi, lorsqu'on réfère aux manganites à base de terre rare, les manganites du yttrium ( $Y$  et scandium  $Sc$ ) seront aussi désignés. La structure orthorhombique du type- $GdFeO_3$  (groupe d'espace  $Pnma$  ou  $Pbnm$ , selon le choix d'axe de symétrie) apparaît pour des rayons ioniques

de  $R$  ( $R = La-Dy$ ). Cette structure dérive depuis la structure cubique idéale de formule générale  $ABO_3$ , avec un large cation A au centre du cube, de 12 coordinations et des cations B plus petits sur chaque sommet formant avec les anions O, qui se trouvent au centre des arêtes un réseau octaèdre. Cet arrangement génère des espaces libres autour du cation A, qui est entouré par huit octaèdres  $BO_6$  [19] (Figure 1.2).

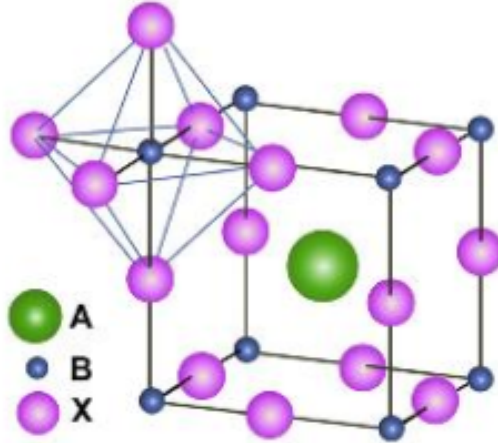


FIGURE 1.2 – Pérovskite cubique simple de formule générale  $ABX_3$ , A est le cation entouré par un réseau d'octaèdre  $BX_6$ .

Si la structure pérovskite idéale est caractéristique des matériaux comme  $SrTiO_3$ , pour le cas des manganites à base de terre rare, cette structure est distordue. Cette distorsion est liée à la frustration structurale causée par la différence des tailles ioniques des atomes R et Mn. L'indicateur de stabilité de la structure pérovskite est donné par le facteur de Goldschmidt. On atteint la compatibilité structurale si le rayon de A correspond en taille avec les anions  $O^{2-}$  pour former des couches cubiques compactes et si les cations B s'insèrent dans les sites interstitiels formés par les octaèdres d'anions  $O^{2-}$ . Sous cette condition, les rayons ioniques de A, B et O doivent satisfaire la relation :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

La déviation depuis la structure idéale est estimée à travers le facteur de tolérance  $t$  (ou facteur de Goldschmidt) défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.2)$$

Dans le cas d'une structure idéale  $t = 1$ , tandis que pour les pérovskites distordues ( $t < 1$ ), on favorise d'autres géométries cristallines comme la structure orthorhombique ou rhomboédrique puisque les cations A sont trop petits pour occuper complètement les interstices  $BO_6$ . Ainsi, l'octaèdre s'incline pour réduire l'espace libre dans les interstices  $BO_6$ . Si  $t > 1$ , les cations A sont trop grands pour être placés dans les interstices  $BO_6$  et la structure s'adapte à d'autres symétries avec différentes composantes comme la structure hexagonale (voir Tableau 1.1). Expérimentalement, le facteur de tolérance de Goldschmidt est compris entre 0,75 et 1 pour presque toutes les pérovskites connues. En se basant sur les concepts empiriques, le facteur  $t$  n'est pas une condition suffisante pour la formation d'une structure pérovskite et ainsi, des exceptions à cette règle existent [20].

TABLE 1.1 – Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance  $t$  [20].

Structure pérovskite				
$t < 0,75$	$0,75 < t < 0,96$	$0,96 < t < 0,99$	$0,99 < t < 1,06$	$t > 1,06$
Ilménite	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hexagonale

Les oxydes pérovskites présentent une large variété de structures et compositions chimiques. Ainsi, ce n'est pas surprenant qu'ils possèdent de nombreuses propriétés et différentes applications. L'une des plus importantes propriétés de cette famille, menant à plusieurs applications, est celle de la ferroélectricité. C'est le cas de la manganite  $\text{YMnO}_3$ . La supraconductivité est une autre propriété connue pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Le tableau 1.2 résume l'essentiel des applications de quelques une des plus connues des pérovskites.

TABLE 1.2 – Propriétés principales des oxydes pérovskites [21].

Oxydes pérovskite typique	Propriété essentielle
$\text{BaTiO}_3$ , $\text{PdTiO}_3$	Ferromagnétisme
$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$	Piézoélectricité
$\text{SrFeiO}_3$ , $\text{LaCrO}_3$ , $\text{LaNiO}_3$	Conductivité électrique
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_3$ , $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$	Supraconductivité
$\text{CaTiO}_3$ , $\text{BaZrO}_3$ , $\text{BaCeO}_3$	Conductivité ionique

### 1.1.2 Pérovskite double

La flexibilité structurale de la pérovskite est particulièrement notable en cas de substitution des cations. Les deux cations A et B peuvent être partiellement substitués par des cations iso- ou aliovalents, résultant ainsi en un grand nombre de possible compositions mixtes. En outre, l'ordonnancement chimique des cations substitués est possible, et peut se produire aux sites A ou B, ou aux deux simultanément. L'ordonnancement des cations du site A est plutôt rare, tandis que celui du site B est assez commun, surtout lorsque le site est occupé par deux cations équitables (1 :1 substitution) [22-24].

Au cas de l'ordonnancement 1 :1 du site B substitué par deux cations B' et B'', une double pérovskite ordonnée en site B appelée  $A_2B'B''X_6$  est formée. Les cations B' et B'' s'ordonnent suivant trois types différents, indiqués dans la figure 1.3 [23, 25]. La plus commune de ces structures où les cations alternent dans les trois dimensions cristallographiques (figure 1.3(a)), créant ainsi un arrangement de type NaCl, connue aussi par la structure elpasolite, nommée après le minéral  $K_2\text{NaAlF}_6$ . Les cations du site B forment aussi un ordonnancement en feuillet, où ils alternent suivant une seule direction (figure 1.3(b)). Rare sont les cas où cet arrangement est stabilisé, quand l'un des cations du site B est un ion active Jahn-Teller(JT) et lorsque la différence des rayons des cations du site B est adéquate. L'arrangement colonnaire des cations du site B est possible, en alternant les cations dans deux directions (voir figure 1.3(c)). Cependant, ce dernier ordonnancement n'a été observé que parmi quelques composés  $A'A''Mn_2O_6$  où le site A est occupé par deux cations différents. En plus, on remarque un disproportionnement des charges de Mn ainsi qu'une distorsion Jahn-Teller dûe à ces manganèses.

Cependant, plusieurs pérovskites  $A_2B'B''X_6$  présentent un ordre totale ou partiel sous réseau B. cet arrangement peut être quantifié suivant le paramètre d'ordre à longue distance de Bragg-Williams :

$$s = g_B - 1 \quad (1.3)$$

où  $g_B$  est l'occupation prédominante de l'un des cations du site B placé adéquatement (en position B' ou B''). Le degré d'ordre prend toutes les valeurs de  $s = 0$  (désordre totale, où l'occupation de chaque espèce octaédrique équivaut  $\frac{1}{2}$  pour les sites B' et B'') jusqu'à  $s = 1$  (ordre complet où les sites B' et B'' sont occupés par une seule espèce chimique différente pour chaque site), et dépend essentiellement de la différence entre les charges des deux sites B ( les composés sont désordonnés pour une différence de charge inférieur à deux, et ordonnés lorsqu'ils sont supérieur à deux). Généralement, plus la différence de taille est grande, plus la probabilité d'ordonnement des cations est importante, due à l'augmentation de la pression du réseau [23, 25, 26].

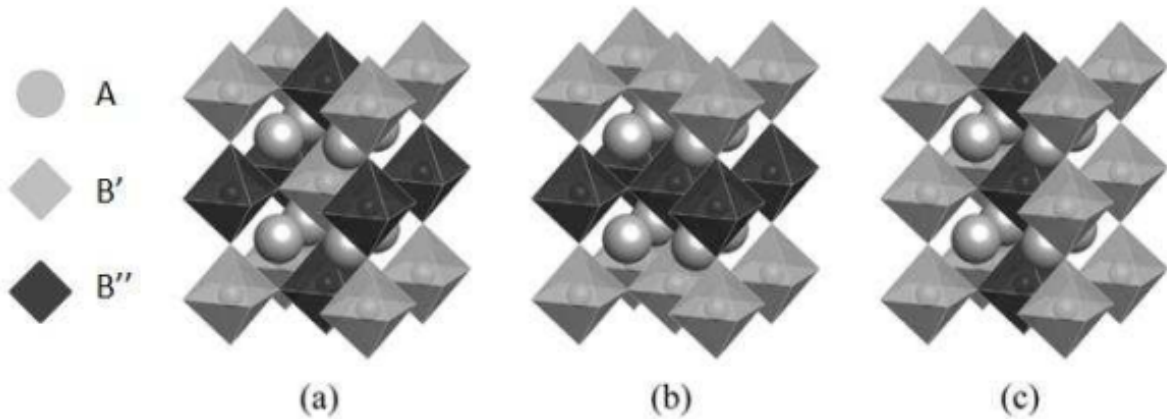


FIGURE 1.3 – Schéma des trois arrangement du site B pour les doubles pérovskites  $A_2B'B''X_6$ . (a) Ordonnement type NaCl (rock-salt order), (b) ordonnancement en feuillet (layered order), (c) ordonnancement colonnaire (columnar order) [27].

Les différentes possibilités d'arrangement des cations ajoutent à la complexité la modifiabilité des structures pérovskites. Un tel phénomène d'ordre-désordre présente un intérêt immense, toute en affectant différentes propriétés physiques de ces composés. Ceci est plus particulièrement illustré au cas de  $Sr_2FeMoO_6$ , qui est un demi-métal ferrimagnétique à l'état ordonné, avec une magnétorésistance à tunnel significatif même à température ambiante. Cependant, les propriétés de demi-métallicité et magnétoresistance s'influencent vivement par l'ordonnement des cations du site B, et disparaissent carrément lors du désordre [28, 29].

Généralement, les cations du site B des pérovskites régissent plusieurs propriétés fondamentales et technologiquement intéressantes, voir la conductivité électrique et l'ordre magnétique. Possédant deux types de cations en site B permet au pérovskite divers combinaisons novatrices de différents éléments, allant des métaux de transitions  $3d$ ,  $4d$  ou  $5d$ , passant par les lanthanides jusqu'aux éléments des groupes principaux, en plus des différents états d'oxydation. L'éventualité de combiner différents types d'éléments avec divers degrés d'ordonnement des cations résulte en une grande variété des propriétés particulières pour les

pérovskites de types  $A_2B'B''X_6$  [27].

### 1.1.3 Propriétés physiques des pérovskites

Les pérovskites présentent différentes propriétés physiques et chimiques intéressantes ; leurs structures électroniques peuvent varier d'isolant à métallique, en plus de demi-métallique avec une conductivité électrique à spin polarisé. Ils peuvent exhiber de la supraconductivité, disposer d'un ordre magnétique de l'antiferromagnétisme au ferri- et ferromagnétisme, mais aussi montrer de la frustration magnétique sans un ordre apparent à longue portée. Elles sont capables de présenter un déplacement atomique ferroïque, une conductivité ionique et des propriétés catalytiques. De plus, les pérovskites peuvent avoir plusieurs de ces propriétés simultanément ; permettant ainsi la combinaison de nouvelles propriétés tel que la multiferroïcité. De ce fait, intervient l'immense intérêt technologique de ces matériaux, possédant une variété d'applications possibles tel que les diélectriques ou les piézoélectriques pour les dispositifs électroniques et les capteurs, les mémoires magnétiques, les matériaux pour les électrodes et les électrolytes pour les piles à combustible, et des composantes pour les cellules photovoltaïques, parmi plusieurs d'autres. On introduira quelques unes de ces propriétés des pérovskites ainsi que leurs applications [27].

#### Propriété diélectrique

Un diélectrique est une substance dont la propriété électromagnétique fondamentale est d'être polarisable par un champ électrique, autrement dit, un isolant. C'est une substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents [30]. Les matériaux diélectriques offrent une haute résistance aux flux du courant électrique et diffèrent en leur propriété électrique basique des matériaux conducteurs. Leurs couches sont généralement insérées à des condensateurs pour améliorer leur performances [31].

Les matériaux ferroélectriques ou à haute permittivité diélectrique sont importants en tant qu'électro-céramiques en ingénierie et industrie de l'électronique. Certains oxydes de structure pérovskite tel que  $BaTiO_3$  et  $KNbO_3$ , sont des matériaux ioniques de constantes diélectriques élevées possédant une polarisation électrique intrinsèque, où un champ électrique extérieur peut faire basculer d'une direction à une autre.

Les matériaux diélectrique se caractérisent par leur constante diélectrique  $\varepsilon$  (ou permittivité, pouvant également être notée  $\kappa$ ). Ils décrivent la réponse du milieu à champ électrique appliqué. La constante diélectrique est définie comme le rapport entre le déplacement électrique  $\vec{D}$  et le champ électrique  $\vec{E}$  appliqué au milieu :

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (1.4)$$

Il existe un déphasage  $\delta$  entre le champ électrique  $\vec{E}$  et le déplacement électrique  $\vec{D}$ , ce qui mène à écrire  $\varepsilon$  sous forme complexe  $\tilde{\varepsilon}$ , avec une partie réelle  $\varepsilon'$  (appelé constante diélectrique ou permittivité) et une partie imaginaire  $\varepsilon''$ , liées respectivement aux phénomènes de stockage et à la dissipation d'énergie dans un milieu :

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.5)$$

Les pertes diélectriques ou tangentes de pertes notées " $\tan \delta$ ", correspondent au quotient de la partie imaginaire  $\varepsilon''$  par la partie réelle  $\varepsilon'$  de la constante diélectrique :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.6)$$

Selon l'application cible (filtrage, découplage, stockage d'énergie...), de nombreuses recherches ont été menées dernièrement pour synthétiser de nouveaux matériaux diélectrique ayant, soit des valeurs de permittivité élevées afin d'atteindre des valeurs de capacité élevées et ainsi pouvoir stocker un maximum d'énergie électrostatique par unité de volume, soit des valeurs de permittivité stables en température et en fréquence [32, 33]. En parallèle, les pertes diélectriques les plus faibles possibles sont recherchées car elles sont, entre autres, la cause d'une baisse du rendement du dispositif [34].

La majeure partie des pérovskites sont des isolants. De tel composés sont utilisés comme diélectriques, l'une des applications les plus anciennes conçues pour les oxydes pérovskites [1]. Les résonateurs diélectriques -composantes principales de plusieurs systèmes de communication et systèmes hyperfréquences [35]- contiennent de l'énergie électromagnétique grâce à leur constante diélectrique élevée ( $10 \leq \kappa \leq 100$ ), assurant ainsi une réduction de taille effectif ( $\text{taille} \propto 1/\sqrt{\kappa}$ ) comparés aux cavités résonantes vides (remplies d'air).

Les prérequis typiques pour de tel matériaux impliquent une constante diélectrique élevée  $\kappa$ , de faibles tangentes de perte diélectrique  $\tan \delta$ , avec un coefficient de stabilité thermique de la fréquence de résonance faible et ajustable permettant de s'adapter à son environnement [27]. La polarisation diélectrique d'un composé dépend de la polarisabilité de ses ions constituants [36]. Ainsi, l'avantage des pérovskites  $A_2B'B''O_6$  provient du large nombre de combinaisons des différents cations ayant de différentes propriétés diélectriques pouvant être incorporer [37-39].

Il est souvent possible de mixer des composés avec des coefficients thermiques positives ou négatives dans le but d'ajuster le coefficient totale à zéro [24, 40]. La série des doubles pérovskites  $A_2B'B''O_6$  avec  $A=Ca, Sr$  ou  $Ba$ ;  $B'=La, Nd, Sm$  ou  $Yb$ ;  $B''=Nb$  ou  $Ta$  a été étudié par Takata et Kageyama [40]. Ils ont trouvé que plusieurs parmi ces composés possèdent une permittivité  $\kappa \geq 20$  ayant des coefficients thermiques positifs ou négatifs. De même, plusieurs composés  $A_2B'WO_6$  avec  $A= Sr$  ou  $Ba$ ;  $B'=Co, Ni$  ou  $Zn$  révèlent de large valeurs de  $\kappa$  et de valeurs négatifs du coefficient thermique [41].

## Ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques possèdent une phase dite ferroélectrique à une température inférieure à la température de Curie ( $T_C$ ), et une phase para-électrique à  $T > T_C$ . La phase ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée permanente pouvant être renversée ou réorientée à l'aide d'un champ électrique externe [34]. D'un point de vue général, la polarisation  $\vec{P}$  induite par un champ électrique  $\vec{E}$  est définie au travers de la susceptibilité électrique ( $\chi$ ) du milieu suivant :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (1.7)$$

avec  $\varepsilon_r = 1 + \chi$ .

Dans le cas d'une pérovskite  $ABX_3$  de symétrie orthorhombique ou quadratique, la polarisation provient du déplacement inverse des ions positifs par rapport aux ions négatifs (figure 1.4(a)); ces systèmes possèdent alors deux états équivalents séparés par une barrière d'énergie  $U_0$  (figure 1.4(b)). Chaque état est caractérisé par une polarisation rémanente  $P_r$  [42]. Dans ce cas, on parle de ferroélectrique de type displacif.

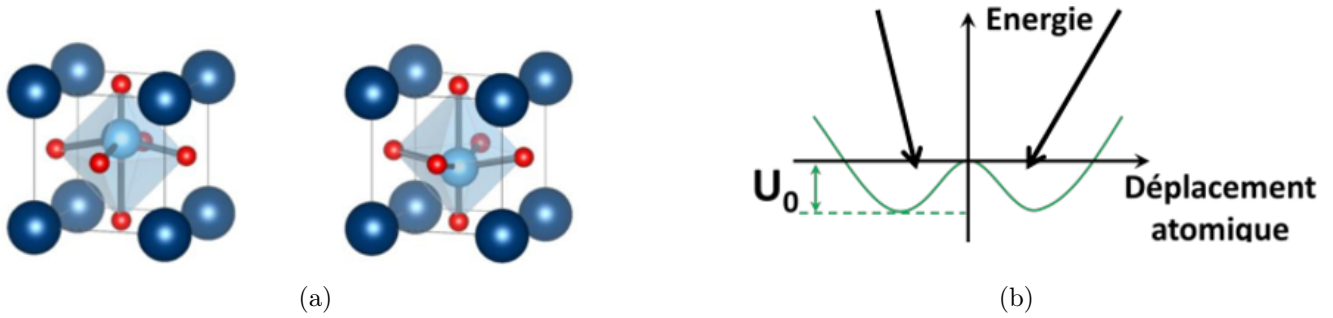


FIGURE 1.4 – (a) Schéma d'une maille pérovskite ferroélectrique dans deux états de polarisation (b) barrière de potentiel entre les deux états [42].

Un cristal ferroélectrique est constitué de différentes régions, appelées domaines séparées par des parois de domaine. Chaque domaine possède sa propre polarisation comme représenté en figure 1.5. La polarisation macroscopique mesurée sur un cristal est la somme de tous les vecteurs polarisation constituant les différents domaines. La variation de polarisation sous l'action d'un champ  $\vec{E}$  est étudiée par mesure P-E.

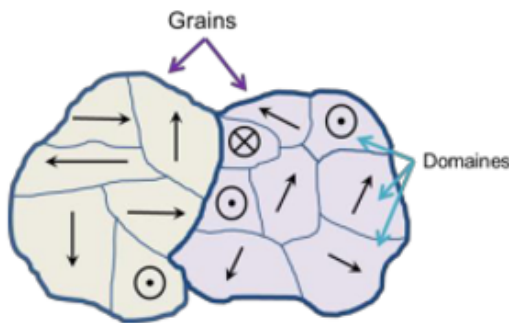


FIGURE 1.5 – Schéma des vecteurs polarisation dans les domaines ferroélectrique (parois de domaine en bleu fin) d'une céramique ferroélectrique polycristalline (joints de grain en bleu gras)[34].

La présence d'un cycle d'hystérésis (figure 1.6(a)) est caractéristique d'un matériau ferroélectrique et indique la présence de deux états de polarisation rémanente différents ( $P_r^+$  et  $P_r^-$ ) en fonction de l'historique de tension qui lui a été appliquée. L'hystérésis en P-E s'exprime en cycle C-E (capacité en fonction d'un champ électrique) ou en  $\varepsilon = f(E)$  également par l'ouverture d'un cycle en "forme papillon" (figure 1.6(b)) [43].

La phase para-électrique ne possède pas de polarisation spontanée sans champ électrique (figure 1.7(a)), il n'existe pas de champ coercitif et le cycle C-E ne présente pas d'ouverture (figure 1.7(b)) [42]. Dans un ferroélectrique, la polarisation rémanente induite par l'orientation des dipôles n'est stable qu'à une température inférieure à la température de Curie  $T_C$ . A cette température se produit une transition entre l'état ferroélectrique et l'état paraélectrique, qui correspond à une transition de phase du composé. La zone de transition de phase

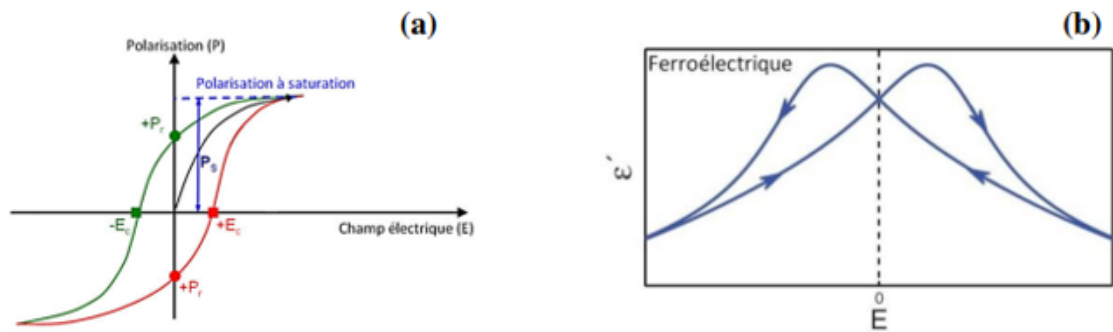


FIGURE 1.6 – (a) Cycle d'hystérésis de polarisation P-E et (b) courbe de la permittivité  $\epsilon' - E$  en fonction du champ électrique pour un matériau ferroélectrique dans sa phase ferroélectrique ( $T < T_C$ )[43].

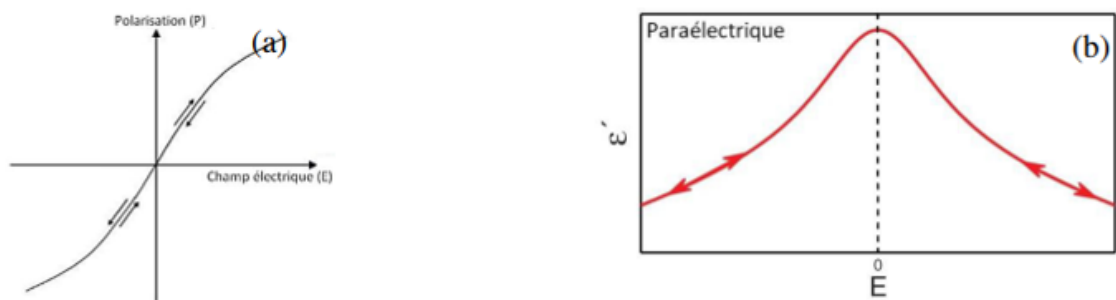


FIGURE 1.7 – (a) Cycle d'hystérésis de polarisation P-E et (b) courbe de la permittivité  $\epsilon' - E$  en fonction du champ électrique pour un matériau ferroélectrique dans sa phase paraélectrique  $T > T_C$  [34].

est caractérisée par une augmentation de la permittivité ; dans le cas de plusieurs transitions de phases chaque transition de phase donne lieu à une discontinuité se traduisant par une valeur maximale de  $\varepsilon'$  (figure 1.8).

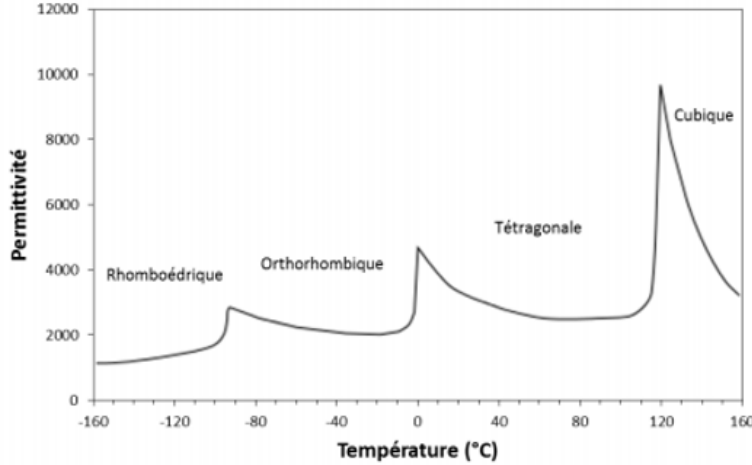


FIGURE 1.8 – Évolution de la permittivité de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température [44].

### Piézoélectricité

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains matériaux de pouvoir transformer une énergie électrique en énergie mécanique, ou inversement. La piézoélectricité directe a été découverte par Jacques et Pierre Curie en 1880 [45], qui ont observé l'apparition des charges électriques à la surface de certains matériaux soumis à une déformation. L'effet inverse, à savoir la déformation d'un matériau piézoélectrique auquel on applique une tension électrique a été observé plus tard ; la piézoélectricité est un phénomène réciproque. L'effet piézoélectrique direct est décrit comme suit :

$$D_i = d_{ikl}T_{kl} \quad (1.8)$$

où  $D_i$  dénote le déplacement électrique,  $T_{kl}$  est le tenseur des contraintes appliquées et  $d_{ikl}$  représente la constante piézoélectrique. Toutefois, l'effet piézoélectrique inverse [46] est décrit par :

$$S_{ij} = d_{kij}E_k \quad (1.9)$$

où  $E_k$  est le champ électrique et  $S_{ij}$  est le tenseur des déformations.

La recherche de matériaux diélectriques plus performants amena différents groupes de recherche à découvrir les propriétés piézoélectriques de céramiques de synthèse composées d'oxydes à structure pérovskite : le titane de baryum ( $BaTiO_3$ ) puis un peu plus tard les titanate-zirconate de plomb ( $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ , abrégé en PZT) [47]. La mise au point de ces matériaux représente une étape décisive dans le développement des dispositifs piézoélectriques. En effet, leurs propriétés sont globalement bien meilleurs ; ils ont des coefficients piézoélectriques de l'ordre de 100 fois supérieurs à ceux des cristaux naturels. Mais surtout, il est possible avec ces céramiques synthétiques de jouer sur différents paramètres de synthèse et ainsi d'ajuster les propriétés du matériau pour une application précise. En particulier, le

dopage par différents ions métalliques permet de modifier considérablement leur constante diélectrique, leur dureté, leur instabilité, etc. Un nouveau saut a été effectué au début des années 1980 avec la synthèse des cristaux de PZT-PT et PMN-PT qui présentent les coefficients piézoélectriques les plus élevés connus à ce jour [48-50].

### Propriétés magnétiques

Les matériaux magnétiques sont caractérisés par trois grandeurs principales, suivant lesquels on classe ces matériaux, à savoir :

- Leurs moments magnétiques ( $\mu$  qui peuvent être assimilés à des dipôles provenant des moments orbitaux atomiques et de spin du matériau. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur imposé  $H$ , ils ont tendance à s'aligner dans la direction du champ ce qui induit une aimantation  $M$  au sein du matériau.
- Leur susceptibilité magnétique  $\chi$  représentant la tendance des moments magnétiques du matériau à être alignés par la présence d'un champ magnétique extérieur et qui peut être définie par le rapport de l'aimantation sur le champ extérieur  $M/H$ .
- Leur aimantation à saturation  $M_S$  représentant la valeur maximale de l'aimantation que peut atteindre un matériau lorsque le champ magnétique extérieur augmente ; elle est donnée, pour une température définie, par :

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (1.10)$$

Ces matériaux magnétiques peuvent être classés, selon l'ordre magnétique qu'ils présentent, en deux grandes familles ; des matériaux magnétiques non ordonnés (magnétisme non coopératif) et des matériaux magnétiques ordonnés (magnétisme coopératif).

La première famille se caractérise par un manque d'arrangement spontané des moments magnétiques et donc, il n'y a ni ordre magnétique ni aimantation spontanée. On différencie alors :

- **Diamagnétisme**

Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière telle que  $\chi < 0$ . Les moments magnétiques s'alignent en opposition avec le champ extérieur appliqué.

- **Paramagnétisme**

Le paramagnétisme, reçoit son origine depuis les électrons libres des métaux ou des électrons non appariés des ions telle que  $\chi > 0$ . Les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans le sens du champ extérieur appliqué.

La seconde famille ; celle des matériaux magnétiques ordonnés ; se caractérise par un arrangement spontané de leurs moments magnétiques même en l'absence du champ extérieur. Cet arrangement spontané peut être :

- **Ferromagnétique**

Parallèle (ferromagnétisme) ; il en résulte une aimantation globale mesurable pour le matériau même en l'absence de champ magnétique extérieur.

- **Antiferromagnétique**

Antiparallèle avec compensation des moments magnétiques (antiferromagnétisme) ; il existe alors deux populations de moments magnétiques alignés antiparallèlement l'une par rapport à l'autre. Les deux populations de moments magnétiques se compensent intégralement et il n'y a pas d'aimantation globale mesurable en l'absence de champ magnétique extérieur dans ce type de matériau.

— **Ferrimagnétisme**

Antiparallèle sans compensation des moments magnétiques (ferrimagnétisme) ; là aussi, une aimantation globale est mesurable pour le matériau même en l'absence de champ magnétique extérieur [51].

Une présentation schématique des cinq comportements cités précédemment est présentée en figure 1.9.

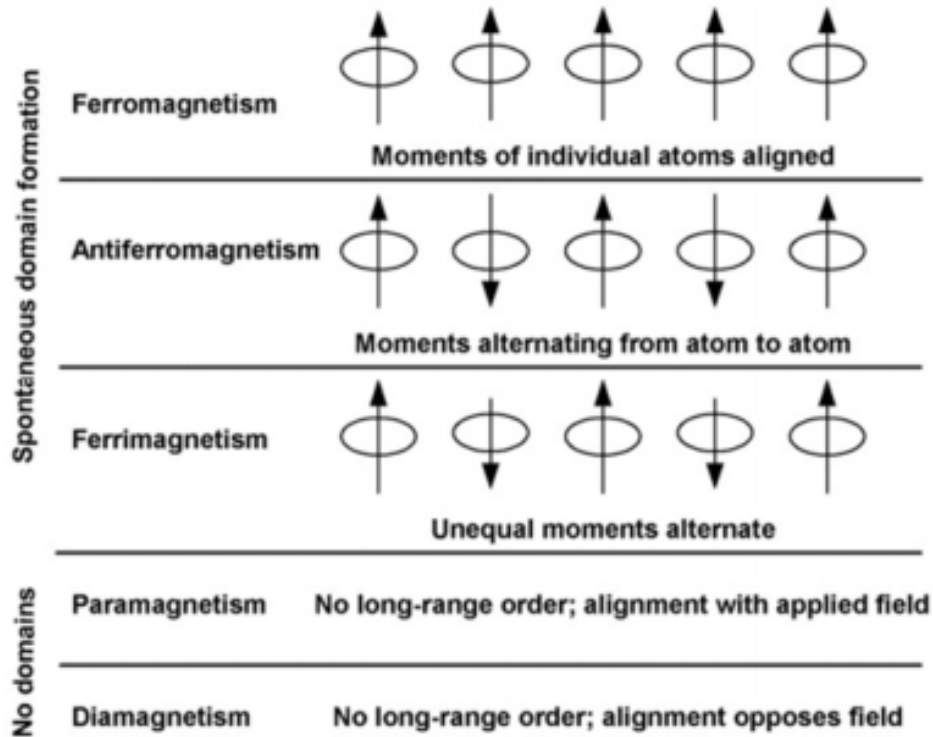


FIGURE 1.9 – Types d'ordres magnétique des matériaux [51].

**Multiferroïcité**

Les multiferroïques sont des matériaux multifonctionnels par excellence, puisqu'ils possèdent simultanément plusieurs propriétés dites ferroïques : ferromagnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité (figure 1.10) [52-54]. Le préfixe ferro fait historiquement référence au fer, qui montre une aimantation spontanée  $M$  pouvant être contrôlée (et notamment être renversée) par un champ magnétique. De la même manière, la polarisation électrique  $\vec{P}$  d'un matériau ferroélectrique est contrôlée par un champ électrique, de même que la déformation ferroélastique  $e_{ij}$  l'est par une contrainte mécanique. La classe des multiferroïques a été élargie aux matériaux présentant des propriétés antiferroïques : antiferromagnétisme et antiferroélectricité. Les matériaux ferroélectriques-ferroélastiques ont été étudiés depuis longtemps et sont à l'origine de nombreuses applications. Un des exemples phares de cette classe est le standard industriel  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  ( $PZT$ ) [55], dans lequel le couplage entre déformation et polarisation électrique conditionne une forte réponse piézoélectrique qui dépasse largement celle du quartz.

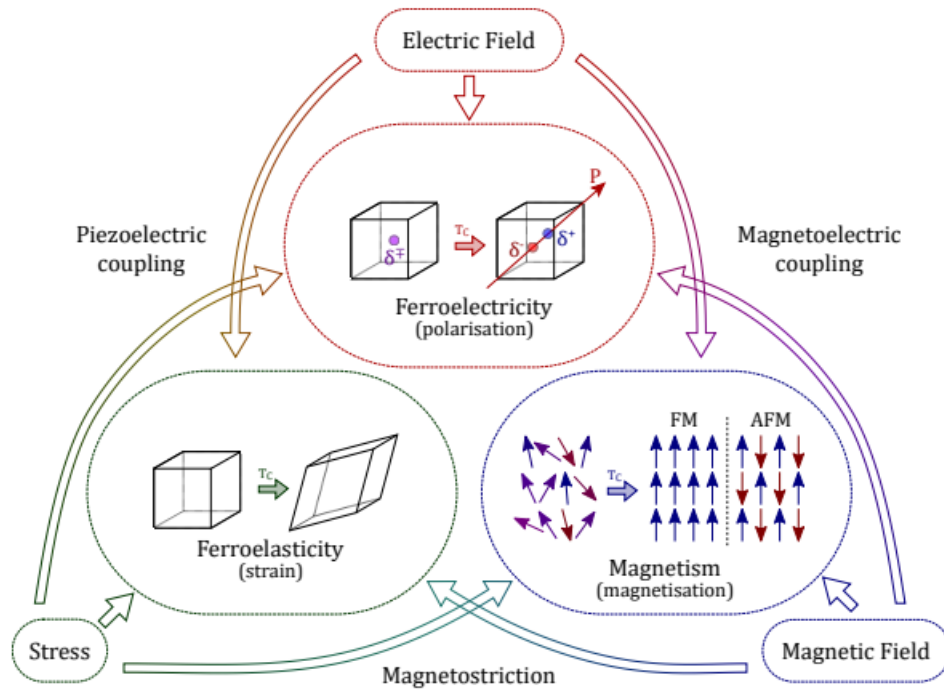


FIGURE 1.10 – Ordres ferroïques et couplages multiferroïques [56].

### Supraconductivité

Les supraconducteurs (observée pour la première fois en 1911 par Onnes sur un échantillon de mercure) se caractérisent par le fait que leur résistance s'annule en dessous d'une température critique  $T_C$ . Jusque dans les années 1980, le record de température pour un supraconducteur était de  $23K$ . En 1986, un nouveau supraconducteur, une céramique, a été découvert par J.G. Bednorz et K.A. Muller avec une température critique de l'ordre de  $35K$ . Dès les mois qui suivirent cette découverte, de nombreux autres matériaux analogues ont été découverts, dont les températures critiques peuvent aller jusqu'à  $150K$  [57]. Ces matériaux, dits supraconducteurs à haute température critique ont l'énorme avantage d'avoir une température de transition pouvant être accessible avec de l'azote liquide ( $77.3K$  à pression atmosphérique), et non plus uniquement avec de l'hélium liquide ( $4.2K$ ). De plus, ils remettent en cause notre compréhension de la supraconductivité qu'on pensait acquise jusque-là.

Une autre propriété importante des supraconducteurs (découverte par Meissner et Ochsenfeld en 1933) est que, dans l'état supraconducteur, un matériau placé dans un champ magnétique extérieur exclu toutes les lignes de champ, si le champ extérieur est inférieur à un champ critique. Il devient alors un corps diamagnétique parfait. Pour une grande partie des supraconducteurs, il existe également une zone de champ intermédiaire où le champ pénètre sous forme de colonnes de flux (appelées vortex). C'est le cas pour les supraconducteurs à haute température cri-

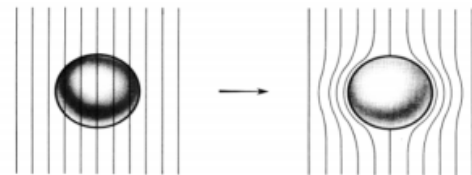


FIGURE 1.11 – Expulsion des lignes de champ par effet Meissner.

tique. Une des conséquences frappantes de cet effet est la lévitation d'un aimant sur un supraconducteur (figure 1.11).

Les oxydes de cuivre (cuprates) à haute température  $T_C$  sont parmi les pérovskites supraconductrices les plus connues, où  $YBa_2Cu_3O_y$  est le cuprate le plus connu qui admet une  $T_c$  de  $93K$  [58]. Depuis ces découvertes précoces de la supraconductivité à haute température dans les systèmes d'oxydes de Fer, plusieurs cuprates supraconductrices modifiés ont été synthétisés. On cite entre autre, la cuprate pérovskite contenant du carbonate  $Sr_2CuO_2(CO_3)_{1-x}(BO_3)_x$  supraconductrice ayant une température  $T_c$  de  $35K$  pour  $x = 0.15$  [59-61]. Davantage investigations sur le dopage des carbonates a montré que ce dernier peut être incorporer en des cuprates multicouches, tel que  $(Cu, C)Ba_2Ca_3Cu_4O_{11+\delta}$  avec une haute  $T_C$  de  $117K$  [62-64]. Les pérovskites supra  $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$  ( $T_C \sim 12K$ ) et  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  ( $T_C \sim 30K$ ) ont aussi suscité un intérêt considérable à cause de leurs structures liées aux cuprates supra[65-67]. Rube et *al.* ont réalisé un supraconducteur avec une structure double pérovskite ordonnée en site A  $(Na_{0.25}K_{0.45})(Ba_{1.0})_3(Bi_{1.0})_4O_{12}$  ayant un maximum  $T_C$  de  $27K$  [68].

Le  $SrTiO_3$  présente une transition supraconductrice lorsqu'on le dope en électrons. La température critique résultante forme un dôme en fonction du dopage avec un maximum autour de  $T_C = 300mK$  [69]. Grâce à sa permittivité extrêmement élevée, permettant un bon écrantage des interactions électron-électron, le  $SrTiO_3$  reste le supraconducteur le plus dilué connu jusqu'à présent [70]. À ce jour, l'enjeu de la recherche actuelle sur la supraconductivité est de comprendre d'où elle provient afin de pouvoir réaliser des matériaux supraconducteurs dont leur  $T_C$  est égale à la température ambiante.

Le tableau 1.3 résume l'un des plus importantes applications pour différentes structures pérovskites ainsi que leur propriétés respectives.

TABLE 1.3 – Applications des pérovskites et leurs propriétés [71].

Composé de référence	Propriétés	Applications
BaTiO <sub>3</sub>	Diélectrique Ferro-électrique	Capaciteurs multicouches en céramique (MLCCs), capteurs, résistance à coefficient positif de température (PTCR), capacité intégrée
PdTiO <sub>3</sub>	Pyroélectrique Piézoélectrique	Transducteur, pyrodétecteur, appareils sous-marins
(Ba,Sr)TiO <sub>3</sub>	Diélectrique non-linéaire Pyroélectrique	Dispositifs à hyperfréquence accordable, pyrodétecteur
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	Diélectrique Pyroélectrique Piézoélectrique Electro-optique	Mémoire non volatile, mémoires ferroélectriques (FeRAMs)
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , des cuprates à haute T <sub>C</sub>	Ferroélectrique à haute T <sub>C</sub> Supra-conductif	Actionneur à haute température, FeRAMs
BaCeO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub>	Conduction protonique	Electrolyte dans les piles à combustible protonique (P-SOFCs)
LaNiO <sub>3</sub>	Chimique	Catalyseurs
(La, Sr)MnO <sub>3</sub>	Magnétorésistance colossale	Spintronique
Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	Diélectrique	Mémoires, condensateur
K(TaMb)O <sub>3</sub>	Pyroélectrique Electro-optique	Dispositifs de guide d'ondes, doubleur de fréquence
BiFeO <sub>3</sub>	Couplage magnétoélectrique Haute T <sub>C</sub>	Détecteurs de champ magnétique, mémoires
(La, Sr)BO <sub>3</sub> (B=Mn, Fe, Co)	Conduction mixte Catalyseur	Matériaux de cathode dans les SOFCs, membranes de séparation d'oxygène, réacteurs à membranes, oxydation régulée d'hydrocarbures
(K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> )NbO <sub>3</sub> , Na <sub>0.5</sub> Bi <sub>0.5</sub> TiO <sub>3</sub>	Ferroélectrique Piézoélectrique	Piézocéramiques sans plomb
LaAlO <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub>	Matériaux hôtes pour les ions luminescents des terres rares	Substrats lasers pour le dépôt de film épitaxiale

## 1.2 Le magnétisme des pérovskites

### 1.2.1 Généralités sur le Magnétisme

Les aimants se placent au centre de plusieurs systèmes technologiques, comme les générateurs, les disques dur pour le stockage magnétique, voir même les transformateurs qui ont besoin de ces aimants et des matériaux magnétiques pour assurer des tâches spécifiques avec des propriétés distinctes. Au moment où on enroule un câble parcouru par un courant électrique autour d'un métal, on génère un champ magnétique. On peut déduire ainsi qu'au niveau macroscopique, un flux de courant électrique est nécessaire pour la création d'un champ magnétique. Cependant, au niveau atomique et dans un matériau magnétique, le mouvement orbital des électrons est considéré comme une contribution au moment magnétique. La deuxième contribution provient de la propriété intrinsèque des électrons, nommé par 'spin' et donnée par le nombre quantique  $M_S$ .

Ainsi le moment magnétique ne peut être dérivé qu'à partir de ces deux processus ; le déplacement d'électron et le moment magnétique intrinsèque de ce dernier. Ces deux moments magnétiques se conjuguent en un moment magnétique totale donnant lieu au couplage spin-orbite.

Le magnétisme peut être divisé en deux groupes principaux déjà cités en section 1.1.3. Le premier groupe se constitue de matériaux magnétiques sans interaction entre leur moments magnétiques connu sous des éléments paramagnétiques et diamagnétiques. Le deuxième groupe consiste en des matériaux magnétiques telque des éléments ferromagnétiques, antiferromagnétiques, ferrimagnétiques... où leurs moments magnétiques sont couplés les uns aux autres. On appelle ce couplage une interaction d'échange et il repose sur le recouvrement des orbitales d'électrons en liaison avec le principe d'exclusion de Pauli.

### Structure du domaine magnétique

Un matériau massif peut diminuer son énergie magnétostatique (appelée aussi énergie de forme), en se divisant spontanément en domaines magnétiques appelés "domaines de Weiss" séparés par des parois appelées "parois de Bloch"[72]. Du fait de la variation d'aimantation d'un domaine à l'autre, le matériau ne présente pas d'aimantation macroscopique en l'absence de champ magnétique extérieur. Sous l'effet d'un champ magnétique, les parois de Bloch se déplacent en élargissant les domaines qui présentent une orientation colinéaire au champ extérieur. Il y a alors une orientation progressive de tous les spins du matériau. Il est souvent nécessaire d'appliquer un champ magnétique extérieur important de l'ordre de plusieurs teslas afin d'orienter la totalité des spins magnétiques d'un matériau dans la même direction. Ce phénomène est à l'origine de l'aimantation rémanente et du cycle d'hystérèse observé lorsqu'on mesure l'aimantation d'un matériau en fonction du champ magnétique extérieur (figure 1.12).

Sur la figure 1.12, l'aimantation du matériau atteint la valeur maximale dite aimantation à saturation ( $M_S$ ) lorsque tous les moments magnétiques sont orientés dans la même direction que celle du champ magnétique appliqué. La courbe d'hystérèse permet également de mettre en évidence le caractère de l'orientation des moments magnétiques au sein d'un matériau massif. Deux valeurs caractéristiques du matériau peuvent être définies :

- Le champ coercitif ( $H_C$ ) qui correspond au champ magnétique mesuré lorsque l'aimantation du matériau est nulle.

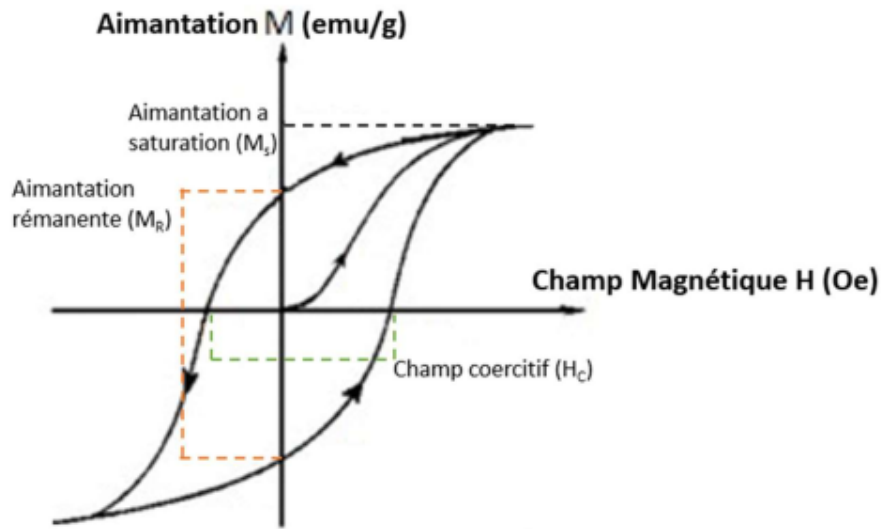


FIGURE 1.12 – Cycle d’hystérèse : aimantation en fonction d’un champ magnétique appliqué pour un matériau ferro/ferrimagnétique [73].

- L’aimantation rémanente ( $M_R$ ) qui correspond à l’aimantation du matériau lorsque le champ extérieur est nul.

### Paramètre d’ordre et phénomènes critiques

- La classification des transitions de phase s’est faite d’elle-même en deux classes,
- l’une où il y’a équilibre entre les deux phases au point de transition, comme dans le cas de la fusion de la glace ou de la transition liquide-vapeur [74] par exemple.
  - l’autre où l’on passe continûment d’une phase à l’autre mais où celles-ci ne sont pas en équilibre. C’est le cas des transitions ferro-paramagnétiques ou conducteur-supraconducteur.

Si la classification qu’Ehrenfest a introduit en 1933 ne pose pas de problème pour ce qui est des transitions de phase du premier ordre, il n’en est pas toujours de même pour les secondes qui ne vérifient pas systématiquement la condition d’Ehrenfest [75] relative au second ordre : la chaleur spécifique peut avoir, pour certains systèmes, des divergences et des non discontinuités.

En 1937, Landau a proposé une autre classification des transitions de phases, particulièrement adaptée pour celles qu’on qualifiera de continues. Elles est basée sur le fait que ce type de transitions s’accompagne d’un changement de symétrie du système [76]. C’est le cas, par exemple, de la transition ferro-para. Landau a introduit la notion de *paramètre d’ordre*. C’est une grandeur qui est nulle dans la phase la plus symétrique (le plus souvent à haute température) et différente de zéro dans l’autre.

Remarquons que certaines transitions se font sans changement de symétrie et, en principe, il est impossible de définir un paramètre d’ordre au sens de Landau : c’est le cas de la transition liquide-vapeur, puisque le liquide et le gaz sont isotropes. On définit néanmoins pour ces systèmes un paramètre d’ordre qui s’annule à haute température (ici dans la phase gazeuse) : on prend généralement la différence  $\rho_l - \rho_g$ , différent de 0 le long de la courbe d’équilibre du diagramme de phases, sauf au point critique où il s’annule (voir figure 1.13).

Dans la classification de Landau, les transitions du premier ordre se traduisent par un saut de paramètre d'ordre (discontinuité) alors que les transitions d'ordre supérieur (continue) correspondent à des discontinuités des dérivées des fonctions thermodynamiques. Ces dernières sont parfois qualifiées de *phénomènes critiques*.

Dans un système pour lequel il existe une transition de phase, il y'a compétition, dans la fonction thermodynamique qui le caractérise, entre l'énergie interne qui a tendance à favoriser l'ordre et l'entropie qui favorise au contraire le désordre. La définition du paramètre d'ordre  $m$  se fait cas par cas. Cette grandeur peut être de nature différente :

- un scalaire (dimension 1), comme la transition liquide-vapeur.
- un vecteur (dimension 3), comme l'aimantation  $\vec{M}$  pour la transition ferro-para, différente de 0 sous la température de Curie et nulle au-dessus.
- un champ scalaire complexe (dimension 2) dans le cas des transitions fluide-superfluide ou conducteur-supraconducteur ; cette fonction complexe de la position  $\vec{r}$  traduit l'amplitude de probabilité de trouver en  $\vec{r}$  une particule dans un condensât de Bose-Einstein ou une paire de Cooper.

Le point critique est caractérisé par la divergence de certaines quantités physiques. C'est par exemple le cas de la chaleur spécifique ou de la susceptibilité magnétique dans le cas des systèmes ferromagnétiques. Il est important d'étudier la forme de ces divergences car se sont des caractéristiques essentielles du système. Ceci conduit à la notion d'*exposant critique* (voir tableau 1.4). Pour cela, on introduit une variable qui représente la déviation relative de la température par rapport à la température critique :

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (1.11)$$

L'intérêt de définir  $t$  de cette manière est de permettre de rendre équivalents les points critiques de systèmes différents. En effet, tous les systèmes ont la même température critique réduite,  $t = 0$ , alors que leurs  $T_c$  sont différentes [78]. L'exposant critique  $\lambda$  associé à toute quantité physique  $F(t)$ , chaleur spécifique, susceptibilité... est donné par :

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\log |F(t)|}{\log |t|} \quad (1.12)$$

Compte tenu de cette définition, il est d'usage d'écrire le comportement de  $F(t)$  au voisinage du point critique par :

$$F(t) \simeq |t|^\lambda \quad (1.13)$$

Cette expression signifie que  $F(t)$  varie comme  $|t|^\lambda$  lorsque  $t \rightarrow 0$ . Le tableau 1.4 illustre, à titre d'exemple, les principaux exposants critiques associés à la transition ferro-paramagnétique.

Pour résumer, au voisinage du point critique, certaines quantités macroscopiques suivent des lois de puissance avec des exposants, dits critiques, qui sont des nombres fractionnaires.

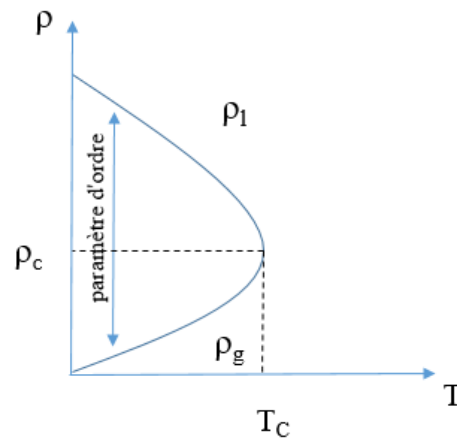


FIGURE 1.13 – Diagramme de phase[77].

TABLE 1.4 – Exposants critiques

Chaleur spécifique (pour $B = 0$ )	$C_B \sim  t ^\alpha$
Magnétisation (pour $B = 0$ )	$M \sim (-t)^{\beta^*}$
Susceptibilité isotherme ( $B = 0$ )	$\chi_T \sim  M ^\delta \operatorname{sgn} M$
Longueur de corrélation	$\xi \sim  t ^{-\nu}$
Fonction de corrélation à 2 corps (à $t = 0$ )	$G(\mathbf{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$

Ceux-ci ne sont pas quelconques. Ils permettent de définir des classes de phénomènes critiques appelées *classes d'universalité* regroupant des systèmes pouvant être de nature très différentes.

Les exposants critiques ne dépendent généralement que de propriétés très générales des systèmes et non du détail des interactions. Ainsi, pour des systèmes ayant des interactions à courte portée (liquides, matériaux ferromagnétiques) les exposants critiques ne dépendent que de la dimensionnalité spatiale  $d$  du système et de celle du paramètre d'ordre  $n$ . Ce sont donc d'excellentes quantités pour caractériser un système au voisinage du point critique et pour tester la validité des modèles. On dit qu'ils obéissent à des *lois d'universalité*. Le couple  $(d, n)$  détermine une classe d'universalité. Tous les systèmes appartenant à une même classe ont un comportement et des exposants critiques identiques. Par exemple,  $(d, n) = (3, 1)$  rassemble la transition liquide-gaz, la transition ferro uniaxe (modèle d'Ising à 3D) et les transitions ordre-désordre dans les alliages.

### Interactions magnétiques

Dans cette section, on considère différents types d'interactions magnétiques acquérant leur importance depuis l'interaction entre les moments magnétiques. L'énergie d'un matériau magnétique est en effet le résultat de plusieurs contributions : l'énergie d'échange  $E_{ex}$ , l'énergie d'anisotropie  $E_a$ , l'énergie dipolaire  $E_{dip}$ , l'énergie de Zeeman  $E_z$  associée à un champ magnétique externe appliqué. L'énergie totale  $E_{tot}$  qui en résulte dépend de plusieurs paramètres et varie avec la température, le champ appliqué, la taille et la forme. Globalement, elle peut s'écrire comme :

$$E_{tot} = E_{ex} + E_{dip} + E_a + E_z \quad (1.14)$$

On définit par suite l'apport de chacune de ces énergies.

**i- Énergie d'échange :** À l'état solide, le chevauchement des orbitales électroniques des atomes voisins conduit à la corrélation des électrons et entraîne l'interaction d'échange interatomique qui rend l'énergie totale du cristal dépendante de l'orientation relative des spins localisé sur les atomes voisins. Les interactions d'échange sont au cœur du phénomène d'ordre magnétique à longue portée. Ils correspondent à des interactions électrostatiques, se produisant du fait que les charges du même signe coûtent de l'énergie quand ils sont rapprochés mais économisent de l'énergie quand ils sont séparés : cette description résume l'origine de l'énergie d'échange du point de vue quantique. Ce terme est la plus grande contribution de l'interaction magnétique dans les solides et est donc responsable de l'existence d'un couplage parallèle (ferromagnétique), ou antiparallèle (antiferromagnétique). Cependant, différents types d'interaction peuvent être identifiées.

### — Échange d'interaction directe

L'échange direct résulte d'un chevauchement direct des fonctions d'ondes électroniques des atomes voisins et du principe d'exclusion de Pauli, qui exige différentes propriétés de symétrie depuis les parties de la fonction d'onde électronique spatiales et de spin. Dans un système à deux spins, l'énergie d'échange est définie comme la différence d'énergie entre les configurations de spin parallèle et antiparallèle. Pour un système à plusieurs électrons, l'énergie d'échange est donnée par la valeur d'espérance de l'Hamiltonien d'Heisenberg :

$$H_{ex} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.15)$$

où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange décrivant le couplage entre deux spins de moments magnétiques représentés par les opérateurs de spin  $\hat{S}_i$  et  $\hat{S}_j$  respectivement. Selon les distances interatomiques (c.à.d. superposition d'orbitales), les valeurs de  $J_{ij}$  peuvent avoir un signe positif ou négatif, résultant en la configuration parallèle ou antiparallèle de l'état fondamental des spins, respectivement. L'échange direct est une interaction à courte portée. Si la distance interatomique est trop grande (c.à.d. que la superposition des fonctions d'onde est trop petite), le couplage d'échange direct n'est pas assez fort pour surmonter les excitations thermiques, ce qui donne lieu au paramagnétisme (figure 1.14).

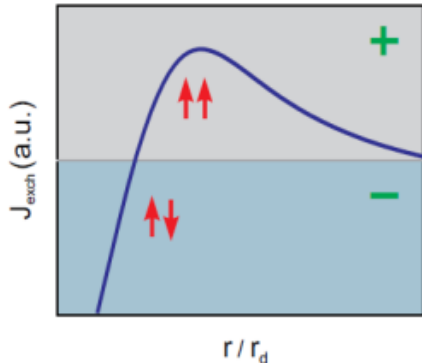


FIGURE 1.14 – Énergie d'échange directe en fonction de la distance interatomique  $r$  divisé par le rayon de l'orbitale  $r_d$  [79]. Une valeur négative de l'énergie d'échange résulte en un alignement antiferromagnétique des spins à l'état fondamental, tandis qu'une valeur positive indique un couplage ferromagnétique. Cette courbe est connue sous le nom de la courbe de Bethe-Slater.

### — Échange indirecte : superéchange

L'échange indirecte ou superéchange est très important dans les solides ioniques tel que les oxydes de métaux de transition et des fluorures. Il découle depuis un échange indirecte entre les ions magnétiques non voisins, induit par un ion non magnétique localisé entre les ions magnétiques.

L'exemple le plus notable est celui de MnO. L'interaction entre les atomes magnétiques Mn est médiée par l'oxygène diamagnétique à travers la superposition des orbitales  $3d$  métalliques et  $2p$  d'oxygène, et la délocalisation partielle des électrons impliqués (figure 1.15). Dans le cas d'une orientation parallèle de moments magnétiques localisés aux centres du métal, aucune délocalisation ne se produit, la chose qui favorise énergétiquement l'alignement antiferromagnétique.

Généralement, l'intensité du superéchange dépend de la magnitude des moments magnétiques des atomes du métal, de la superposition d'orbitales entre les éléments mé-

talliques et non métalliques, et des angles de liaison. Le couplage est encore plus important lorsque l'angle s'approche des  $180^\circ$ . Le superéchange peut conduire à des hautes températures d'ordonnement magnétique allant jusqu'aux alentours de  $900K$  pour les ferrites.

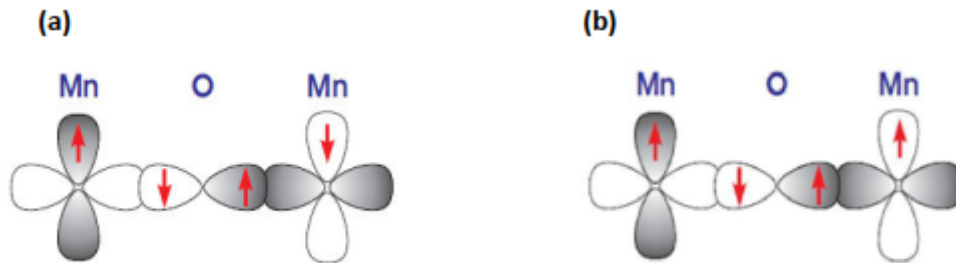


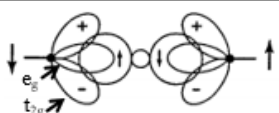
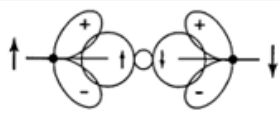
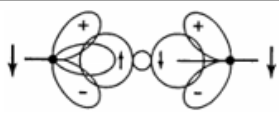
FIGURE 1.15 – Illustration schématique de l'interaction superéchange entre deux atomes  $Mn$  médiée par un atome d'oxygène : (a) antiferromagnétique, (b) ferromagnétique.

En effet, les électrons de type  $d$  renferment une riche structure orbitale avec plusieurs orientations possibles, diverses hybridation avec les orbitales  $2p$ , la possibilité de dégénérescence, etc. Tous ceux-là contribuent de façon primordiale dans la détermination des interactions d'échange qui fixent les propriétés magnétiques des oxydes de métaux de transition, à travers notamment du couplage spin-orbite. Les règles semi-empiriques de Goodenough-Kanamori-Anderson permettent de déterminer le type de couplage entre les deux ions  $Mn$  en fonction des configurations orbitales des électrons  $e_g$  localisés (voir figure 1.16). Dans le premier cas, où les électrons localisés sur les deux sites  $Mn$  voisins occupent deux orbitales  $e_g$  qui pointent l'une vers l'autre, le couplage suit les règles de Hund et présente un antiferromagnétisme fort. Lorsque les deux orbitales  $e_g$  sont vides et pointent l'une vers l'autre (cas 2), le couplage résultant est toujours antiferromagnétique mais faible. On peut imaginer ainsi que les électrons du cation ont une probabilité non nulle de se trouver sur l'orbitale vide  $e_g$ , et que cette probabilité est identique pour les deux cations, donc, on se retrouve au 1er cas, rien que pour un brève instant, expliquant ainsi la faible interaction. Enfin, si l'échange est dû au recouvrement entre une orbitale occupée et une orbitale vide  $e_g$ , l'interaction obtenue est ferromagnétique faible. Dans ce troisième cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre sous condition que les deux cations aient leurs spins en parallèles [80].

#### — Échange indirecte RKKY dans les métaux

Dans les métaux, l'interaction d'échange entre les atomes magnétique peut être induite par les électrons de conduction. Un spin de moment magnétique localisé polarise les électrons de conduction, et cette polarisation tourne les couples en des moments magnétiques voisins localisé à une distance  $r$ .

Cette interaction d'échange est ainsi indirecte car elle n'implique pas un couplage directe entre les moments magnétiques. Elle est connue sous l'interaction RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida) [81-83] ou bien l'échange itinérant. Le couplage prend la forme d'un échange d'interaction  $r$ -dépendant  $J_{RKKY}(r)$  donné par :

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super-échange
1		Couplage antiferromagnétique fort
2		Couplage antiferromagnétique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

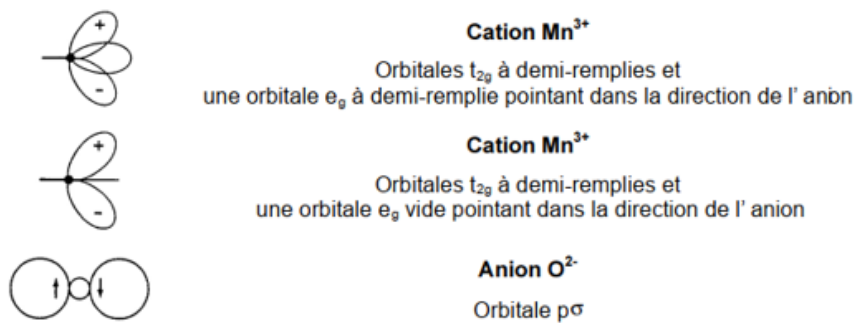


FIGURE 1.16 – Les règles semi-empiriques de Goodenough-kanamori-Anderson [80].

$$J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (1.16)$$

en considérant une surface sphérique de Fermi avec un rayon  $k_F$ . L'interaction est à longue portée et possède une dépendance oscillatoire de la distance entre les moments magnétiques. Ainsi, selon la séparation, elle peut être soit ferromagnétique soit antiferromagnétique. Le couplage est oscillatoire avec une longueur d'onde  $\frac{\pi}{k_F}$  à cause de l'acuité de la surface de Fermi (figure 1.17).

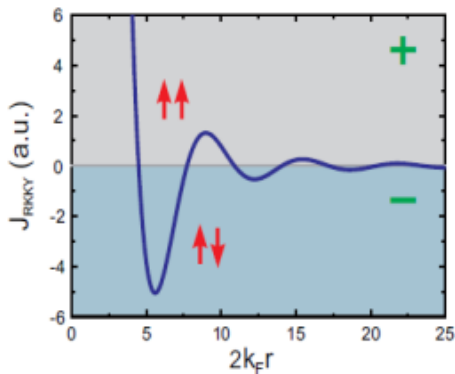


FIGURE 1.17 – Énergie d'échange RKKY en fonction de la distance interatomique  $r$  multiplié par le rayon de la sphère de Fermi  $k_F$ .

— **Double échange**

C'est une interaction indirecte entre les ions magnétiques de même nature chimique et

de différents états de valence. On peut l'expliquer par un transfert électronique entre les ions magnétiques via les orbitales d'un ion diamagnétique. Ce transfert s'effectue à spin constant, où tous les ions possèdent des spins parallèles. Comme exemple de cette interaction, considérons des composés contenant l'ion de Mn qui peut exister sous deux états de valence  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ .  $LaMnO_3$  a un ordonnancement antiferromagnétique, pourtant le système devient ferromagnétique suite au dopage par Sr. Cet alignement ferromagnétique est due au mécanisme du double échange, illustré dans la figure 1.18. L'électron  $e_g$  en  $Mn^{3+}$  ne peut sauter au site voisin seulement s'il existe une place vacante du même type de spin.

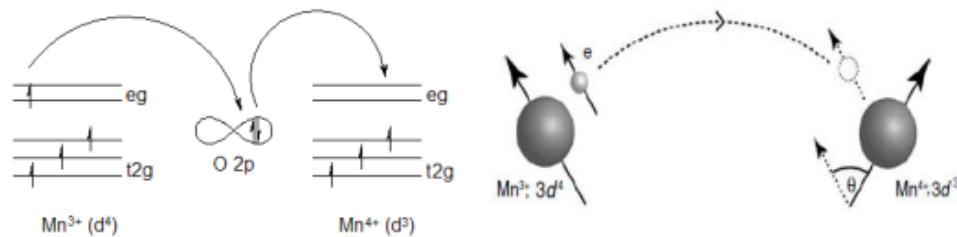


FIGURE 1.18 – Le mécanisme du double échange donne un couplage ferromagnétique entre les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  participant dans le transfert d'électrons. L'interaction d'échange monocentrique favorise les sauts si les ions voisins sont alignés ferromagnétiquement.

En plus, il existe une forte interaction entre les électrons  $e_g$  et les trois éléments présent au niveau  $t_{2g}$ . Par conséquent, énergétiquement parlant, il n'est pas préférable pour un électron  $e_g$  de sauter à un ion voisin où les spins  $t_{2g}$  seront antiparallèle à cet électron. Ainsi, le système tend à réduire l'énergie globale en permettant ce processus de sauts qui économise de l'énergie cinétique. Ainsi, le système s'aligne ferromagnétiquement pour économiser l'énergie. Le double échange, qui est essentiellement une interaction superéchange ferromagnétique se trouve dans les magnétites  $Fe_3O_4$  avec des mixtures égales d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les sites octaédriques, avec le même nombre d'ions  $Fe^{3+}$  dans les sites tétraédriques. Une interaction double échange aligne ferromagnétiquement les ions  $Fe_{2+}$  et  $Fe_{3+}$  dans le site octaédrique. L'interaction de type ferromagnétique entre ces ions sera exercé par hybridation avec l'orbital d'oxygène. Ce mécanisme d'échange prend place en deux étapes : un électron d'oxygène est transféré en l'état disponible du cation le moins rempli, ensuite l'électron cation extra va être transféré à l'oxygène pour rétablir sa charge [84].

**ii- Anisotropie magnétique :** La dépendance directionnelle des propriétés magnétiques est connue par l'anisotropie magnétique, qui est une propriété essentielle des aimants permanents. L'anisotropie magnétique affecte fortement la forme des cycles d'hystérésis et contrôle la coercitivité et la rémanence. Cette dépendance crée des orientations faciles et difficiles. Pour les orientations faciles, on peut aimanter facilement le matériau comparé aux directions difficiles où l'aimantation totale du système préfère s'étendre le long de l'axe facile.

L'origine de la différence d'énergie entre les axes faciles et difficiles provient depuis deux contributions : l'interaction spin-orbit responsable de l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de surface, la magnétostriction et l'interaction dipolaire à longue portée qui contribue à la forme de l'anisotropie. Généralement, les énergies magnétocristallines et magnéto-

tiques représentent la source principale de l'anisotropie dans les matériaux massifs, tandis que pour les particules fines, tel que les films minces et les nanostructures, d'autres types d'anisotropies tel ceux de formes et surfaces sont importantes [85].

**iii- L'énergie Zeeman :** Cette énergie reflète l'interaction entre les moments et le champ magnétique externe. Cette interaction tend à aligner ces moments selon la direction du champ [86]. Pour un matériau d'une aimantation  $\vec{M}$ , l'énergie de Zeeman est donnée par :

$$E_{zeeman} = -\vec{M} \cdot \vec{H} \quad (1.17)$$

**iv- Interaction dipolaire :** Considérons deux moments magnétiques  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$  séparés par une distance  $r_{ij}$  comme illustré dans la figure 1.19, leur énergie dipolaire s'exprime comme suit :

$$E_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})) \quad (1.18)$$

Une telle paire d'énergie est minimisée lorsque les deux moments  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$  s'alignent parallèles entre eux suivant la direction  $\vec{r}_{ij}$ . Toutefois, pour un ensemble de dipôles magnétiques, l'interaction dipolaire induit une frustration du système car il est impossible de satisfaire toutes les paires d'énergies. Notons que les interactions dipolaires sont faibles entre deux moments magnétiques de quelques  $\mu_B$  comparé à l'énergie d'échange et peuvent ainsi être négligées. Par contre, elles deviennent plus importantes entre les nanoparticules ferromagnétiques ayant des moments magnétiques de l'ordre de  $10^3$  jusqu'à  $10^5 \mu_B$  [87].

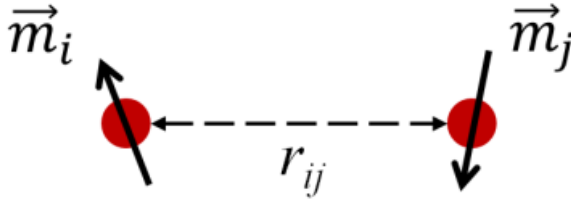


FIGURE 1.19 – Représentation schématique de l'interaction dipolaire entre deux dipôles magnétiques  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$  séparés par une distance  $r_{ij}$ .

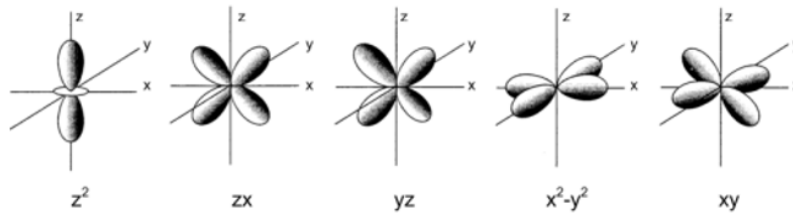
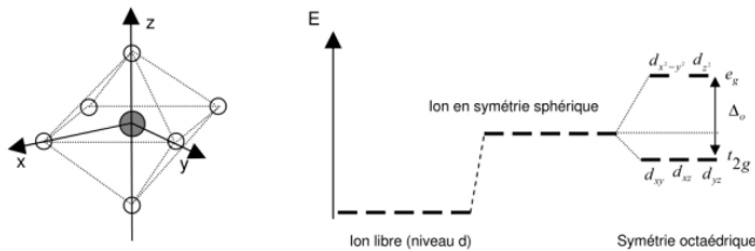
## Théorie du champ cristallin

Les corrélations interélectroniques donnant lieu à la loi de Hund dans le cadre d'un modèle d'ions libres sont perturbées par le champ électrostatique octaédrique dû aux ions d'oxygène. L'action de ce champ cristallin est de séparer les niveaux d'énergie des cinq orbitales  $d$  (dégénérées dans le cas de l'ion libre) en deux groupes (figures 1.20 et 1.21) [88] :

- 3 orbitales  $t_{2g}$  :  $d_{xy}, d_{yz}$  et  $d_{xz}$ .
- 2 orbitales  $e_g$  :  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ .

Les orbitales  $t_{2g}$  ont manifestement une énergie plus basse car elles sont moins sensibles à la répulsion électrostatique des orbitales des ions  $O^{2-}$  vers lesquelles pointent les orbitales  $e_g$ .

Selon le degré d'oxydation du cation occupant le site A (II, III ou IV), le manganèse aura un degré d'oxydation (IV), (III) ou (II), respectivement. L'ion du manganèse  $Mn^{3+}$  possède une configuration électronique  $3d^4$ , alors que la configuration de l'ion  $Mn^{4+}$  est  $3d^3$ . En raison d'un fort couplage magnétique de Hund ( $J_H$ ) entre les moments de spin portés par les électrons de chaque orbitale ( $J_H \approx 2 \sim 3eV$ ), les ions de manganèse sont dans une configuration de haut spin (figure 1.22(a)).

FIGURE 1.20 – Représentation schématique de l'orbitale  $d$ .FIGURE 1.21 – Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergies des orbitales  $d$  menant à une levée de dégénérescence et à l'apparition des niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$ .

Inséré dans un complexe octaédrique, l'ion Mn subit le champ électrostatique de son environnement d'oxygène local (champ cristallin), de symétrie octaédrique (on s'arrête dans l'évaluation du champ cristallin aux premiers proches voisins). Cette symétrie du champ cristallin lève la dégénérescence de l'orbitale  $d^3$  (figure 1.22(b)) : les niveaux électroniques de l'ion libre sont éclatés en un sous niveau  $t_{2g}$  triplement dégénéré (orbitales  $d_{xy}, d_{yz}$  et  $d_{zx}$ ) et un sous niveau  $e_g$  doublement dégénéré (orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ). D'autres part, les orbitales atomiques sont fortement hybridées avec les niveaux  $2p$  des oxygènes. On doit alors considérer qu'elles forment des bandes liantes et anti-liantes de caractère  $e_g$  et  $t_{2g}$  séparées par un gap d'énergie légèrement inférieur à la répulsion de Hund  $J_H$ . On peut alors considérer que le Mn est dans une configuration de haut spin. Les bandes  $e_g$  et  $t_{2g}$  doivent alors être considérées comme des bandes complètement polarisées en spin. La bande  $t_{2g}$  est pleine pour les deux types d'ions Mn. Elle constitue la bande de valence des composés  $D^{2+}MnO_3$  ne contenant formellement que des ions  $Mn^{4+}$ , ces derniers étant des isolants (figure 1.22(c)). Les composés du type  $R^{3+}MnO_3$  constitués formellement d'ions  $Mn^{3+}$  ont par contre une bande de valence (la bande  $e_g$  cette fois-ci) à demi-remplie [89].

## 1.2.2 Magnétisme des pérovskites

### Magnétisme localisé vs. itinérant

Dans les systèmes fortement corrélés, à basse fréquence, le processus qui domine est le mouvement d'un site à l'autre. Cette motion est le résultat d'échange entre les interactions répulsives électron-électron (effet localisant) et l'hybridation des fonctions d'ondes (effet délocalisant). Cet échange est l'essence des fortes corrélations. L'ultime origine du magnétisme dans les solides provient du moment magnétique de leurs atomes individuelles (qui découle depuis le spin et les moments angulaires des électrons). Néanmoins, la question principale

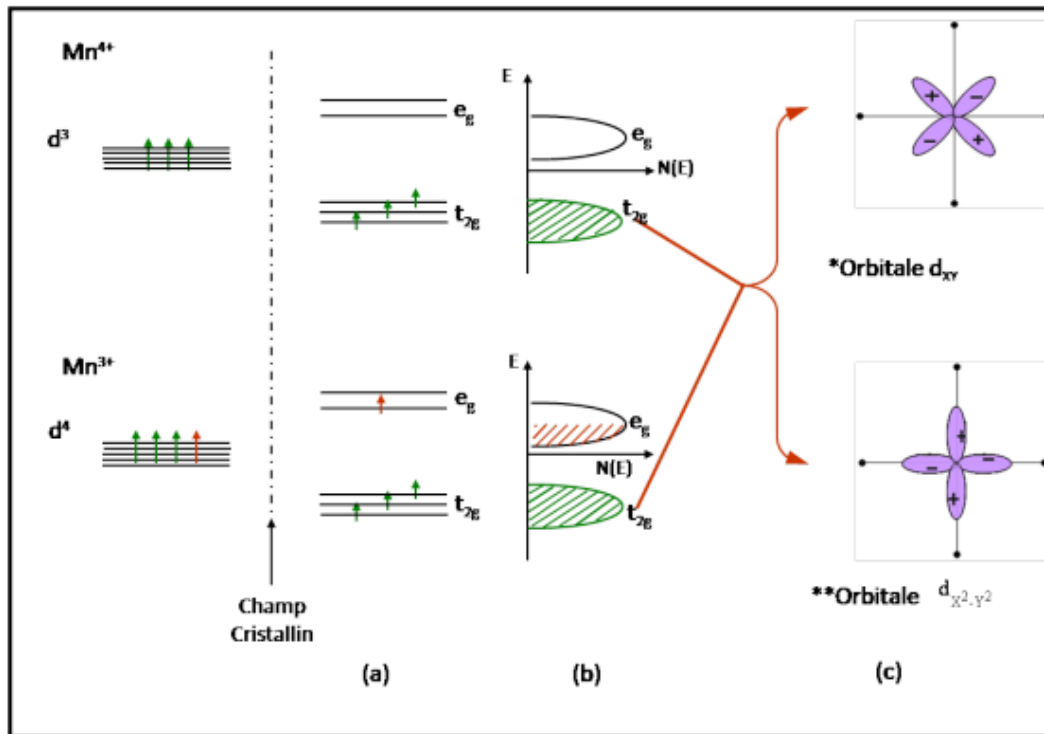


FIGURE 1.22 – (a) Eclatement du niveau  $d$  par le champ cristallin octaédrique des ions  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$  en un niveau de plus haute énergie  $e_g$ ; (b) Représentation des densités d'état des deux ions. L'ion  $Mn^{3+}$  représente une bande  $e_g$  à demi-remplie; (c) Diagramme des fonctions d'ondes : \* orbitale  $d_{xy}$ , \*\* orbitale  $d_{x^2-y^2}$ .

est de quel manière ce magnétisme *microscopique* engendre un magnétisme *macroscopique* des solides qui apparaît dans certains matériaux au dessus d'une température de transition (Température de Curie). Il existe deux flux essentiels et opposés : les modèles localisés et itinérants. Le premier modèle démarre avec des états électroniques localisés en espace réel, tandis que le second commence avec ces états localisés en espace réciproque [90](figure 1.23).

La théorie du magnétisme a été fondé sur le concept des moments locaux découlant des couches ioniques partiellement remplies d'électrons. Le ferromagnétisme, et plus tard l'antiferromagnétisme ont été compris en termes de moments magnétiques localisés en espaces réel ainsi que les fluctuations. Le comportement collectif des moments locaux a été prédit avec précision en approximant l'interaction d'échange intra-atomique  $\mathbf{J}$  avec un champ moyen moléculaire proportionnel à la moyenne de l'aimantation  $\mathbf{M}$  (figure 1.23(a)). Les systèmes magnétiques bien décrits par la vision du moment local affirment la validité de cette théorie.

L'idée des moments localisés est la plus intuitive. Elle a été introduite par Weiss, qui a soutenu que les moments magnétiques individuels interagissent entre eux et ainsi peuvent s'aligner. Il a représenté ceci par un champ moyen moléculaire. Heisenberg a attribué ce champ à l'interaction d'échange de la mécanique quantique entre les atomes voisins. Lorsque  $s_i$  est l'opérateur atomique de spin en un site donné, le modèle d'Heisenberg pour ce magnétisme est de la forme suivante :

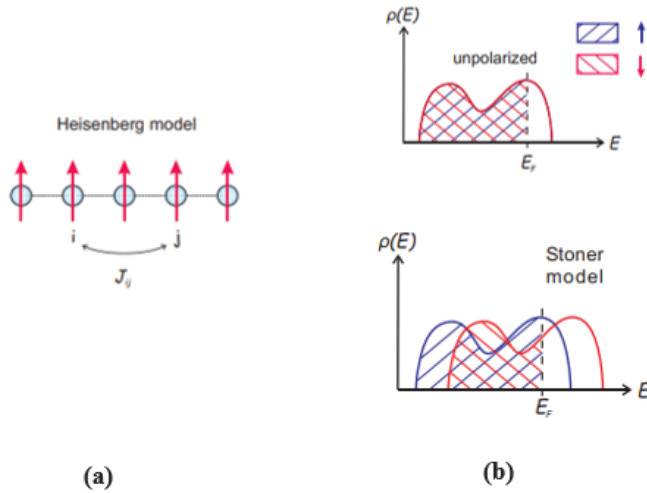


FIGURE 1.23 –  
 (a) Moments localisés : Modèle d’Heisenberg ; (b) Magnétisme itinérant : Modèle de Stoner [90]

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (1.19)$$

où  $J_{ij}$  est la constante d’interaction d’échange interatomique. Au sein de ce modèle, la loi de Curie-Weiss (i.e.  $\chi^{-1} \propto T - T_C$ , où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique) est naturellement expliqué. Par ailleurs, les matériaux ayant des moments localisés sont censés avoir une aimantation à saturation,  $\mu_s$ , qui est un entier multiple du magneton de Bohr,  $\mu_B$  figure 1.24(a).

Le concept du champ moyen moléculaire a été introduit pour la première fois par Weiss dans le cadre du modèle d’Heisenberg, produisant la loi de Curie-Weiss qui décrit la dépendance en température de la susceptibilité magnétique  $\chi$  à haute température (dans l’état paramagnétique) :

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_w} \quad (1.20)$$

Dans cette équation, la température de Weiss  $\theta_w$  est proportionnelle à  $\mathbf{I}$  et représente la force des interactions du champ moléculaire. De plus, en valeur absolue, elle est généralement très proche à la température d’ordonnement magnétique  $T_C$  ou  $T_N$ . La constante de Curie est propre au moment local de la configuration de la couche électronique partiellement remplie à travers le moment effectif

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (1.21)$$

avec  $g_J$  est le facteur  $g$  de Landé et  $J$  est moment angulaire totale de l’état fondamental de la règle de Hund. Le modèle de Weiss du champ moléculaire ne tient pas en compte des fluctuations de spin à basse température et n’inclut pas les corrélations à courte portée entre spins.

En revanche, le magnétisme dans les métaux s’explique souvent depuis le cadre itinérant. L’une des raisons d’invoquer un mécanisme différent consiste en la magnétisation de saturation  $\mu_s$  qui n’est plus un entier multiple de  $\mu_B$  (figures 1.23(b) et 1.24(b)).

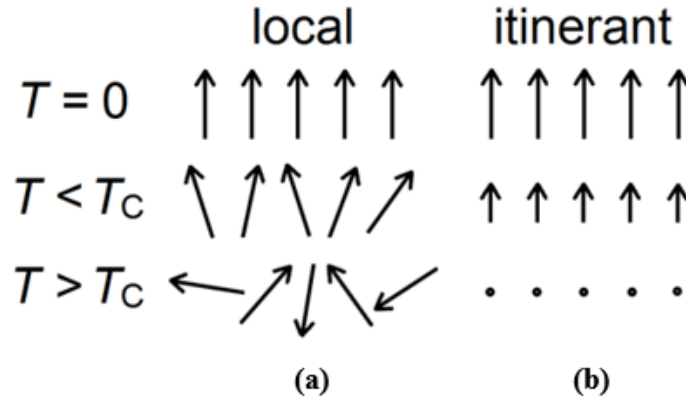


FIGURE 1.24 – Schématisation des deux types d'interactions magnétiques dans les ferromagnétiques.  $T_C$  est la température de Curie au-dessous de laquelle se forme l'ordre ferromagnétique [91].

Alors qu'en magnétisme localisé les niveaux électroniques sont parfaitement bien définis, le magnétisme itinérant est un magnétisme de bande pour lequel les niveaux sont fortement élargis. La figure 1.25(a) représente un métal comme constitué de deux bandes de spin "up" et "down". La densité d'états  $\rho(E)$  est représentée par les abscisses et la largeur de bande vaut  $E_F = k_B T_F$ , où  $T_F$  est la température de Fermi du système électronique. Comme indiqué sur la figure 1.25(b), l'application d'un champ  $\mathbf{H}$  revient à peupler la bande de spin parallèles au champ au détriment de la bande de spin anti-parallèles. Pour des champs faibles  $\mu_B \mathbf{H} \ll E_F$  et des basses températures  $T \ll T_F$ , le système est dans son régime liquide de Fermi et est caractérisé par la susceptibilité paramagnétique de Pauli :

$$\chi_P = \frac{3N\mu_{eff}^2}{2k_B T_F} \quad (1.22)$$

où  $N$  est le nombre d'électrons de conduction et  $\mu_{eff}$  est le moment porté par un électron. Dans ce régime, la chaleur spécifique est linéaire en température et vaut :

$$C(T) = \frac{N\pi^2 k_B}{2T_F} T \quad (1.23)$$

Quant à la résistivité électrique, elle suit une loi quadratique de la température selon :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \quad \text{avec} \quad A \propto \frac{1}{T_F^2} \quad (1.24)$$

du moins lorsque les effets dominants ne varient pas avec le vecteur d'onde. Dans un système liquide de Fermi, on définit les rapports de Wilson  $R_W$  et Kadowaki-Woods  $R_{KW}$  par :

$$R_W = \frac{\chi_P / \mu_{eff}^2}{C / (\pi^2 k_B^2 T)} \quad \text{et} \quad R_{KW} = \frac{A}{(C/T)^2} \quad (1.25)$$

et on s'attend à ce que l'universalité du comportement liquide de Fermi se manifeste par une valeur unique de ces ratios pour des systèmes où les interactions sont faibles.

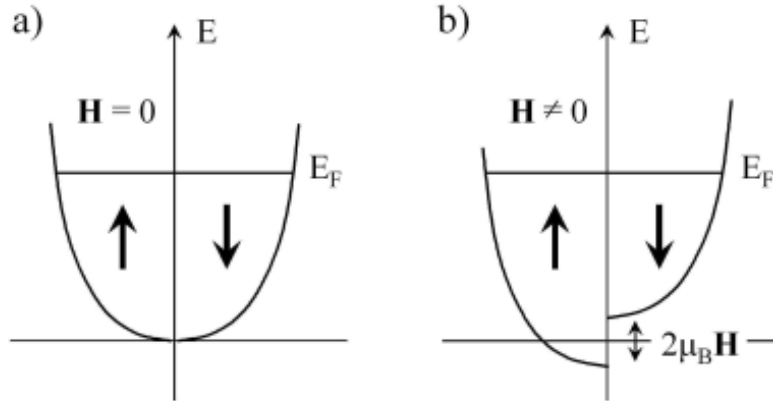


FIGURE 1.25 – Effet d'un champ magnétique  $\mathbf{H} \ll E_F/\mu_B$  à une température  $T \ll T_F$  sur un système électronique de type Pauli [92].

Stoner a déjà traité le problème de la dissymétrie entre les spins up et down d'une manière simple. Deux électrons sur la même orbitale ont forcément des spins opposés d'après le principe de Pauli. Ils se repoussent donc plus que les électrons de même spins. Cela revient à introduire une interaction du type  $Un_\uparrow n_\downarrow$ . Du fait de cette interaction, une séparation (splitting) spontanée des bandes up et down peut se produire afin de minimiser l'énergie de Coulomb. Ceci se produit si le critère de Stoner est satisfait :  $U \cdot N(E_F) > 1$  où  $N(E_F)$  est la densité d'état au niveau de Fermi. On a alors un état ferromagnétique de bande avec une conséquence remarquable une valeur de moment magnétique qui n'est ni un nombre entier ni demi entier de  $\mu_B$  [93].

En considérant la répulsion coulombienne  $U(r) = I\delta(r)$  entre deux électrons de conduction, où  $r$  est la distance entre les deux électrons et  $\delta$  est une fonction de Dirac, Stoner obtient que la susceptibilité du système s'écrit sous la forme :

$$\chi_S = \frac{\chi_P}{1 - I\chi_P} \quad (1.26)$$

où  $\chi_P$  est la susceptibilité de Pauli. Une instabilité magnétique est obtenue pour  $I\chi_P = 1$  où la susceptibilité de Stoner  $\chi_S$  diverge. Pour  $I\chi_P > 1$ , le système est dans un état fondamental ordonné ferromagnétiquement et la formule précédente n'est plus valable [92]. Pourtant, l'approche de Stoner ne prend pas en compte les détails de la forme de la surface de Fermi.

De toutes les démarches théoriques mises en oeuvre pour interpréter les fluctuations magnétiques [94], le modèle de Hubbard est le plus simple pour décrire des électrons en interaction sur un réseau [95]. Malgré sa formulation très simple, la résolution du modèle de Hubbard est complexe. En effet, le modèle n'admet des solutions exactes qu'en une dimension [96] et en dimension infinie [97, 98]. C'est Anderson en 1987 qui proposa l'emploi de celui-ci dans le domaine des supraconducteurs à hautes températures de transition. Il s'agit du modèle de magnétisme itinérant le plus commode pour traiter à la fois des effets de la structure de bandes et de la répulsion entre électrons. La probabilité de saut d'un électron d'un site  $i$  à un site  $j$ ,  $t_{ij}$  et la répulsion  $U$  entre électrons de spins opposés sont les éléments du modèle

de Hubbard :

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} t_{ij\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.27)$$

La limite  $t \gg U$  correspond au cas du ferromagnétisme des métaux. Pour  $U \gg t$  et pour une bande au plus à moitié remplie, on retrouve le Hamiltonien de Heisenberg avec  $-J = 4t^2/U$  [93].

Dans sa théorie des fluctuations de spin, Moriya fait une description des systèmes électroniques itinérants en considérant la susceptibilité dynamique  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  des vecteurs  $\mathbf{q}$  proches du vecteur d'onde de l'instabilité magnétique [90]. Il obtient qu'à l'instar de la susceptibilité statique d'un système localisé, la susceptibilité statique  $\chi(\mathbf{q})$  d'un système itinérant suit une loi de Curie-Weiss aux hautes températures (lorsque  $T$  est grand par rapport à la température d'ordre  $T_N$  ou  $T_C$ ). Alors qu'un système localisé est caractérisé par des niveaux électroniques et par un spectre d'excitations relativement bien définis, un système itinérant est caractérisé par des bandes électroniques et donc par des spectres d'excitations très amortis (c.à.d très élargis en énergie). Bien que ces deux types de systèmes aient des propriétés dynamiques très différentes, leurs propriétés statiques de hautes températures sont finalement assez similaires, des lois de Curie-Weiss de la susceptibilité statique étant obtenues dans les deux cas. Dans sa théorie, Moriya met clairement en évidence que les fortes fluctuations de spin des systèmes électroniques itinérant font i) que leurs moments à saturation, c.à.d les moments ordonnés pour  $T \rightarrow 0$ , sont plus faibles que les moments effectifs déduits des lois de Curie-Weiss de haute température, et ii) que leurs températures d'ordre sont plus faibles que celles attendues dans des cas parfaitement localisés. A l'opposé, on parle de système purement localisé lorsque les fluctuations de spin sont très faibles et que le moment à saturation est quasiment égal au moment effectif. C'est par exemple le cas des terres rares classiques, où coexistent un système d'électrons  $f$  très localisés et un système d'électrons de conduction très délocalisés. Ces deux systèmes n'interfèrent quasiment pas (seulement via l'échange RKKY entre les électrons  $f$  par l'intermédiaire des électrons de conduction) et le magnétisme provient alors du système localisé des électrons  $f$ .

### Demi-métallicité

Les demi-métaux se caractérisent par des électrons de conduction totalement polarisés en spin au niveau de Fermi ainsi qu'une température de transition ferromagnétique  $T_C$  au-dessus de la température ambiante. Les composés découverts jusqu'à présent comportent les alliages heusler, la rutilite  $CrO_2$ [99], le graphène[100], les pérovskites oxydes de manganèse dopé  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [101] et  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [102],  $Mn_xGa_{x-1}N$  et  $GaAs$  dopés par le Mn [103-105], les spinelles  $Fe_3O_4$  et  $FeCr_2S_4$ [106, 107], ainsi que plusieurs doubles pérovskites  $Sr_2FeMoO_6$ [108-111],  $La_2VTcO_6$  et  $La_2VCuO_6$ [112] sont prédits comme des demi-métaux qui possèdent cette combinaison de propriétés particulière avec une polarisation en spin de 100% pour les électrons de conduction. Ceci rend les demi-métaux des matériaux particulièrement appropriés pour des applications en technologies tel que la manipulation de mémoire des ordinateurs, l'enregistrement magnétique, mesure des sources d'électrons à spin unique et des capteurs magnétiques à haute efficacité [101, 106, 110, 111].

Afin de donner une illustration du mécanisme d'interaction dans ces systèmes, on prend comme exemple la double pérovskite  $Sr_2FeMoO_6$ (SFMO) qui est parmi les demi-métaux les plus étudiés, avec une température  $T_C \approx 420K$  [113]. Dans un demi-métal, selon Groot[114],

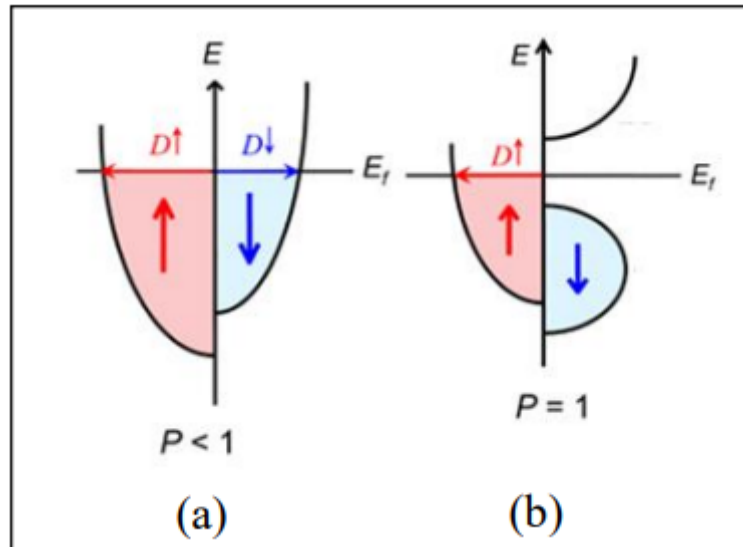


FIGURE 1.26 – Structure de bande d'un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) demi-métallique [115].

seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (up ou down) sont métalliques (densité d'état électronique non-nulle au niveau de Fermi), tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur ou même isolant (figure 1.26).

Le SFMO se constitue d'ions  $Fe^{3+}(3d^5)$  et  $Mo^{5+}(4d^1)$  qui alternent suivant la direction [111]. Pourtant, pour interpréter le mécanisme de conduction électrique, il faut prendre en compte que l'électron  $3d$  de l'ion  $Mo^{5+}$  peut se délocaliser, la chose qui engendre un mélange de deux configurations  $Mo^{5+}-Fe^{3+}$  et  $Mo^{6+}-Fe^{2+}$  comme illustré sur la figure 1.27. La nature ferrimagnétique du SFMO émane de l'interaction antiferromagnétique entre le spin  $\frac{5}{2}$  localisé sur le fer et le spin  $\frac{1}{2}$  délocalisé (figure 1.27). Un moment de  $4\mu_B$  est prévu où le nombre entier de magnétons de Bohr est une des caractéristiques d'un demi-métal.

Kobayashi et al. [113] ont prédit la demi-métallicité du SFMO par des calculs de structure de bande. Les résultats de la figure 1.28 montrent que la bande de spin up manifeste un gap au niveau de Fermi entre les électrons  $e_g$  du fer et les électrons  $t_{2g}$  du molybdène [113]. La densité d'état des électrons de spin down est continue au niveau de Fermi étant donnée qu'elle est constituée par les niveaux  $t_{2g}$  du fer et du molybdène ainsi que la bande  $2p$  de l'oxygène. Ces niveaux possèdent alors la même énergie et les électrons de spin down peuvent donc "passer" d'un site à l'autre, précédemment décrit comme la délocalisation de l'électron du molybdène qui assurera la conduction de ce composé.

Le mécanisme responsable de l'état antiferromagnétique entre le spins  $S = \frac{5}{2}$  localisé et  $S = \frac{1}{2}$  délocalisé n'est pas encore nettement identifié. En principe, deux mécanismes de couplages coexistent dans les oxydes : le double échange et le superéchange. Prenons en considération la configuration  $Fe^{3+}-Mo^{5+}$ . En cas du double échange, le hopping d'un électron  $t_{2g}$  entre le fer et le molybdène entraîne l'antiparallélisme du couplage entre ces atomes, comme représenté sur la figure 1.28. Lors du superéchange, les orbitales  $d$  du fer et du molybdène s'hybrident avec les orbitales  $p$  de l'oxygène. Afin de délocaliser le maximum d'électrons  $p$  d'oxygène, ceux du fer et celui du molybdène doivent être de spins opposés. On aboutit alors à la configuration minimale suite au gain d'énergie cinétique. Ces deux

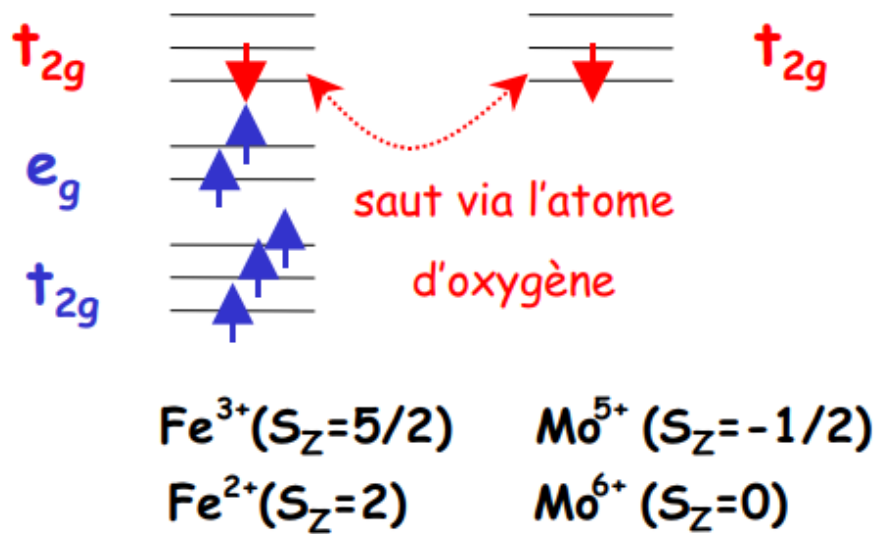


FIGURE 1.27 – Modèle ionique simple décrivant le magnétisme et la conduction dans la double pérovskite  $Sr_2FeMoO_6$  [116].

mécanismes favorisent ainsi le couplage antiferromagnétique entre l'électron du molybdène et ceux du fer[116].

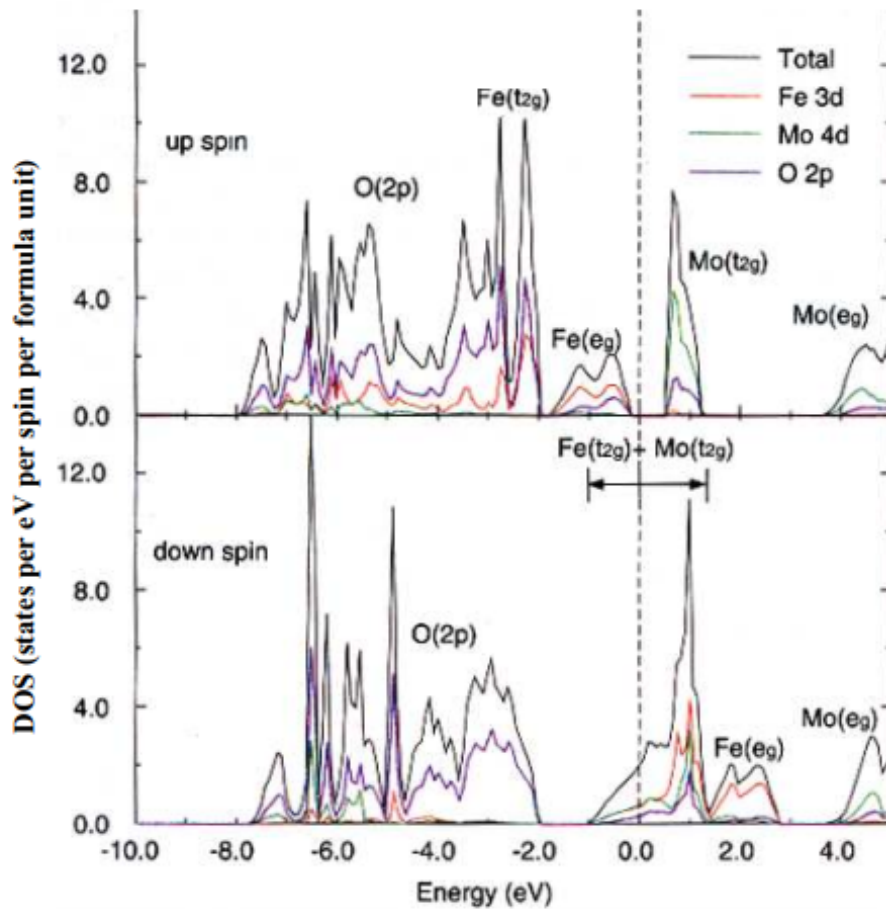
### Ferroélectricité

Un matériau ferroélectrique possède un moment électrique dipolaire permanent même en l'absence de champ électrique appliqué. Le centre de gravité des charges positives dans un ferroélectrique ne coïncide pas avec celui des charges négatives. L'existence d'un moment dipolaire permanent implique en particulier que le matériau ne possède pas de centre de symétrie. Ainsi la courbe de polarisation du matériau présente un cycle d'hystérésis. Ce comportement apparaît en dessous de la température de Curie (figure 1.29(a)). Au dessus de cette température, le matériau perd son caractère ferroélectrique et montre un comportement paraélectrique(figure 1.29(b)).

Certaines propriétés physiques de cristaux solides sont étroitement liées à leurs structures cristallines, ce qui est le cas pour les ferroélectriques. Il existe en effet 32 classes cristallines dont 21 sont non centrosymétriques, parmi lesquelles 20 sont piézoélectriques (matériaux où il est possible d'induire une polarisation sous l'effet d'une force mécanique et inversement). Or pour que le matériau soit piézoélectrique, sa structure doit être nécessairement non centrosymétrique.

Parmi ces classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques (matériaux pour lesquelles la polarisation spontanée au long d'un axe privilégié est sensible à la température). Enfin les matériaux ferroélectriques forment un sous groupe des matériaux pyroélectriques, dont la polarisation spontanée varie et peut même être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur (figure 1.30).

Cependant, on arrive toujours pas à élucider totalement l'origine du comportement ferro-

FIGURE 1.28 – Densité d'états du  $Sr_2FeMoO_6$  [113].

électrique. Comme il est le cas de  $BaTiO_3$  et  $SrTiO_3$ , même s'ils possèdent la même structure, ils sont chimiquement différents, la chose qui rendent leurs comportement ferroélectriques très différents. La grande sensibilité des matériaux ferroélectriques à la composition chimique, aux défauts, aux conditions électriques aux joints de grains et à la pression provient de la compétition entre les forces coulombiennes à longue distance (qui favorisent l'état ferroélectrique) et les forces répulsives à courte distance (qui favorisent la structure cubique non polaire). C'est le cas des deux pérovskites ferroélectriques  $BaTiO_3$  et  $PbTiO_3$  pour lesquelles on a démontré que l'hybridation entre les états électroniques  $3d$  du titane et  $2p$  de l'oxygène est fondamentale pour la ferroélectricité [119]. Cependant, leurs comportement ferroélectriques sont différents : en cas du  $PbTiO_3$ , les états du plomb et de l'oxygène s'hybrident créant ainsi une forte contrainte qui stabilise la phase quadratique (orthorhombique) alors qu'au cas du  $BaTiO_3$ , la liaison  $Ba - O$  est complètement ionique favorisant ainsi une structure tétragonale [118].

Le titane de Baryum est certainement l'oxyde ferroélectrique simple le plus étudié parmi les composés ferroélectriques. Ces propriétés diélectriques trouvent plusieurs applications techniques dans l'industrie technologique. Plus encore,  $BaTiO_3$  est stable chimiquement et mécaniquement possédant des propriétés ferroélectriques dans une large gamme de températures incluant la température ambiante [120]. Il est aussi relativement simple à élaborer et

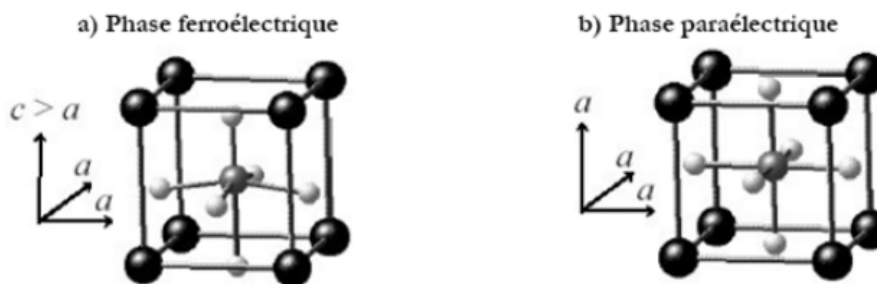


FIGURE 1.29 – Maille pérovskite : a) phase ferroélectrique, b) phase paraélectrique [117]

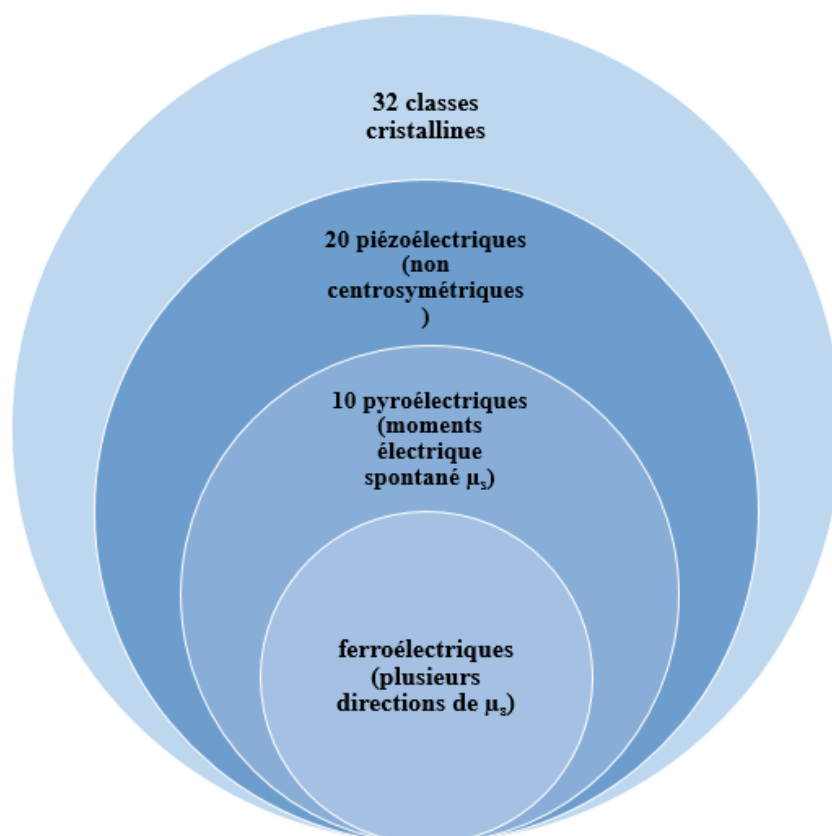
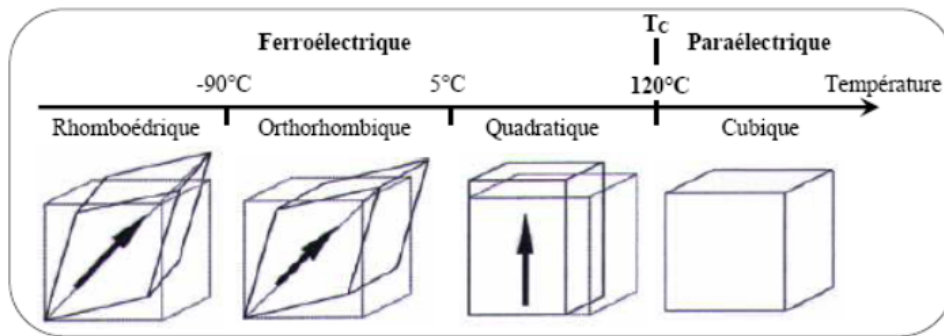


FIGURE 1.30 – Classification des ferroélectriques parmi les cristaux [118]

FIGURE 1.31 – Différentes phases de  $BaTiO_3$  [121]

s'emploie sous forme de monocristaux ou de céramiques.

Ce composé possède trois transitions de phases cristallographique : cubique-quadratique, quadratique-orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique (figure 1.31). La température de Curie marquant la transition entre la phase paraélectrique et ferroélectrique est d'environ  $135^\circ\text{C}$  pour les cristaux purs, mais elle dépend fortement de la qualité cristalline. En revanche, le point de Curie d'un polycristal du  $BaTiO_3$  est d'environ  $120^\circ\text{C}$  [121].

### Multiferroïcité

Un matériau multiferroïque est celui qui exhibe simultanément au moins deux ordres ferroïques fondamentaux : ferromagnétisme, ferroélectricité, ferroélasticité et ferroïdité. L'intérêt de cette multifonctionnalité provient du couplage entre ces ordres (figure 1.10 dans la section 1.1.3). En effet, la polarisation électrique spontanée et le magnétisme coexiste chez les pérovskites à base de fer. Ceci permet en principe de contrôler l'ordre magnétique du matériau auquel un champ électrique est appliqué ou bien une polarisation électrique auquel est appliqué un champ magnétique.

La polarisation ferroélectrique provient du déplacement des cations métalliques de transition qui forment une liaison covalente avec l'un des oxygènes établissant l'octaèdre de la maille pérovskite : l'un des deux électrons de valence de l'atome d'oxygène vient occuper virtuellement un niveau vide de la couche  $d$  de l'ion métal de transition. Il est ainsi nécessaire pour voir apparaître ce type de ferroélectricité que le matériau possède des ions dont la couche  $d$  soit vide, d'où la nomination  $d^0$ .

Il convient de noter que la rareté des pérovskites multiferroïques magnéto-électriques s'explique par la nécessité des ions métaux de transition ayant une couche  $d$  partiellement remplie pour pouvoir faire apparaître l'ordre magnétique. Ce paradoxe apparent entre une couche  $d$  partiellement pleine pour le magnétisme et une couche  $d$  vide pour l'apparition de la ferroélectricité par distorsion non-centrosymétrique est connu sous le nom  $d^0$  versus  $d^n$  [122].

Afin de lever cette incompatibilité intrinsèque et réussir à combiner des ordres magnétiques et ferroélectriques, certains matériaux renferment à la fois des ions  $d^0$  et  $d^n$  : un ion possédant un niveau  $d^0$  est stable au centre d'un octaèdre d'oxygène et coexiste dans la maille cristalline avec des ions  $d^n$ . Le décalage de l'ion  $d^0$  du centre de l'octaèdre pour former une liaison covalente induit une polarisation spontanée qui peut cohabiter avec un ordre magnétique porté par les ions  $d^n$  (figure 1.32).

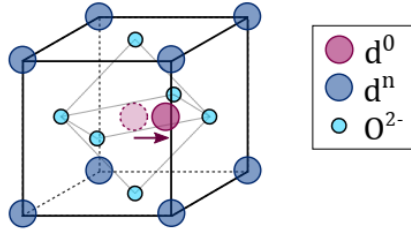


FIGURE 1.32 – Structure multiferroïque de type pérovskite  $ABO_3$  dans laquelle la polarisation ferroélectrique provient d'un décalage du cation  $d^0$  (en rouge) vers un oxygène avec lequel se crée une liaison covalente. Les ions magnétiques  $d^n$  sont représentés en bleu[56].

En reposant sur l'origine microscopique de la ferroélectricité, les matériaux multiferroïques peuvent se classer en deux classes [123] :

- Les multiferroïques de type I ; dans lesquels les ordres magnétiques et électriques sont essentiellement indépendants l'un de l'autre et s'instaurent à des températures différentes et généralement assez élevées (bien au dessus de la température ambiante pour  $BiFeO_3$ , par exemple). Le couplage magnéto-électrique est en général assez faible dans ce type de multiferroïques.
- Les multiferroïques de type II ; où la ferroélectricité apparaît à la même température (généralement assez basse) qu'un ordre magnétique. C'est la transition magnétique qui engendre l'ordre ferroélectrique.

La ferrite de Bismuth,  $BiFeO_3$ , est l'un des matériaux multiferroïques les plus étudiés au monde. En effet, c'est l'un des seuls matériaux à être multiferroïque à température ambiante, ce qui, malgré son couplage magnéto-électrique de faible intensité, en fait l'un des meilleurs candidats pour les applications dans l'électronique de spin ou dans les dispositifs de stockage des données. De nombreuses études s'intéressent aux films minces, beaucoup plus intégrables pour les dispositifs et qui présentent, de plus, des propriétés photovoltaïques [124].

A pression ambiante, le diagramme de phase de la ferrite de bismuth possède trois phases structurales différentes (figure 1.33). A très hautes températures, au dessus de  $1298K$  [125],  $BiFeO_3$  cristallise dans une structure cubique. Entre  $1298K$  et  $1143K$ ,  $BiFeO_3$  transite vers une phase structurale dont la symétrie présente différentes structures possibles : une structure orthorhombique[125, 126], une structure rhomboédrique[127] ou monoclinique[128]. En dessous de  $1143K$ , et ainsi à température ambiante, la ferrite de bismuth cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R3c$  [129].

En dessous de  $643K$ , un ordre magnétique local de courte portée fait apparition. Il s'agit d'un ordre antiferromagnétique de type-G des spins des ions  $Fe^{3+}$  : chaque ion  $Fe^{3+}$  est entouré par six premiers voisins dont les spins sont anti-parallèles au sien. Expérimentalement, des mesures sur poudre à température ambiante ont montré que l'aimantation varie linéairement en fonction du champ magnétique appliqué [130] ce qui est caractéristique d'un arrangement antiferromagnétique des moments des ions  $Fe^{3+}$  (figures 1.34 et 1.35).

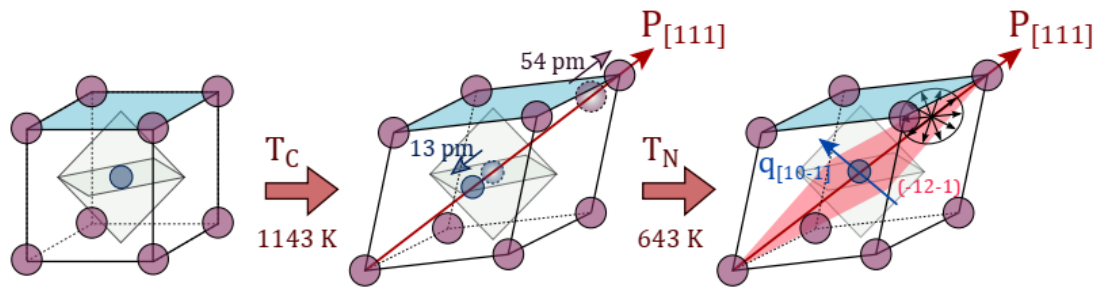


FIGURE 1.33 – Vue schématique de l’effet des transitions vers l’état ferroélectrique à  $T_C = 1143K$  et vers l’ordre magnétique à  $T_N = 643K$  sur la maille de  $BiFeO_3$  dans la représentation pseudo-cubique. Le plan bleu correspond au plan  $[001]$ . Le plan rose correspond au plan de la cycloïde de spin qui apparaît en dessous de  $T_N$ . Le vecteur de polarisation ferroélectrique,  $\mathbf{P}$ , qui apparaît en dessous de  $T_C$  selon la grande diagonale du pseudo-cube et le vecteur de propagation de la cycloïde des spins des  $Fe^{3+}$ ,  $\mathbf{q}$ , sont indiqués par les flèches rouge et bleue, respectivement. Les oxygènes ne sont pas représentés pour plus de lisibilité mais l’octaèdre qu’ils forment est montré en arrière plan en gris clair[56].

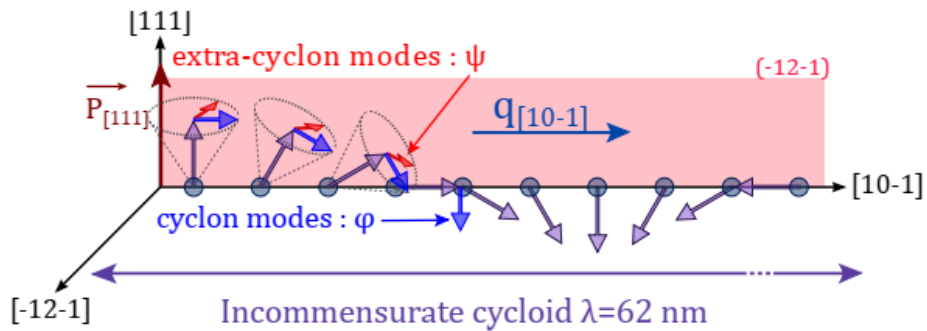


FIGURE 1.34 – Cycloïde antiferromagnétique dans  $BiFeO_3$ . [56].

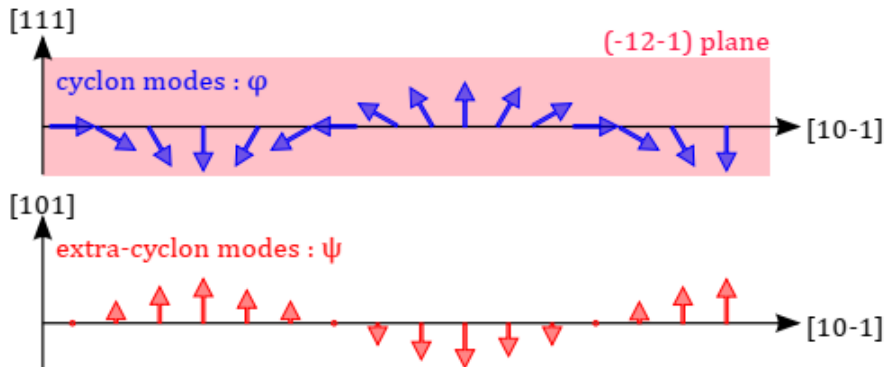


FIGURE 1.35 – Excitations des spins de la cycloïde antiferromagnétique dans  $BiFeO_3$ . [56].

## 1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les pérovskites, leurs types et leurs structures cristallines ainsi que leurs propriétés physiques à intérêt technologique. Ces propriétés ont été présentées ainsi que les applications dans lesquels ils prennent part. Ensuite on a abordé le côté magnétique en traitant les structures des domaines magnétiques, les paramètres d'ordre, les interactions magnétiques, la théorie du champ cristallin allant jusqu'au magnétisme localisé et itinérant afin de bien comprendre ce qui se passe au sein de ces structures pérovskites.

# Chapitre 2

## Méthodes numériques

Il existe plusieurs techniques et méthodes numériques de simulations tel que les méthodes *ab initio*, les simulations par dynamique moléculaire, les simulations Monte Carlo, etc...

Les méthodes *ab initio* s'intéressent, par la description électronique basée sur les méthodes de calculs de la mécanique quantique, à l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux. Elles donnent des résultats précis du système d'énergie, mais sont restreintes aux systèmes avec un nombre petits d'atomes (jusqu'à 1000 atomes) dû au temps de calcul énorme et à la capacité de stockage des données qui explose avec l'augmentation de la taille des systèmes.

La dynamique moléculaire est une simulation numérique des mouvements physiques des atomes et des molécules (systèmes à plusieurs corps) où la masse du corps doit être tenue en compte. On peut l'utiliser pour modéliser nos calculs magnétiques. De plus, pour gérer des milliers d'atomes, la consommation en temps est immense, d'où la non compatibilité des deux méthodes pour simuler nos systèmes pérovskites.

La méthode Monte Carlo est une approche statistique largement utilisé, impliquant des nombres aléatoires afin d'échantillonner l'espace de configuration. C'est une méthode de simulation stochastique dont son concept est basé sur le processus de chaîne de Markov. Ce processus est l'équivalent probabiliste à la mécanique classique. Il se caractérise par une absence de mémoire, c.à.d les propriétés statistiques du futur immédiat sont déterminé par le présent, indépendamment du passé. La propriété essentielle d'une chaîne de Markov réside en l'existence des distributions invariantes des états [131]. L'échantillonnage des configurations est réalisé suivant l'algorithme de Metropolis qui impose une condition qui rejette les états de hautes énergies en fonction de la densité de probabilité  $e^{-\beta H}$  avec  $\beta = \frac{1}{K_B T}$ ;  $K_B$  étant la constante de Boltzman et  $T$  la température [86].

Cette méthode est utilisé pour calculer les moyennes des paramètres physiques des configurations acceptés du système étudié selon certaines conditions thermodynamiques. L'avantage de cette méthode est son application à des systèmes larges. En plus, elle ne nécessite pas un état initial proche de la solution, la chose qui la rend la méthode la plus convenable pour notre étude.

## 2.1 Introduction

Ces dernières années, les outils de simulation numérique ont été développés considérablement en raison de l'augmentation de la capacité des super ordinateurs et l'amélioration des algorithmes. Les simulations numériques sont considérées comme un pont entre les études théoriques et expérimentales. Ils permettent d'étudier plusieurs phénomènes physiques où la solution analytique est généralement impossible. En plus, ces simulations numériques peuvent remplacer quelques mesures expérimentales difficiles ou bien assez cher et fournir ainsi les résultats souhaités. L'un des avantages les plus importants des simulations numériques c'est qu'ils traitent des systèmes entièrement isolés contrairement au systèmes réels où plusieurs effets physiques existent simultanément tel que les impuretés chimiques, l'environnement de synthèse... En outre, on peut étudier par les simulations numériques l'effet de varier un seul paramètre physique sur les propriétés d'un système donné, la chose qui est impossible expérimentalement.

La méthode Monte Carlo est une large classe d'algorithme de calcul basé sur des séquences de nombres aléatoires. Cette une méthode stochastique qu'on peut utiliser dans de différentes disciplines scientifiques comme la physique, la chimie, la biologie... La base de la méthode MC est la théorie des chaînes de Markov qui est un processus permettant de prédire le future d'un système en se basant seulement sur son état actuel. En physique, les simulations MC traitent les propriétés d'équilibre des systèmes à plusieurs particules en interaction. Pour étudier ces systèmes en interaction, on doit d'abord définir un espace de référence connu sous l'espace des phases qui représente, en cas d'un système de spins, l'ensemble des configurations de spins. Chaque configuration de spin possible est représentée par :

$$X = (\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_i, \dots, \vec{S}_{N-1}, \vec{S}_N) \quad (2.1)$$

où  $N$  est le nombre de spins dans le système. La probabilité de transition par unité de temps correspondant à la transition depuis la configuration  $X$  à la configuration  $X'$  est noté par  $W(X, X')$ . La propriété importante d'une chaîne de Markov est l'existence d'une distribution d'équilibre des états. Une condition suffisante pour avoir une distribution de probabilité stationnaire est :

$$W(X, X')P(X) = W(X', X)P(X') \quad (2.2)$$

qu'on nomme la condition de "la balance détaillé" [87]. Maintenant, l'approche est de séparer la transition en deux sous-étapes ; l'étape de proposition et celle de l'acceptation-rejection. La distribution de proposition  $g(X, X')$  est la probabilité conditionnelle pour proposer l'état  $X'$  compte tenu de l'état  $X$ , et la distribution d'acceptation  $A(X, X')$  est la probabilité conditionnelle pour accepter l'état proposé  $X'$ . Ainsi, la probabilité de transition  $W(X, X')$  peut être écrite comme suit :

$$W(X, X') = g(X, X')A(X, X') \quad (2.3)$$

avec :

$$g(X, X') = g(X', X)$$

## 2.2 Méthode Monte Carlo : Étude d'un ferro-aimant par le modèle d'Ising

### 2.2.1 Introduction et contexte

Dans le but d'introduire et comprendre la méthode Monte Carlo, on se sert de ces simulations pour évaluer les observables d'un ferro-aimant par le modèle d'Ising pour étudier ses propriétés à deux dimensions en fonction de l'aimantation et de l'énergie pour différentes températures.

Dans la plupart des matériaux ordinaires, les dipôles magnétiques associés aux atomes possèdent une orientation aléatoire. En effet, cette distribution non-spécifique résulte en l'absence d'un moment magnétique macroscopiques. Pourtant, dans certaines cas, comme le fer, un moment magnétique est produit à la suite d'un alignement privilégié des spins atomiques. Ce phénomène est basé sur deux principes fondamentales, à savoir la minimisation d'énergie et la maximisation d'entropie. Ces derniers principes sont en concurrence et sont assez importants pour modérer l'effet globale. La température est le médiateur entre ces éléments opposés et détermine qui sera plus dominant. L'importance relative de la minimisation d'énergie et la maximisation de l'entropie est gouverné pour les systèmes à l'équilibre par une probabilité spécifique :

$$P(\alpha) = \exp\left\{-\frac{E(\alpha)}{K_B T}\right\} \quad (2.4)$$

connue sous la distribution de Gibbs[132], où  $\alpha$  est une configuration particulière du système de spins et  $E(\alpha)$  est l'énergie de cette configuration.

### 2.2.2 Le modèle

L'agent clé dans la compréhension de cette théorie est le spin ainsi que son moment magnétique associé. Sachant que le spin est un phénomène en mécanique quantique, on peut facilement prévoir qu'une exposition complète et approfondie du problème exigerait les lois quantiques du spin et du moment angulaire. Ces facteurs s'avèrent non pertinents pour le magnétisme localisé. C'est pourquoi on introduit un modèle pour obtenir des résultats utiles. L'idée centrale d'un modèle est celle de simplifier la complexité du problème à un certain degré qui peut être traité mathématiquement tout en maintenant l'essentiel physique du système. Le modèle d'Ising (figure 2.1) est un modèle assez simplifié mais, il permet une bonne compréhension théorique du magnétisme local.

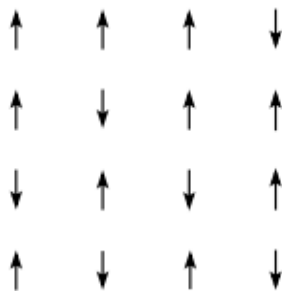


FIGURE 2.1 – Illustration d'un réseau 2D du modèle d'Ising. Les flèches up et down représentent les spin positifs et négatifs respectivement[133].

Le modèle d'Ising considère le problème en 2D et place les dipôles de spins aux points de réseau réguliers tout en limitant leurs axes de spins d'être soit up (+y) soit down (-y). La configuration du réseau est carré de dimension  $\mathbf{L}$  et de nombre total de spin égal à  $\mathbf{N} = \mathbf{L} \times \mathbf{L}$ . Dans sa plus simple forme, l'intervalle d'interaction entre dipôles est limité aux sites voisins (proches voisins). Ainsi, l'Hamiltonien pour un site de spin  $i$ , est de la forme :

$$H_i = -J \sum_{j_{nn}} s_i s_j \quad (2.5)$$

où la somme  $j_{nn}$  s'étend sur les proches voisins de  $i$ . La constante de couplage entre les proches voisins est représenté par  $J$  tandis que  $s_i$  et  $s_j$  sont les spins des proches voisins respectifs. La nature des interactions dans le modèle est contenues entièrement dans le signe de la constante du couplage d'interaction  $J$ . Si  $J$  est positif, cela signifierait que le matériau est de nature ferromagnétique (alignement parallèle), tandis qu'une valeur négatif impliquerait que le matériau est antiferromagnétique (favorise l'alignement antiparallèle). On prendra  $J = +1$  et les valeurs de spins seront  $+1$  pour spin up et  $-1$  pour spin down. Une simplification supplémentaire est réalisée où  $J/K_B$  est pris comme valeur unitaire.

Pour maximiser les interactions des spins aux bords du réseau on leurs permet d'interagir avec les spins géométriquement aux bords opposés du réseau. Ceci est référé comme les conditions aux bords périodiques c.à.d  $s(L + 1, y) = s(1, y)$  et  $s(x, L + 1) = s(x, 1)$  où la notation  $(x, y)$  désigne la position du spin  $s_i$  sur le réseau.

### 2.2.3 Approche numérique

A l'aide du modèle d'Ising, on procède à la réalisation des solutions des observables. Si l'énergie de chaque état possible du système est spécifié, alors la fonction de distribution de Gibbs, donne la probabilité pour un système d'être en tout état possible (à une température donnée) et ainsi les quantités macroscopiques intéressantes peuvent être calculées en effectuant une sommation de probabilité. Ceci peut être illustré en utilisant l'aimantation et l'énergie comme exemple. Pour tout état fixe,  $\alpha$ , l'aimantation est proportionnelle au nombre "excessif" de spins pointant up ou down ; Elle est donnée par :

$$M(\alpha) = N_{up}(\alpha) - N_{down}(\alpha) \quad (2.6)$$

La valeur espéré pour  $M$  est obtenue en moyennant sur toutes les configurations :

$$\langle M \rangle = \sum_{\alpha} M(\alpha) P(\alpha) \quad (2.7)$$

et la valeur prévue pour  $E$  est :

$$\langle E \rangle = \sum_{\alpha} E(\alpha) P(\alpha) \quad (2.8)$$

Ces calculs pose un problème radical d'un point de vue pratique. On considère les deux orientations de spin (up & down) et aussi les  $N$  spins la chose qui implique  $2^N$  états différentes. A mesure que  $N$  devient plus large, il est évident que le calcul des grandeurs physiques devient une lourde tâche si on procède ainsi.

Il semblerait une suggestion naturelle d'utiliser une simulation numérique pour réaliser ces calculs, pourtant après avoir examiné les équations ci-dessus des valeurs prévu de  $E$  et  $M$  de plus près, il est évident que l'usage de cette procédure gaspillera autant d'effort de calcul d'un résultat improbable que dans le cas d'un résultat probable. Donc, une meilleure alternative numérique sera d'utiliser une simulation pour générer les données depuis "les états représentatives". Ces derniers constituent les proportions appropriés des différents états[134-136]. C'est une forme d'échantillonnage biaisé qui se résume essentiellement à satisfaire la condition suivante :

**Fréquence générée (ordinateur)  $\equiv$  Probabilité actuelle (théorie)**

Examinant maintenant, de manière plus formelle, la façon d'accomplir cette objectif.

### 2.2.4 Échantillonnage et moyenne

La moyenne thermique d'une observable  $A(x)$  est définie dans l'ensemble canonique par :

$$\langle A(x) \rangle_T = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta H(x)} A(x) dx \quad (2.9)$$

où  $x$  est un vecteur dans l'espace des phases et  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . La fonction de partition,  $Z$ , est donnée par :

$$Z = \int e^{-\beta H(x)} dx \quad (2.10)$$

tandis que le facteur normalisé de Boltzman est :

$$P(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(x)} \quad (2.11)$$

Cette probabilité donne le poids statistique actuel avec lequel, à l'équilibre thermique, la configuration  $x$  a lieu. On voudrait considérer le cas discret des définitions formelles ci-dessus. En considérant une portion finie de l'espace des phases, cela produirait une moyenne de la forme :

$$\langle A(x) \rangle = \frac{\sum_{l=1}^M e^{-\beta H(x_l)} A(x_l)}{\sum_{l=1}^M e^{-\beta H(x_l)}} \quad (2.12)$$

Si on prend  $M \rightarrow \infty$  dans l'équation ci-dessus, cela se réduira à la définition formelle précédente de la moyenne thermique de l'observable  $A(x)$ . Le problème qui se pose lorsqu'on choisit un simple échantillon dans l'espace des phases, c'est qu'il n'est pas garanti que la distribution de probabilité atteint son maximum dans la région considérée. La figure 2.2 illustre ce problème.

Il serait logique d'essayer une technique d'échantillonnage plus rationnelle pour inclure les régions importantes de l'espace des phases. On veut un processus qui sélectionne des points,  $x_l$ , avec une probabilité associée,  $P(x_l)$  dans l'espace des phases. L'estimation de la moyenne thermique désormais pour un ensemble choisi,  $x_l$ , réduit la dernière équation à :

$$\langle A(x) \rangle = \frac{\sum_{l=1}^M e^{-\beta H(x_l)} A(x_l) / P(x_l)}{\sum_{l=1}^M e^{-\beta H(x_l)} / P(x_l)} \quad (2.13)$$

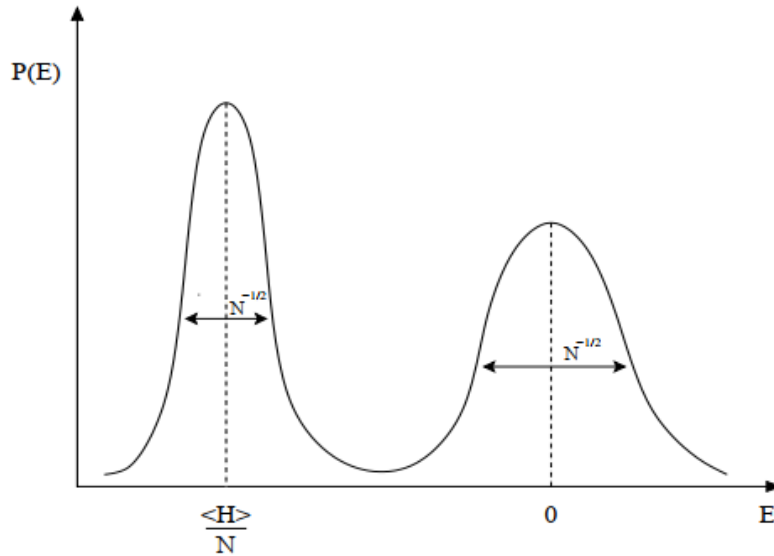


FIGURE 2.2 – Exemple d’un simple échantillonnage produisant une distribution gaussienne, centré autour du zéro, tandis que les données essentielles présentent leur maximum en dehors de la région d’échantillonnage[133].

Le choix le plus sensible pour  $P(x_l)$  est  $P(x_l) \propto e^{-\beta H(x_l)}$ . Cette structure produit une moyenne arithmétique simple de l’équation ci-dessus en éliminant les facteurs de Boltzman, d’où :

$$\langle A(x) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^M A(x_l) \quad (2.14)$$

À ce niveau, on essaye de réduire la distribution de probabilité à l’aide d’un ensemble de points finies depuis l’espace des phases,  $x_l$ . La question est comment générer cette distribution.

L’astuce imaginé par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 [137] consiste à générer une dynamique stochastique Markovienne stationnaire entre configurations successives, qui converge vers la distribution d’équilibre  $P_{eq}$ , s’appuyant ainsi sur les idées traditionnelles de l’époque. Considérons l’ensemble des configurations  $t$ , on introduit un temps  $t$  prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n’a pas de relation directe avec le temps réel du système. On note  $P(x, t)$  la probabilité du système d’être dans la configuration  $t$  au temps  $t$ .

Le terme dynamique stochastique signifie que le passage d’une configuration à une autre est le choix d’une procédure aléatoire, tandis que le terme Markovien d’états successifs signifie que la probabilité d’aller vers une configuration  $x_{l'}$  à l’instant  $t + 1$ , sachant que le système était dans la configuration  $x_l$  à l’instant  $t$  ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l’instant  $t$ ). Cette probabilité conditionnelle de transition est noté  $W(x_l \rightarrow x_{l'})$ . L’évolution temporelle de la distribution de probabilité du système est gouverné par l’équation maîtresse Markovienne :

$$P(x_{l'}, t + 1) = P(x_l, t) + \sum_{x'} [P(x_{l'}, t)W(x_{l'} \rightarrow x_l) - P(x_l, t)W(x_l \rightarrow x_{l'})] \quad (2.15)$$

Cette équation traduit le bilan suivant : à l'instant  $t + 1$ , la probabilité du système d'être dans l'état  $x_{l'}$  est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système se trouve dans n'importe quelle autre configuration qui puisse aller dans l'état  $x_l$  et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état  $x_l$  puisse aller dans n'importe quelle autre configuration.

Afin que le système converge vers l'équilibre, et à l'aide de l'équation maîtresse, on obtient l'ensemble des conditions suivantes :

$$\sum_{x'} W(x_{l'} \rightarrow x_l) P_{eq}(x_{l'}) = P_{eq}(x_l) \sum_{x'} W(x_l \rightarrow x_{l'}) (*) \quad (2.16)$$

Lorsque la probabilité de transition<sup>1</sup> est unique, la solution stationnaire<sup>2</sup>  $P_{eq}(x)$  de l'équation maîtresse vérifie :

$$P_{eq}(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} P(x, t)$$

Ainsi, comme solution, les probabilités de transitions satisfont l'équation du bilan détaillé :

$$P_{eq}(x_{l'}) W(x_{l'} \rightarrow x_l) = P_{eq}(x_l) W(x_l \rightarrow x_{l'}) \quad (2.17)$$

Cette relation du bilan détaillé (aussi connue sous micro-réversibilité) exprime le fait que, dans l'état stationnaire (ou état d'équilibre si le processus n'a pas engendré une brisure d'ergodicité), la probabilité pour que le système puisse aller d'un état d'équilibre  $x_l$  vers un état  $x_{l'}$  est la même que celle d'aller d'un état d'équilibre  $x_{l'}$  vers un état  $x_l$ .

Notons que cette condition n'est qu'une condition suffisante puisqu'il n'a pas été prouvé simultanément que la solution du système d'équation (\*) est unique et que l'équation du bilan détaillé est la meilleure solution. Par conséquent et pour des raisons pratiques, la quasi-totalité des algorithmes de Monte Carlo repose sur cette solution.

On prenant le rapport des probabilités de transition, il devient évident que le mouvement  $x_l \rightarrow x_{l'}$  et son mouvement inverse  $x_{l'} \rightarrow x_l$  ne dépendent que de la variation d'énergie  $\delta H = H(x_{l'}) - H(x_l)$ . D'où l'équation du bilan détaillé se réécrit aisément sous la forme :

$$\frac{W(x_l \rightarrow x_{l'})}{W(x_{l'} \rightarrow x_l)} = e^{-\beta \delta H} \quad (2.18)$$

Cela implique que les inconnues  $W(x_l \rightarrow x_{l'})$  que l'on cherche à déterminer ne dépendent pas de la fonction de partition  $Z$  si difficile à évaluer, mais uniquement du facteur de Boltzmann relié à l'énergie de chaque état qui peut être calculée. Pourtant, ceci ne permet pas de spécifier exclusivement  $W(x_l \rightarrow x_{l'})$ . Pour cela, on introduit :

$$\begin{cases} W(x_l \rightarrow x_{l'}) = e^{-\beta \delta H}, & \text{si } \delta H > 0 \\ 1, & \text{autrement} \end{cases} \quad (2.19)$$

On peut montrer qu'avec l'utilisation de la probabilité de transition  $W(x_l \rightarrow x_{l+1})$ , la distribution  $P(x_l)$  générée par le processus de Markov tend vers une distribution d'équilibre lorsque  $M \rightarrow \infty$ . Ainsi, la structure maintient et approxime la théorie avec un degré de

1. Les probabilités de transitions entre états microscopiques sont choisies ici indépendantes du temps.

2. En fait, on montre que tout cycle arbitraire constitué de  $N$  étapes  $\{x_0 \rightarrow x_1 \rightarrow \dots \rightarrow x_{N-1} \rightarrow x_0\}$  vérifiant  $W(x_0 \rightarrow x_1)W(x_1 \rightarrow x_2)\dots W(x_{N-1} \rightarrow x_0) = W(x_0 \rightarrow x_{N-1})\dots W(x_2 \rightarrow x_1)W(x_1 \rightarrow x_0)$  est une condition nécessaire et suffisante de l'existence d'une solution de l'équation du bilan détaillé.

précision croissant alors qu'on examine un plus grand nombre de configurations,  $x_l$ , dans l'espace des phases.

Dans la limite thermique, où  $P(x_l) = P_{eq}(x_l)$ , le système atteint son état stationnaire et par ailleurs, puisqu'on considère un système finie, il est logique de conclure qu'il est érgodique de manière à ce que la moyenne temporelle<sup>3</sup> :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{t_M} \int A(t) dt \quad (2.20)$$

se réduit à la moyenne arithmétique discutée précédemment si on considère le nombre des pas Monte Carlo (mcs) comme unité de temps. Le système étant érgodique la moyenne temporelle est équivalente à la moyenne de l'ensemble canonique. Cette condition est donc forcée sur le système si on considère les pas Monte Carlo (mcs) comme mesure temporelle :

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{t=1}^M A(x(t)) \quad (2.21)$$

Ainsi l'échantillonnage de Metropolis peut être interprété comme une moyenne de temps selon une trajectoire stochastique dans l'espace des phases, contrôlée par l'équation maîtresse Markovienne du système[133].

## 2.2.5 La méthode Monte Carlo

L'introduction de la méthode Monte Carlo comme une technique de détermination des observables (grandeur physique) du modèle d'Ising repose sur la réussite à réaliser une interprétation stochastique de l'échantillonnage. Les calculs MC sont définis par un processus aléatoire qui évolue dans le temps, à l'aide d'un procédé et des variables stochastiques. La méthode MC se prête naturellement à la simulation des systèmes où un processus stochastique survient. L'algorithme dont elle repose sur utilise le principe d'échantillonnage de Metropolis.

Du point de vue implémentation, l'enjeu du nombre aléatoire reste au coeur de ce processus et sa réussite dépend du fait que le nombre généré est vraiment aléatoire. Cette association avec la stochasticité est à l'origine du nom de la simulation puisque la location prestigieuse de Monte Carlo est synonyme de chance et hasard[138].

## 2.2.6 Calculs des observables

Les observables qui présentent un intérêt particulier sont :  $\langle E \rangle$ ,  $\langle E^2 \rangle$ ,  $\langle M \rangle$ ,  $\langle |M| \rangle$  et  $\langle M^2 \rangle$ . Elles sont calculées comme suit :

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} M(\alpha) \quad (2.22)$$

Similairement, on calcule  $\langle M \rangle$  et  $\langle M^2 \rangle$ . Pour calculer l'énergie, on utilise l'équation de l'Hamiltonien évoqué précédemment dans la section 2.2.2 de la page 41.

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_i H_i \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle -J \sum_i \sum_{j_{nn}} s_i s_j \right\rangle \quad (2.23)$$

---

3. un trait de comportement qui n'implique que les états d'équilibre et ceux ayant une probabilité de transition qui est soit invariante soit elle suit un cycle défini.

le facteur  $1/2$  est introduit pour tenir en compte les spins comptés deux fois. L'équation ci-dessus est appliquée de manière similaire pour déterminer  $\langle E^2 \rangle$ .

À la température de Curie, on s'attend à des fluctuations plus marquées de ces quantités. Le meilleur candidat pour illustrer cette fluctuation serait la variance  $(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ . Ceci nous amène à calculer la capacité thermique,  $C$ , et la susceptibilité,  $\chi$ .

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{(\Delta E)^2}{K_B T^2} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{K_B T^2} \quad (2.24)$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{(\Delta M)^2}{K_B T} = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{K_B T} \quad (2.25)$$

qui divergent à la température critique  $T_c$ .

La température de Curie ( $T_c$ ) peut être déterminée éventuellement avec une bonne précision à partir du cumulants de Binder [139] défini par :

$$U_L = 1 - \frac{\langle M^4 \rangle_L}{3 \langle M^2 \rangle_L^2} \quad (2.26)$$

On peut déduire qu'à partir de la loi d'échelle à laquelle obéit ce cumulants

$$U(T, L) = f(\epsilon L^{1/\nu}) \quad (2.27)$$

où  $\epsilon = \frac{T - T_c}{T}$ , que toutes les courbes, à la limite thermodynamique se rencontrent à  $T = T_c$ , ce qui permet la détermination de la température de Curie avec une très grande précision.

### 2.2.7 L'algorithme Metropolis

L'algorithme à implanter pour cette simulation est celui de Metropolis. Les étapes exécutées dans ce programme sont mieux résumées dans l'organigramme en figure 2.3, puisqu'il permet d'atteindre une meilleure sensation conceptuelle de l'objectif de cet algorithme.

- Le réseau est INITIALISÉ par une configuration de départ comme première étape. La configuration prend moins de temps de calcul pour atteindre une configuration équilibrée associée à une source de chaleur.
- Dans le PROCESSUS suivant, on se sert d'un générateur de nombre aléatoire pour choisir une position du réseau en générant un nombre uniforme entre 1 et  $N$ .
- Une DÉCISION est prise ensuite si la variation d'énergie du flip du spin sélectionné est inférieure à zéro, conformément au principe de minimisation d'énergie.
  - Si la variation d'énergie est inférieure à zéro alors un PROCESSUS est invoqué pour flipper le spin au site choisi et pour stocker les changements associés aux observables en question.
  - Si la variation est supérieure à zéro, alors une DÉCISION doit être prise pour établir si le spin va être flipper ou pas, sans considération de la haute énergie. On génère un nombre aléatoire entre 0 et 1 et on le pondère ensuite contre le facteur de probabilité de Boltzman. Si le nombre aléatoire est inférieure à la probabilité associée,  $e^{-\beta \delta H}$ , le spin est alors flippé (ceci permettra au spin d'être flipper en résultat d'une absorption d'énergie depuis la source thermique, en accord avec le principe de maximisation d'entropie). Sinon, le spin reste inchangé dans sa configuration initiale.

- Les étapes précédentes se répètent  $N$  fois et sont contrôlées à ce stade par une DÉCISION pour déterminer si la boucle est achevée. La répétition des étapes n'inclue pas l'initialisation qui n'est nécessaire qu'au début de l'algorithme.
- Une fois les  $N$  pas sont terminés, un PROCESSUS est utilisé pour intégrer tout changement progressif dans la configuration du réseau afin de produire une nouvelle configuration.
- Toutes les étapes sont, à leur tour, contenues à l'intérieur de la boucle des pas Monte Carlo. Une DÉCISION est utilisée pour voir si ces étapes sont terminées.
- Une fois la boucle des pas Monte Carlo complétée, le reste du programme est la somme de tous les réseaux générés à l'intérieur des boucles  $N$ . Un PROCESSUS est employé pour moyenner les changements accumulés des observables sur le nombre de spins et sur les nombres des pas MC.
- Finalement, ces statistiques peuvent être SORTIE dans un fichier ou un tracé.

Ce parcours à travers l'algorithme produit un ensemble d'observables pour des températures fixées. Puisqu'on s'intéresse à voir une transition de phase par rapport à la température, on doit contenir cette procédure à l'intérieur d'une boucle de température pour obtenir ces observables pour une gamme de température.

## 2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé la méthode de simulation Monte Carlo dont on a eu recours dans nos travaux. Nous avons réalisé un échantillonnage des configurations selon l'algorithme de Metropolis qui impose une condition qui rejette les états de hautes énergies en fonction de la densité de probabilité  $\exp\{-\beta H\}$ . Cette méthode a été utilisée pour calculer les moyennes des paramètres physiques des configurations acceptés du système étudié selon certaines conditions thermodynamiques. Elle a l'avantage d'être appliquée à des systèmes larges. En plus, elle ne nécessite pas un état initial proche de la solution, la chose qui l'a rendu la méthode la plus convenable pour notre étude.

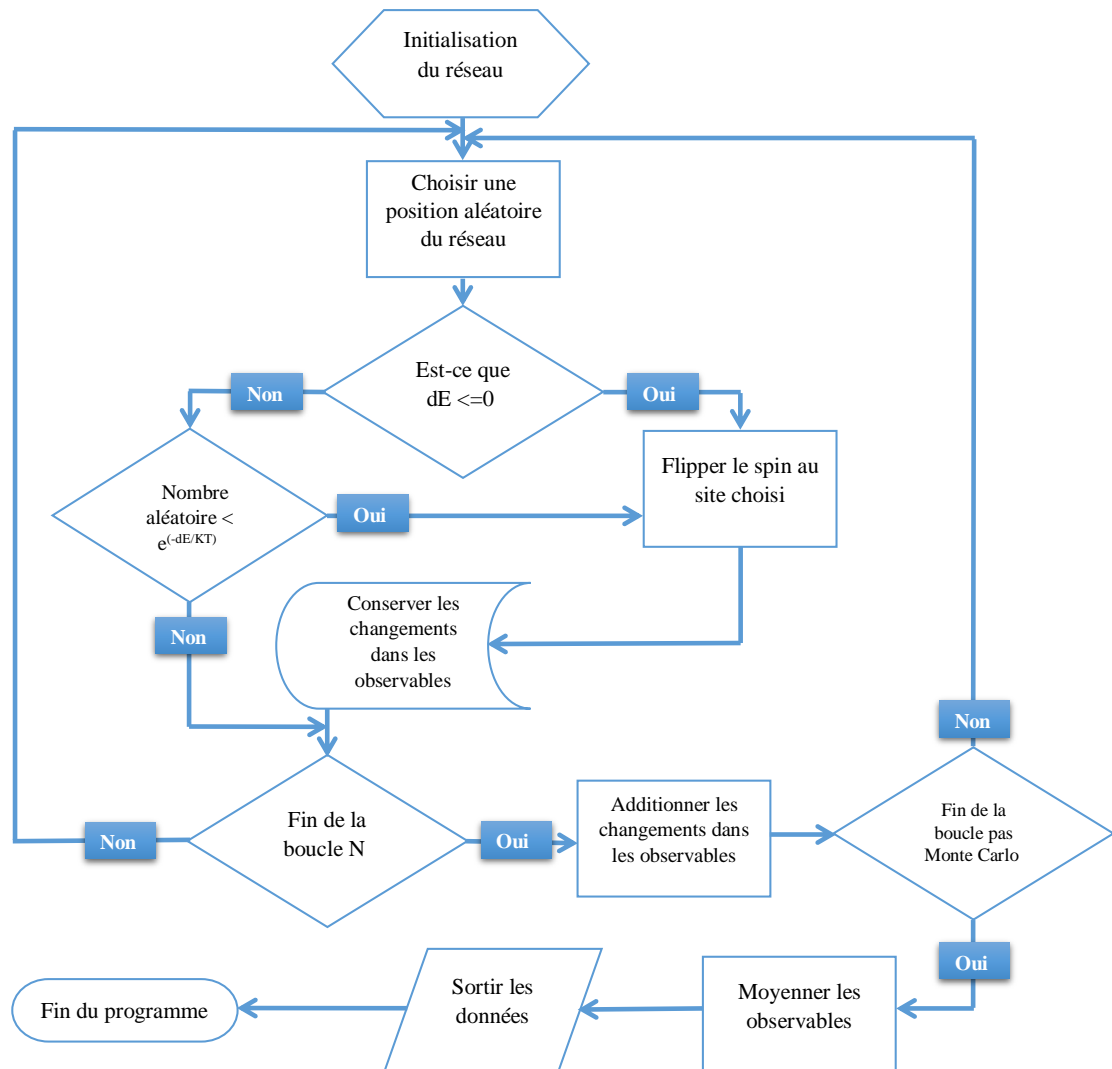


FIGURE 2.3 – Organigramme de Metropolis[133].

# Chapitre 3

## Étude des propriétés magnétiques de la simple pérovskite $YMnO_3$ et des pérovskites doubles $Sr_2YRuO_6$ et $Ba_2EuOsO_6$

### 3.1 Introduction au pérovskites étudiées

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés magnétiques de la simple pérovskite  $YMnO_3$ , et des doubles pérovskites  $Sr_2YRuO_6$  et  $Ba_2EuOsO_6$  par la simulation Monte Carlo. Plusieurs études expérimentales [140-142] ont été menées pour ces composés discutant les différentes propriétés structurales, électroniques et même magnétiques, mais nul n'a traité les caractéristiques magnétiques via la méthode Monte Carlo. Ainsi ces travaux ont intérêt à compléter ces études expérimentales et contribuer à diversifier encore plus la littérature.

#### 3.1.1 La manganite d'yttrium $YMnO_3$

La famille des manganites  $RMnO_3$ , l'une des classes majeurs des multiferroïques, a fait l'objet de plusieurs recherches depuis des décennies [143-147], en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, particulièrement ceux des cations  $Mn^{3+}$  dû aux interactions entre orbitales et degré de liberté des spins [33]. La manganite pérovskite de terre rare  $RMnO_3$  se divise structurellement en deux sous-systèmes. Le premier, ayant les terres rares  $R = La-Dy$ , adopte une structure orthorhombique distordue  $Pbnm$ , noté ( $o-RMnO_3$ ). Tandis que le deuxième sous-système, disposant des terres rares  $R = Sc, Y$  et  $Ho-Lu$ , s'organise selon une structure hexagonale  $P63cm$ , notée ( $h-RMnO_3$ ) [148]. Cette manganite  $RMnO_3$  peut avoir différentes structures d'ordonnement de spin en fonction des angles de liaison  $Mn-O-Mn$  [149, 150]. La famille  $RMnO_3$ , où  $R = La-Gd$ , possède des structures antiferromagnétiques de type-A avec un faible 'spin-canting' se produisant pour des faibles propriétés ferromagnétiques et sans ferroélectricité induite par des spins [33]. Pour les magnétites  $RMnO_3$  où  $R = Tb$  et  $Dy$ , ils ont des structures de spin cyclique, avec des propriétés ferroélectriques induites par des spins [151, 152]. Les structures antiferromagnétiques de type-E se forment en  $RMnO_3$  avec  $R = Ho-Lu$  et  $Y$ , où ces structures produisent aussi une large polarisation ferroélectrique induite par des spins depuis un mécanisme d'échange strict [153,

154].

Le composé  $YMnO_3$  peut adopter les deux structures : hexagonale et orthorhombique [155, 156]. Pourtant, la dernière phase ne s'obtient que sous haute pression [157, 158] ou par le biais des méthodes de synthèse spéciales, par exemple, des procédés chimiques doux ou des synthèses mécano-chimiques [159-161], la chimie douce à basse température [150, 162, 163], ou bien la croissance épitaxiale des films minces [164, 165].

La pérovskite orthorhombique  $YMnO_3$  présente une transition antiferromagnétique à  $T_N \simeq 40K$  tandis que la transition ferroélectrique prend place à environ  $30K$  [153, 166]. En revanche, la pérovskite hexagonale  $YMnO_3$  subit une transformation depuis un état paramagnétique (PM) à un état antiferromagnétique de type-A (AFM), où  $T_N \simeq 70K$  [167]. La transition de la phase paraélectrique à haute température de la structure  $P63/mmc$  à la phase ferroélectrique à basse température de la structure  $P63cm$  du composé  $YMnO_3$  se produit à  $1270K$  [140] résultant à un triplement de la maille élémentaire et à  $913K$  pour une anomalie ferroélectrique menant à un déplacement asymétrique des ions  $Y^{3+}$  [168]. Les ions  $Mn^{3+}$  se trouvent dans un état de spin élevé de  $s = 2$  [169]. La structure hexagonale consiste en des couches non connectées des bipyramides trigonales  $MnO_5$  liées par des ions d'oxygène in-plane ( $O_P$ ) avec les ions d'oxygène apical ( $O_T$ ) établissant ainsi des plans occupés séparés par des couches d'ions  $Y^{3+}$  ayant une coordination de huit [170]. L'émergence de la ferroélectricité du composé  $YMnO_3$  est suggérée depuis la distorsion des polyèdres  $MnO_5$ , reliées par le réseau triangulaire en couches et la coordination singulière de  $Y^{3+}$  [140].

Néanmoins, les manganites présentent un sérieux désagrément. À quelques rares exceptions - les manganites de lanthane-strontium et ceux du lanthane-baryum optimalement dopés- la majorité des manganites, ont des températures de transition électrique nettement inférieures à la température ambiante [33]. Ce fait limite sérieusement l'intérêt pratique de ces matériaux. Malgré leur importance fondamentale, en tant qu'objet d'étude modèle, cela reste assez important. Les ferrites, étant une autre classe de complexes, sont importants pour les application pratiques [171, 172]. En outre, une large polarisation spontanée et des propriétés multiferroïques à température ambiante ont été récemment découverts dans les hexaferrites de baryum substitués par des cations diamagnétiques. Ainsi, les caractéristiques magnétoélectriques des hexaferrites de type M -fabriqués par une technique de céramique modifiée- sont plus avancées que celle de l'orthoferrite multiferroïque bien connue  $BiFeO_3$  à température ambiante [173, 174].

### 3.1.2 La pérovskite double du ruthénate de strontium $Sr_2YRuO_6$

Le composé  $Sr_2YRuO_6$  appartient à la famille des doubles pérovskites de formule générale  $A_2B'B''O_6$ , où le site occupé par un large cation  $A = Ca, Sr, Ba$  est capable d'une coordination de 12 par l'oxygène, tandis que les sites  $B'$  et  $B''$  représentent les cations moins petits appropriés à la coordination octaédrique, généralement les lanthanides, le yttrium, ou les métaux de transition  $4d/5d$  [141, 175]. Le composé  $Sr_2YRuO_6$  est assez intéressant, avec un équilibre fragile entre les interactions ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM), engendrant une réponse magnétique complexe initialement décrite comme «anormale» [141]. Le composé  $Sr_2YRuO_6$  cristallise dans la structure ordonnée à double perovskite avec les ions  $Ru^{5+}$  décrits par un système magnétique FCC, qui s'aligne dans une structure AFM à basse température [176]. Des mesures de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique révèlent deux transitions de phase, à environ  $\simeq 30K$  et à  $\simeq 26K$  [141], tandis que l'état

physique de  $Sr_2YRuO_6$  entre ces températures continue d'être expliqué.

L'intérêt supplémentaire pour ce matériau est causé par l'apparition de la supraconductivité lorsque Ru est partiellement remplacé (jusqu'à 15%) par du Cu dans les poudres [176-180] et les monocristaux [181-183], avec des fractions volumiques supraconductrices inférieures à 10%. Une connaissance approfondie de l'état magnétique de  $Sr_2YRuO_6$  est fondamentale pour comprendre comment les paramètres d'ordre supraconducteur et ferromagnétique peuvent s'ajuster dans le réseau cristallin [184]. Cependant, puisqu'il n'existe qu'un seul sous-réseau magnétique dans  $Sr_2YRuO_6$ , cette connaissance devra contribuer à la caractérisation d'autres doubles pérovskites à deux sous-réseaux magnétiques, comme  $Sr_2FeReO_6$  et  $Sr_2FeMoO_6$ , qui sont intéressantes pour leur application potentielle à la spintronique à température ambiante [185]. Bien que  $Sr_2YRuO_6$  a été synthétisé il y a 30 ans, comme indiqué dans la référence [28], une étude cruciale et précise des résultats expérimentaux avec différentes techniques est toujours nécessaire. Ces anomalies possèdent des propriétés de transport et des propriétés magnétiques inhabituelles qui soulignent la forte interaction entre spins, charges et les degrés de liberté orbitaux.

### 3.1.3 La pérovskite double $Ba_2EuOsO_6$

Les doubles pérovskites de type  $A_2LnRuO_6$ , où  $Ln$  sont des ions de terres rares et  $A$  sont des métaux alcalino-terreux, ont déjà été étudiées [186-189]. Une transition antiferromagnétique dans les doubles pérovskites  $Ba_2LnRuO_6$  [186-188, 190-193] et  $Sr_2LnRuO_6$  [187, 189, 193-195] est observée à basse température. Parmi eux, la température de transition pour  $Ba_2PrRuO_6$  atteint étonnamment  $\simeq 117K$  [191], et  $Ba_2NdRuO_6$  passe à l'état antiferromagnétique à  $\simeq 57K$  [195]. Cependant, depuis que Treiber et al. [196] ont rapporté la préparation de  $Ba_2LnOsO_6$  et leurs paramètres de réseau, les propriétés magnétiques de ce composé ont été à peine étudiées. Wakeshima et al. [197] ont souligné que, pour la double pérovskite  $Ba_2NdOsO_6$ , les propriétés magnétiques du moment magnétique  $Os^{5+}$  s'ordonne à  $65K$ , ensuite l'ordonnancement antiferromagnétique de  $Nd^{3+}$  se produit à une température inférieure à  $20K$  à partir des mesures de la chaleur spécifique et des mesures magnétiques. Par la suite, une série de composés de type pérovskite contenant à la fois des terres rares et de l'osmium  $Ba_2LnOsO_6$  ont été préparés par Hinatsu et al. [142]. Les ions  $Ln^{3+}$  ( $Ln = Pr, Eu, Gd$  et  $Lu$ ) et  $Os^{5+}$  sont structurellement ordonnés au niveau du site M de la pérovskite  $BaMO_3$ . Une transition antiferromagnétique a été observée pour les moments  $Os^{5+}$  à basses températures ( $\simeq 70K$ ) [142].

## 3.2 Modèle théorique

### 3.2.1 $YMnO_3$

Cette étude est consacrée à l'élaboration des propriétés magnétiques des deux structures de l'oxyde manganite  $YMnO_3$ , à l'aide des simulations Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis [137] dans le cadre du Modèle d'Ising [198].

L'oxyde de manganite d'yttrium  $YMnO_3$  peut se cristalliser selon les deux structures cristallines; hexagonale ou orthorhombique. Ceci se produit lors de la transformation d'une structure hexagonale en une structure orthorhombique sous des méthodes de synthèse spéciales et à haute pression [199]. La structure orthorhombique est présentée sur la figure 3.1,

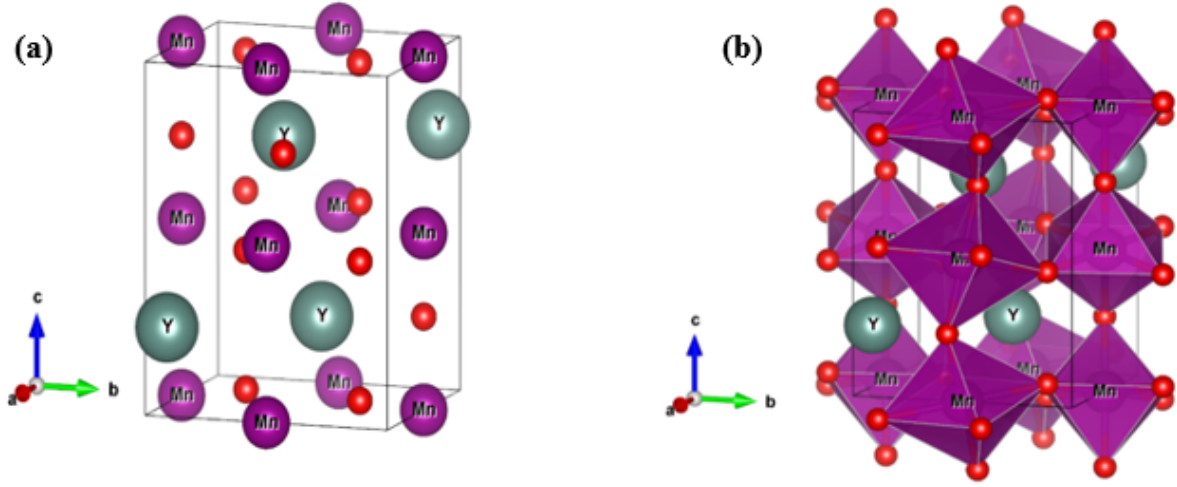


FIGURE 3.1 – La structure cristalline orthorhombique (o-YMO) de  $YMnO_3$ , montrant l'élément magnétique Mn à l'aide du logiciel Vesta [201].

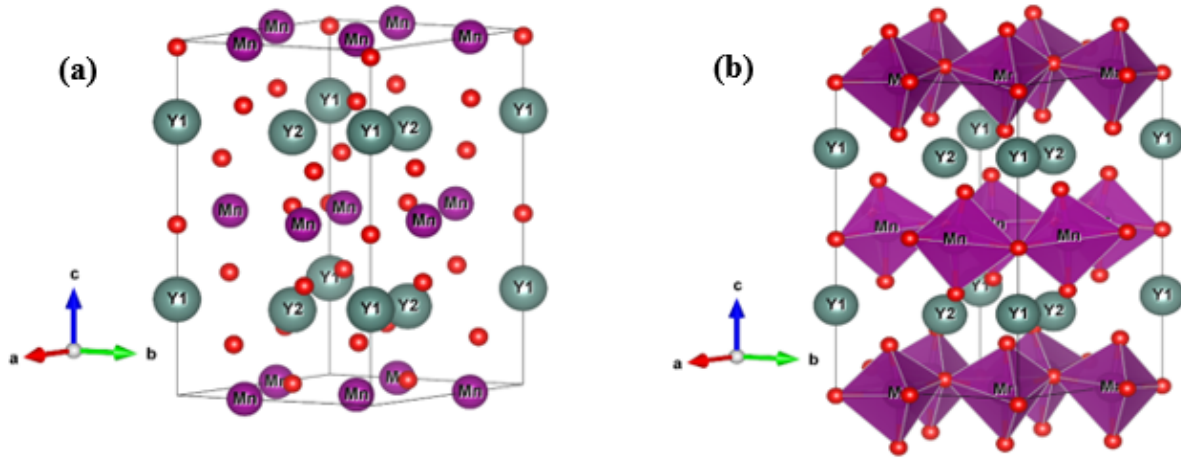


FIGURE 3.2 – La structure cristalline hexagonale (h-YMO) de  $YMnO_3$ .

avec le groupe spatial  $Pbnm$  et les paramètres de mailles  $a = 5,2580 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,8361 \text{ \AA}$  et  $c = 7,3571 \text{ \AA}$  [200]. De plus, la figure 3.2 illustre la structure hexagonale, avec le groupe d'espace  $P63cm$  et les paramètres de mailles  $a = 6.1483 \text{ \AA}$  et  $c = 11.3993 \text{ \AA}$  [200]. L'ordonnancement magnétique de ce composé dans les deux structures se produit sous l'effet des moments de manganèse Mn. Le Hamiltonien gouvernant les deux structures du système s'écrit comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_{intra} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - J_{inter} \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - H \sum_i s_i - \Delta \sum_i s_i^2 \quad (3.1)$$

où les notations  $\langle i, j \rangle$  et  $\langle i, k \rangle$  représentent les sommations sur les premiers proches voisins du même plan et dans différents plans tout au long de l'axe  $z$ , respectivement. Les spins  $s_i$  représentent les moments magnétiques d'atomes de manganèse prenant les valeurs de  $\pm 1$ ,  $\pm 2$  et  $0$ . Les interactions de couplage d'échange  $J_{intra}$  (dans le même plan) et  $J_{inter}$

(entre différents plans) sont les interactions entre les atomes magnétiques Mn-Mn. Le champ cristallin  $\Delta$  provient de l'interaction entre Mn et les atomes d'oxygène. Le champ magnétique externe  $H$  est appliqué sur tous les spins du système.

### 3.2.2 $Sr_2YRuO_6$

L'objectif de cette étude de recherche est lié aux propriétés magnétiques du composé  $Sr_2YRuO_6$ . Le modèle théorique utilisé pour simuler les propriétés magnétiques de la double pérovskite  $Sr_2YRuO_6$  à l'aide de la simulation Monte Carlo est celui d'Ising. La structure du composé étudié correspond au groupe d'espace  $P21/n$  tel que présenté dans la figure 3.3 [201]. La structure cristalline des cellules unitaires de  $Sr_2YRuO_6$  est illustrée à la figure 3.3(a), tandis que les octaèdres  $RuO_6$  et  $YO_6$  sont présentés sur la figure 3.3(b). Les paramètres structuraux du composé  $Sr_2YRuO_6$  sont énumérés dans le tableau 3.1, conformément à la référence [202]. Les coordonnées des atomes  $Sr, Y, Ru, O_1, O_2$  et  $O_3$  sont données dans le tableau 3.2 [202]. L'ordre magnétique de ce composé ne peut se produire que par les moments du ruthénium, comme l'illustre la figure 3.4. Le Hamiltonien contrôlant le système est écrit comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_{intra} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - J_{inter} \sum_{\langle i,k \rangle} s_i s_k - H \sum_i s_i - \Delta \sum_i s_i^2 \quad (3.2)$$

TABLE 3.1 – Paramètres de la structure du composé  $Sr_2YRuO_6$  [202].

Paramètres de structure	Valeurs
Groupe d'espace	$P21/n$
Paramètres de maille	$a=5.7761 \text{ \AA}, b=5.7840 \text{ \AA}, c=8.168 \text{ \AA},$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 90.2087^\circ$

TABLE 3.2 – Coordonnées du composé  $Sr_2YruO_6$  [202].

Site	X	Y	Z	Moment magnétique $\mu_B$
Sr	0.0053	0.0267	0.2379	0
Y	1/2	0	0	0
Ru	1/2	0	1/2	3/2
O1	0.2648	0.2954	0.0338	0
O2	0.1988	0.7710	0.0345	0
O3	0.9331	0.4865	0.2352	0

Dans l'équation ci-dessus, les notations  $\langle i, j \rangle$  et  $\langle i, k \rangle$  représentent les sommations sur les premiers proches voisins du même plan et dans différents plans tout au long de l'axe z, respectivement.. Les spins  $s_i$  de l'atome du ruthénium prennent les valeurs  $\pm 1/2, \pm 3/2$ . La constante du couplage d'échange est notée par J. Les deux derniers termes du Hamiltonien sont l'énergie de Zeeman et l'énergie du champ cristallin. Les notations *inter* et *intra* représentent les directions dans différents plans et dans le même plan. Le champ magnétique externe  $H$  et le champ cristallin  $\Delta$  agissent sur tous les spins du système. Le champ cristallin provient de la compétition entre les interactions Ru-O dans ce composé.

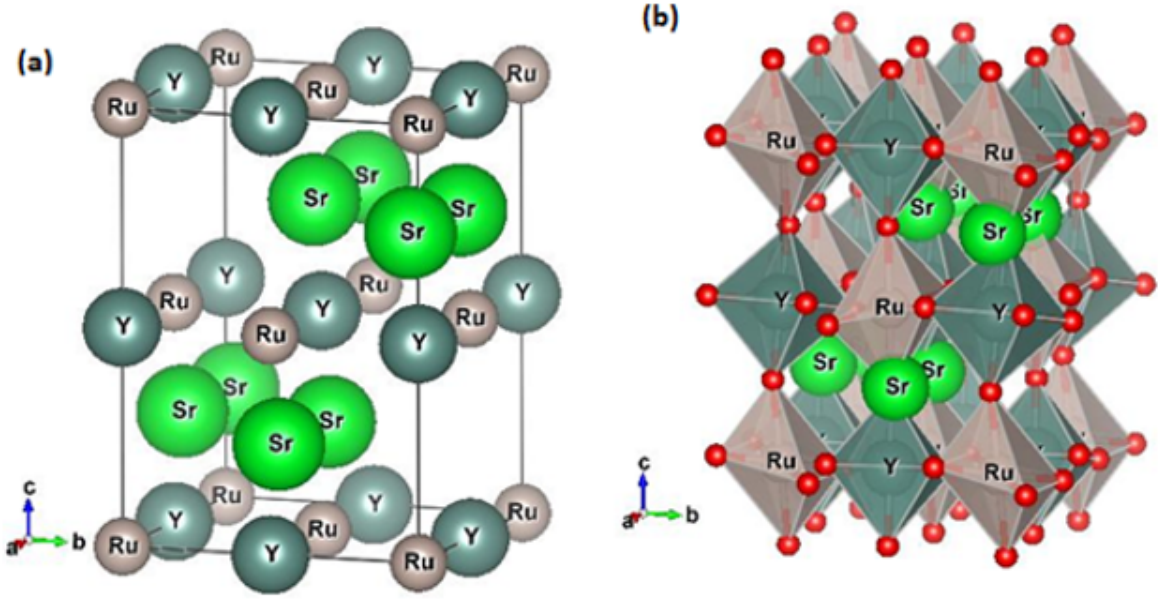


FIGURE 3.3 – Structure cristalline de la maille élémentaire du composé  $Sr_2YRuO_6$  en (a), et les octaèdres  $RuO_6$ , et  $YO_6$  en (b).

Dans ce travail, nous donnons les paramètres physiques dans les unités MKSA. En fait, la température est en Kelvin, les énergies sont en Joule et les champs magnétiques et cristallins externes sont en Tesla.

### 3.2.3 $Ba_2EuOsO_6$

On étudie les propriétés magnétiques de la structure cubique de la pérovskite double  $Ba_2EuOsO_6$ , avec le groupe spatial  $Fm\bar{3}m$  et le paramètre de réseau  $a = 8.4505 \text{ \AA}$  (voir figure 3.5) [142]. Sur cette figure, la structure cristalline cubique du composé  $Ba_2EuOsO_6$  est illustrée en figure 3.5(a). Sur la figure 3.5(b), les octaèdres magnétiques  $EuO_6$  et  $OsO_6$  sont exposés. L'ordre magnétique de ce composé peut se produire principalement par les moments d'Osmium. Le Hamiltonien qui contrôle le système est écrit comme suit :

$$\mathcal{H} = -J_{Os-Os} \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j - J_{Os-Eu} \sum_{ij} s_i \sigma_j - J_{Eu-Eu} \sum_{ij} s_i s_j - \Delta_{Eu} \sum_i s_i^2 - \Delta_{Os} \sum_i \sigma_i^2 - H \sum_i (s_i + \sigma_i) \quad (3.3)$$

Dans l'équation ci-dessus, les sommations se déroulent sur les premiers spins des proches voisins. Les spins  $\sigma$  correspondant aux atomes d'osmium sont  $\pm 1/2, \pm 3/2$ . Les atomes de l'Europium sont modélisés par les spins  $s$  prenant les valeurs  $\pm 3, \pm 2, \pm 1$  et 0. Les interactions du couplage d'échange entre les atomes Os-Os, Os-Eu et Eu-Eu sont désignées par  $J_{Os-Os}$ ,  $J_{Os-Eu}$  et  $J_{Eu-Eu}$ , respectivement. Les champs cristallins  $\Delta_{Eu}$  et  $\Delta_{Os}$  agissent respectivement sur les atomes de  $Eu^{3+}$  et les atomes de  $Os^{5+}$ . Par souci de simplicité, nous nous limiterons dans ce travail au cas particulier  $\Delta = \Delta_{Eu} = \Delta_{Os}$ . De tels champs cristallins proviennent

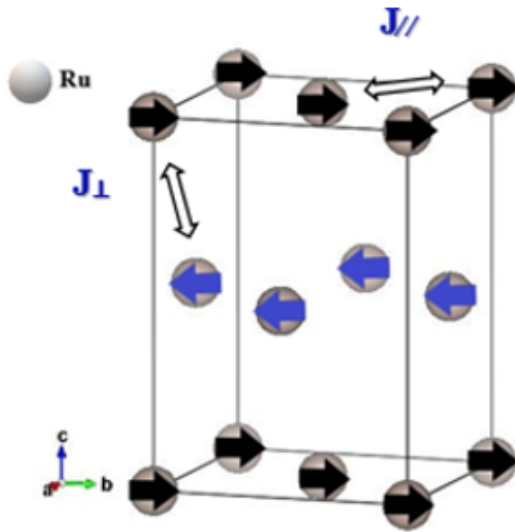


FIGURE 3.4 – La maille élémentaire de la structure  $Sr_2YRuO_6$  présentant seul les atomes magnétique des ions du Rhuthenium.

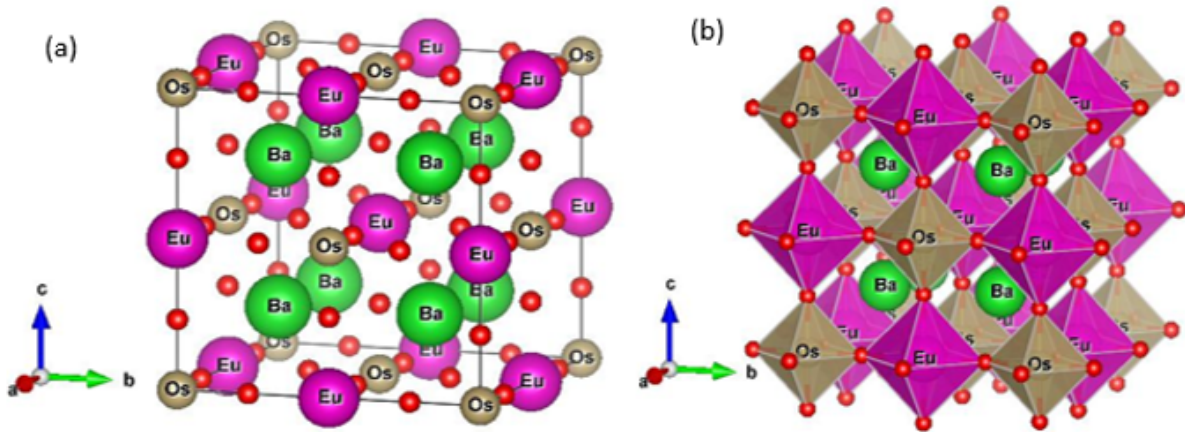


FIGURE 3.5 – La structure cristalline cubique du composé  $Ba_2EuOsO_6$ (a). Les éléments magnétiques Eu et Os entourés d'atomes d'oxygène (b), en utilisant le logiciel Vesta [201].

de l'hybridation entre les atomes de  $Eu^{3+}, Os^{5+}$  et d'oxygène dans ce composé. Le champ magnétique externe  $H$  est appliqué sur tous les spins du système.

### 3.3 Méthode numérique : Monte Carlo

Les propriétés magnétiques des pérovskites de cette thèse sont étudiées à l'aide des simulations Monte Carlo. Ces calculs sont effectués pour simuler le Hamiltonien spécifique de chaque composé, en considérant les conditions aux bords libres (pour les systèmes nano). Pour chaque configuration de spin, nous effectuons  $10^5$  étapes de Monte Carlo (Monte Carlo Step) en éliminant les  $10^4$  premières configurations générées. Lors de l'exploration de tous les sites du système, des tentatives simples sont effectuées, acceptées ou rejetées conformément à l'algorithme de Metropolis. En fait, la moyenne de chaque paramètre a été obtenue pour chaque simulation de Monte Carlo, en calculant la moyenne sur plusieurs conditions ini-

tiales, selon la méthode bien connue de Jackknife [203]. Pour chaque itération, les paramètres suivants sont calculés, à savoir : L'énergie interne par site :

$$E = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{N_T} \quad (3.4)$$

Où  $N_T$  est le nombre total d'atomes constituant la cellule unitaire. L'aimantation du système est exprimée comme suit :

$$M = \frac{1}{N_T} \langle \sum_i s_i \rangle \quad (3.5)$$

La susceptibilité  $\chi$  est donnée par :

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{K_B T} \quad (3.6)$$

Où  $K_B$  est la constante de Boltzmann fixée à sa valeur unitaire ( $K_B = 1$ ) et  $T$  est la température absolue. Dans ces études, on limite nos résultats à une taille de système fixe  $N_T = 5 \times 5 \times 5$ , en utilisant les conditions aux limites libres.

## 3.4 Résultats et discussion

### 3.4.1 $YMnO_3$

Concernant les résultats de l'étude de la pérovskite  $YMnO_3$ , on présente les propriétés magnétiques des structures (o-YMO) et (h-YMO) illustrées aux figures 3.1 et 3.2 via les simulations de Monte Carlo, respectivement. En fait, on part du Hamiltonien pour étudier les différentes configurations stables de la pérovskite oxyde de manganite  $YMnO_3$  en l'absence de toutes fluctuations de température ( $T = 0$ ). À partir du Hamiltonien, on trouve les configurations les plus stables correspondant au minimum des énergies du système. Dans un premier temps, les diagrammes de phase de l'état fondamental ont été établis dans différents plans de différents paramètres physiques. Deuxièmement, les résultats des simulations de Monte Carlo sont présentés pour des valeurs de température non nulles. Nos résultats ont montré que les diagrammes de phase de l'état fondamental ne révèlent pas de différence notable entre les phases stables des structures (o-YMO) et (h-YMO). Alors que, les résultats de Monte Carlo ont révélé une différence notable entre le comportement des aimantations totales des deux structures : (o-YMO) et (h-YMO).

Pour les manganites, la stoechiométrie est très importante. Plusieurs études montrent que la déviation de la concentration des cations d'origine, depuis une valeur donnée, peut conduire à un changement d'état de charge des cations magnétiques du manganèse. Cela peut à son tour changer considérablement les paramètres électriques et magnétiques de ces composés. Le plus simple est l'écart par rapport à la stoechiométrie de l'oxygène, puisqu'il est l'ion le plus léger. Il est bien connu que les complexes oxydes métaux-3d permettent facilement l'excès et/ou le déficit d'oxygène. Les échantillons réels sont toujours pauvrement non stoechiométrique, en particulier au cas d'oxygène. De plus, la manganite d'yttrium avec sa structure orthorhombique est obtenue précisément lors de la synthèse en milieu réducteur.

Par contre, après recuit dans un environnement oxygéné, il devient presque stœchiométrique avec une structure orthorhombique de la maille élémentaire [204, 205].

L'excès et le déficit en oxygène peuvent augmenter et diminuer le degré d'oxydation des métaux-3d. Le changement d'état de charge des métaux-3d suite aux variations de la teneur en oxygène modifie les paramètres magnétiques tels que le moment magnétique total et le point de Curie. De plus, les lacunes d'oxygène affectent les interactions d'échange. L'intensité des interactions d'échange diminue lorsque la concentration des lacunes d'oxygène augmente. Dans les oxydes complexes, il n'y a que l'échange indirect. L'échange près des lacunes d'oxygène est négatif selon les règles empiriques de Goodenough – Kanamori. Les lacunes d'oxygène devraient conduire à la formation d'un faible état magnétique tel que le "spin-glass". La question de séparer les états et l'amas des spins-glass reposant sur les exposants du champ demeure très pertinent, voir Réf. [206, 207]. Afin de prendre en compte la taille moyenne des cristallites sur l'intensité des interactions d'échange, plusieurs expériences montrent que le transport de masse, et en particulier le transport des lacunes d'oxygène, détruit les grains [208, 209]. La taille moyenne des cristallites sur l'intensité des interactions d'échange est résumée dans l'expression du hamiltonien donnée dans l'équation de la section 3.2.1. Notre modèle prend en compte une moyenne du nombre d'atomes d'oxygène entourant chaque élément magnétique Mn.

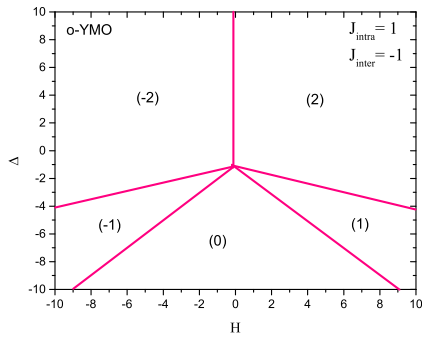
Lors de la modélisation du composé  $YMnO_3$ , les seuls atomes magnétiques sont  $Mn^{3+}$ , représentés par le moment de spin magnétique  $s = 2$  (prenant les valeurs  $\pm 1$ ,  $\pm 2$  et  $0$ ). En réalité, l'élément chimique  $Mn$  peut être présent soit sous l'ion  $Mn^{2+}$  ou l'ion  $Mn^{3+}$ . Dans la présente étude, nous sommes limités au deuxième élément ionique. La coexistence des deux ions  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  peut conduire à une augmentation significative dans la température de Curie à la suite de l'effet de la compression [210, 211].

### Diagrammes d'états fondamentaux

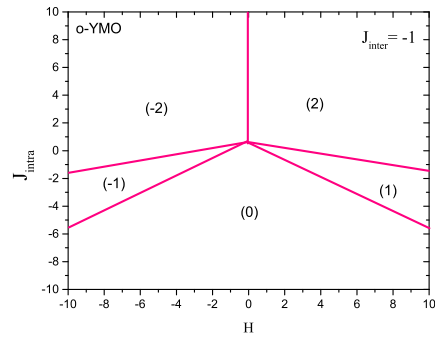
Dans cette section, une interprétation des diagrammes de phase de l'état fondamental est discutée pour différents plans de paramètres physiques dans les figures 3.6 et 3.7, pour la structure orthorhombique (o-YMO) et hexagonale (h-YMO) du composé  $YMnO_3$ , respectivement. Les phases stables possibles  $2s + 1 = 5$  (avec  $s = 2$ ) sont  $-2, -1, 0, 1$  et  $2$ . Les figures 3.6(a) et 3.7(a) révèlent les résultats obtenus dans le plan  $(H, \Delta)$  pour  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -1$ . Toutes les phases stables possibles ( $-2, -1, 0, 1$  et  $2$ ) sont présentes sur les Figures 3.6(a) et 3.7(a) avec la même topologie.

Dans le plan  $(H, J_{intra})$ , nous fournissons les configurations stables des deux structures (o-YMO) et (h-YMO), pour  $J_{inter} = -1$  et  $\Delta = 0$  présentées dans les figures 3.6(b) et 3.7(b), respectivement. À l'exception des phases  $(-1 \text{ et } +1)$  qui ont gagné plus d'espace dans les diagrammes de phase, les autres phases  $(-2, 0 \text{ et } +2)$  n'ont pas changé en comparant les deux figures 3.6(b) et 3.7(b) entre elles. Après avoir remplacé  $J_{intra}$  par  $J_{inter}$ , les figures 3.6(c) et 3.7(c) résument les résultats obtenus dans le plan  $(H, J_{inter})$  pour  $J_{intra} = 1$  et  $\Delta = 0$ . Encore une fois, les structures (o-YMO) et (h-YMO) ne montrent aucune différence significative concernant les cinq phases stables  $(-2, -1, 0, 1 \text{ et } 2)$ .

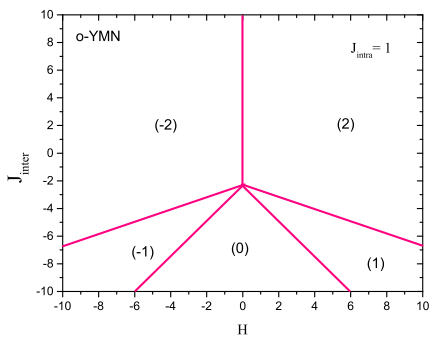
Les figures 3.6(d), 3.6(e), 3.6(f), 3.7(d), 3.7(e), et 3.7(f) tracées dans différents plans  $(\Delta, J_{intra})$ ,  $(\Delta, J_{inter})$  et  $(J_{intra}, J_{inter})$  illustrent les configurations stables pour les deux structures du composé  $YMnO_3$ . De ces figures, on constate que seules trois phases  $(-2, +2 \text{ et } 0)$  sont stables dans ces plans. En fait, la phase  $(0)$  est toujours stable dans la région où les paramètres  $\Delta, J_{intra}$  et  $J_{inter}$  prennent des valeurs négatives, tandis que les phases  $(-2$  et



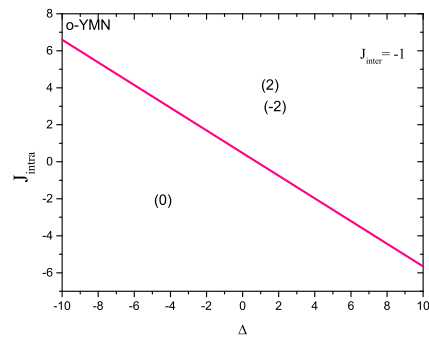
(a)  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -1$



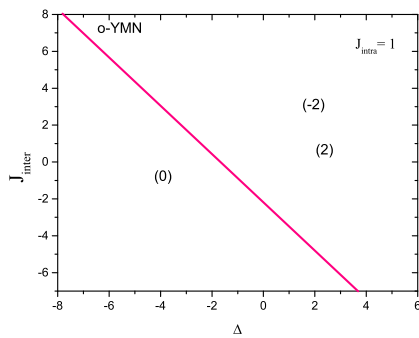
(b)  $J_{inter} = -1$  et  $\Delta = 0$



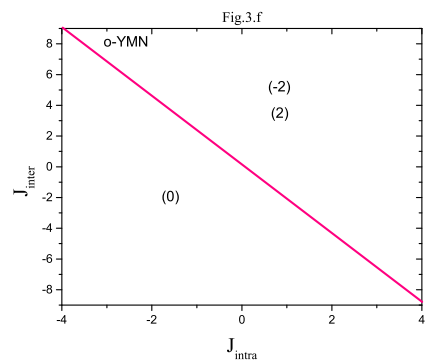
(c)  $J_{intra} = 1$  et  $\Delta = 0$



(d)  $J_{inter} = -1$  et  $H = 0$



(e)  $J_{intra} = 1$  et  $H = 0$



(f)  $\Delta = 0$  et  $H = 0$

FIGURE 3.6 – Diagrammes d'états fondamentaux de la structure orthorhombique du composé  $YMnO_3$ .

+2) sont stables dans la région correspondant aux valeurs positives des paramètres  $\Delta$ ,  $J_{intra}$  et  $J_{inter}$ .

### Résultats Monte Carlo

Les résultats obtenus par les simulations Monte Carlo concernant le comportement critique des deux structures (o-YMO) et (h-YMO) sont présentés sur les figures 3.8 et 3.9 pour  $\Delta = 0$  et  $H = 0$ . En fait, les figures 3.8(a) et 3.8(c) représentent les profils des aimantations de la structure (o-YMO) en fonction de la température pour  $J_{inter} = -1$  et différentes valeurs de  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$  (sur la figure 3.8(a)) et pour  $J_{intra} = 1$  et différentes valeurs de  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6$ , et  $1$  (sur la figure 3.8(c)). Depuis ces figures, on constate qu'en augmentant les valeurs d'interaction de couplage d'échange  $J_{intra}$ , les aimantations de saturations augmentent.

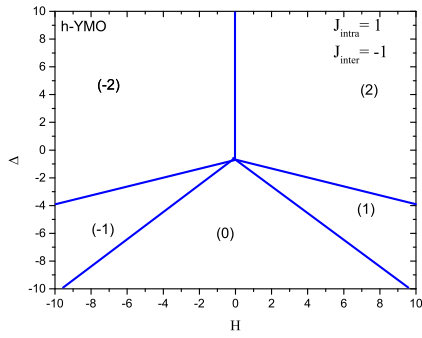
Concernant les profils de la susceptibilité de la structure (o-YMO), nos résultats sont résumés dans les figures 3.8(b) et 3.8(d) pour  $J_{inter} = -1$  et pour différentes valeurs de  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$  (figure 3.8(b)) et pour  $J_{intra} = 1$  et différentes valeurs de  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6$ , et  $1$  sur la figure 3.8(d). Comme prévu, les pics des susceptibilités se sont déplacés vers les valeurs à haute température lors de l'augmentation du couplage d'échange d'interaction  $J_{inter}$  entre différents plans.

D'autre part, les profils des aimantations de la structure (h-YMO) en fonction de la température pour  $J_{inter} = -1$  et les différentes valeurs de  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$ , et pour  $J_{intra} = 1$  et différentes valeurs de  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6$ , et  $1$ , sont présentés aux figures 3.9(a) et 3.9(c). Conformément aux figures 3.8(a) et 3.8(c), ces figures reproduisent le fait que lorsqu'on augmente des valeurs du couplage d'interaction d'échange  $J_{intra}$ , les aimantations de saturations augmentent également.

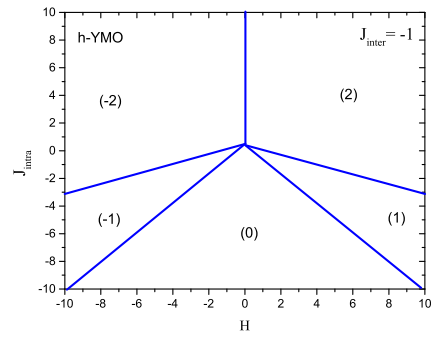
En explorant le comportement des profils de la susceptibilité de la structure (h-YMO), nos résultats sont illustrés aux figures 3.9(b) et 3.9(d) pour  $J_{inter} = -1$  et  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$  sur la figure 3.9(b) et pour  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6$ , et  $1$  sur la figure 3.9(d). Encore une fois, les pics des susceptibilités se sont déplacés vers des valeurs de température plus élevées lorsque l'interaction du couplage d'échange,  $J_{inter}$ , augmente entre les différents plans.

Le comportement du cycle d'hystérésis des deux structures (o-YMO) et (h-YMO) est décrit dans les figures 3.10 et 3.11, respectivement. L'effet de la croissance de température, de  $T = 1$  à  $T = 5$ , diminue la surface des cycles d'hystérésis de (o-YMO) et (h-YMO) représenté sur les figures 3.10(a) et 3.11(a), respectivement. L'effet du champ cristallin sur les cycles d'hystérésis des deux structures est résumé dans les figures 3.10(b) (pour  $\Delta = -5, 0$  et  $5$ ) et 3.11(b) (pour  $\Delta = -5, 0$  et  $3$ ). Depuis ces figures, on voit que la croissance du champ cristallin augmente la surface des cycles. Dans le cas du champ cristallin ayant des valeurs positives, les figures montrent l'existence de pas correspondant aux états intermédiaires (puisque les moments de spin sont  $s = -2, -1, 0, 1, 2$ ).

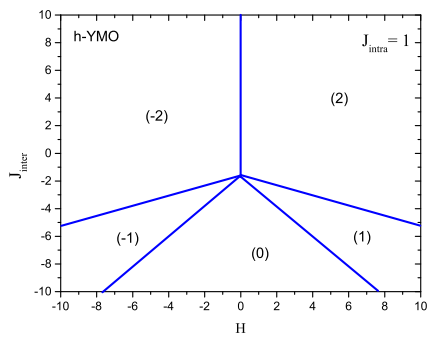
Pour examiner l'effet du champ cristallin croissant sur le comportement des aimantations, nous reportons dans les figures 3.12 et 3.13 le résultat obtenu. Dans les figures 3.12(a) et 3.13(a), on donne les résultats, pour les valeurs fixes de  $T = 1$ ,  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -1$ , lors de la variation de différentes valeurs de champ externe  $H = 0.5, 1$  et  $2$ . La même topologie est présentée à la figure 3.12(a), pour la structure (o-YMO) et sur la figure 3.13(a), pour la structure (h-YMO). La seule différence est que, pour la structure (h-YMO), les valeurs positives du champ cristallin n'affecte pas le comportement des aimantations lors de la variation



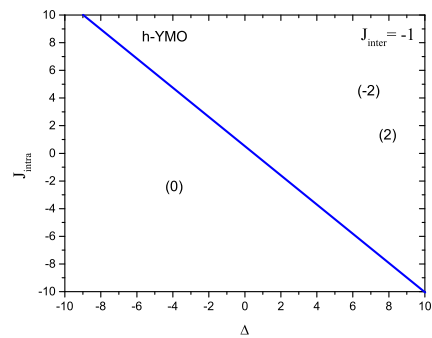
(a)  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -1$



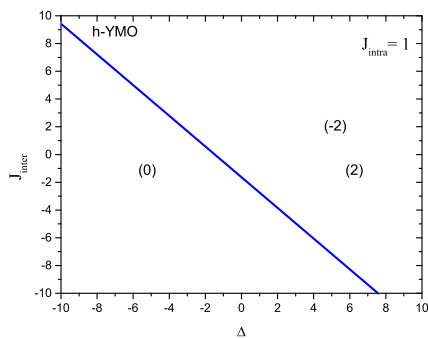
(b)  $J_{inter} = -1$  et  $\Delta = 0$



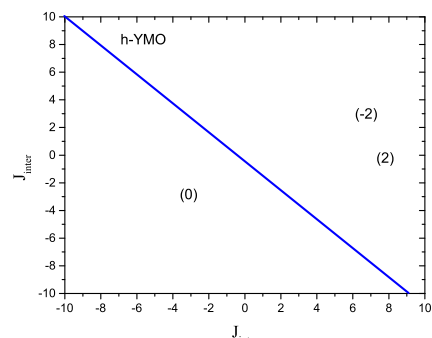
(c)  $J_{intra} = 1$  et  $\Delta = 0$



(d)  $J_{inter} = -1$  et  $H = 0$



(e)  $J_{intra} = 1$  et  $H = 0$



(f)  $\Delta = 0$  et  $H = 0$

FIGURE 3.7 – Diagrammes d'états fondamentaux de la structure hexagonale du composé  $YMnO_3$ .

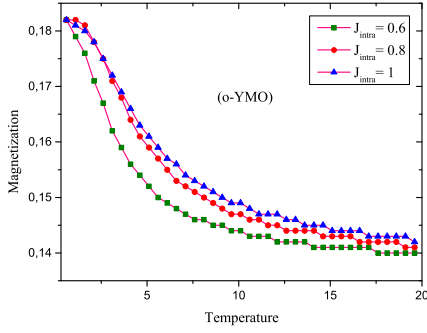
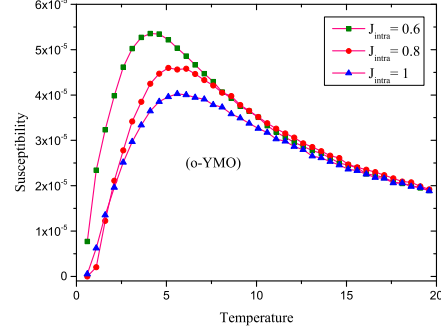
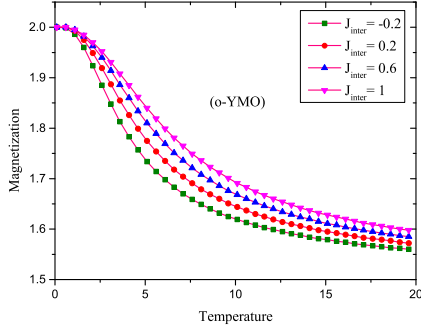
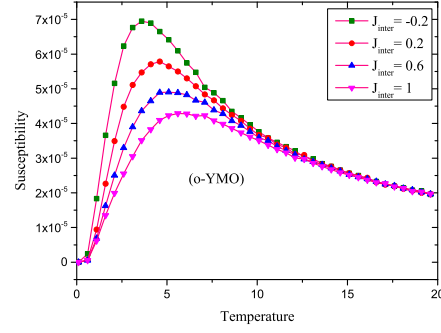
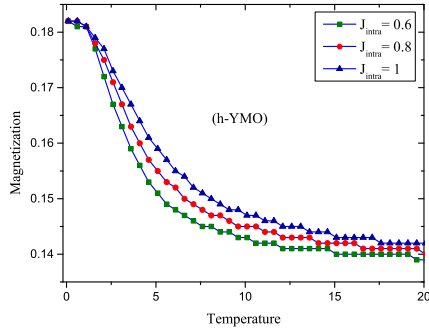
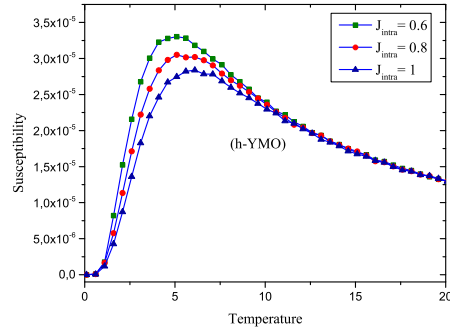
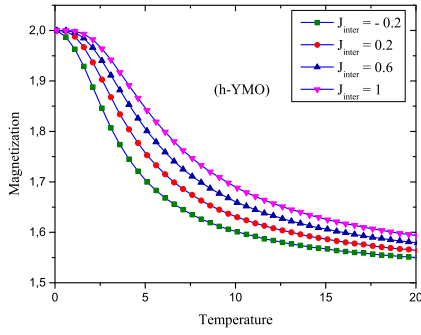
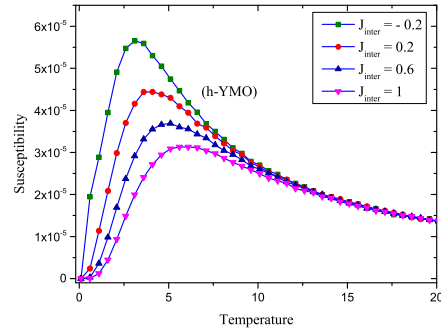
(a)  $J_{inter} = -1$  et  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$ (b)  $J_{inter} = -1$  et  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$ (c)  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6,$  et  $1$ (d)  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6,$  et  $1$ 

FIGURE 3.8 – Profils des aimantations et susceptibilités de (o-YMO) en fonction de la température pour  $\Delta = 0$  et  $H = 0$ .

du champ magnétique externe  $H$ . Le fait de varier la température est beaucoup plus réfléchi dans la région où le champ cristallin prend des valeurs négatives, que dans celui de la région des valeurs positives, pour les deux structures : (o-YMO) et (h-YMO) dans les figures 3.12(b) et 3.13(b). Il convient également de noter que le comportement de l'aimantation n'est pas affecté par les variations de température pour les valeurs positives du champ cristallin.

L'effet de varier l'interaction du couplage d'échange intra-plan ( $J_{intra} = -4, 1$  et  $4$ ) est reflété dans les figures 3.12(c) et 3.13(c) pour les valeurs fixes de  $T = 1, H = 0$  et  $J_{inter} = -1$ . On trouve que pour  $J_{intra} = -4$ , la phase paramagnétique persiste pour la structure (o-YMO) malgré l'augmentation du champ cristallin. Alors que, pour la structure (h-YMO), à l'exception de la région ( $\Delta < -5$ ), la phase paramagnétique disparaît. Quand le paramètre intra-plan prend la valeur  $J_{intra} = 1$ , la phase paramagnétique se produit pour ( $\Delta < -2.5$ ) pour la structure (o-YMO) et pour ( $\Delta < -2.0$ ) pour la structure (h-YMO). L'aimantation atteint sa valeur de saturation ( $-0.20$ ) pour les deux structures lors de l'augmentation du champ cristallin vers des valeurs positives. Pour  $J_{intra} = +4$ , la phase paramagnétique disparaît rapidement dans la structure (o-YMO) par rapport à la structure (h-YMO). Une valeur positive de l'aimantation de saturation est atteinte pour les valeurs positives du champ cristallin.

L'effet de la variation du champ cristallin sur les structures (o-YMO) et (h-YMO) est

(a)  $J_{inter} = -1$  et  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$ (b)  $J_{inter} = -1$  et  $J_{intra} = 0.6, 0.8$  et  $1$ (c)  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6,$  et  $1$ (d)  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -0.2, 0.2, 0.6,$  et  $1$ FIGURE 3.9 – Profils des aimantations et susceptibilités de (h-YMO) en fonction de la température pour  $\Delta = 0$  et  $H = 0$ .

présenté aux figures 3.12(d) et 3.13(d). Les résultats sont obtenus pour les valeurs fixes de  $T = 1, H = 0$  et  $J_{intra} = 1$  et valeurs sélectionnées des couplages d'interaction d'échange  $J_{inter} = -4, -1$  et  $4$ , respectivement. Pour  $\Delta < -5$ , la phase paramagnétique est persistante pour les deux structures. Tandis que, pour  $\Delta > -5$ , la saturation maximale de l'aimantation, avec une valeur négative, est atteinte uniquement pour les valeurs positives de l'interaction de couplage d'échange ( $J_{inter} = 4$ ), voir les figures 3.12(d) et 3.13(d). Dans les figures 3.14 et 3.15, nous rapportons l'effet de la variation des interactions de couplage d'échanges intra-plan sur le comportement de l'aimantation pour les deux structures du composé  $YMnO_3$ , en l'absence du champ magnétique externe ( $H = 0$ ). La même topologie apparaît sur les figures 3.14(a) et 3.15(a), pour les valeurs fixes de  $T = 1$ , et  $J_{inter} = -1$ , pour les deux structures (o-YMO et h-YMO) lors de la variation du champ cristallin  $\Delta = -5, 0$  et  $5$ . D'après ces figures, on constate que pour  $\Delta = 0$ , la phase paramagnétique est toujours présente malgré le fait de varier l'interaction de couplage d'échange  $J_{intra}$ . Tandis que le l'aimantation de saturation ( $\pm 2$ ) est atteinte pour  $\Delta = -5, +5$ , la valeur de saturation d'aimantation suit le signe du champ cristallin ( $-2$  pour  $\Delta = -5$  et  $+2$  pour  $\Delta = +5$ ). La transition du premier ordre apparaît dans le comportement des aimantations totales lors de la variation du paramètre  $J_{intra}$ , montré aux figures 3.14(b) et 3.15(b) pour les valeurs fixes de  $\Delta = 0$  et  $J_{inter} = -1$  et les différentes valeurs de température  $T = 1, 3$  et  $5$ . La

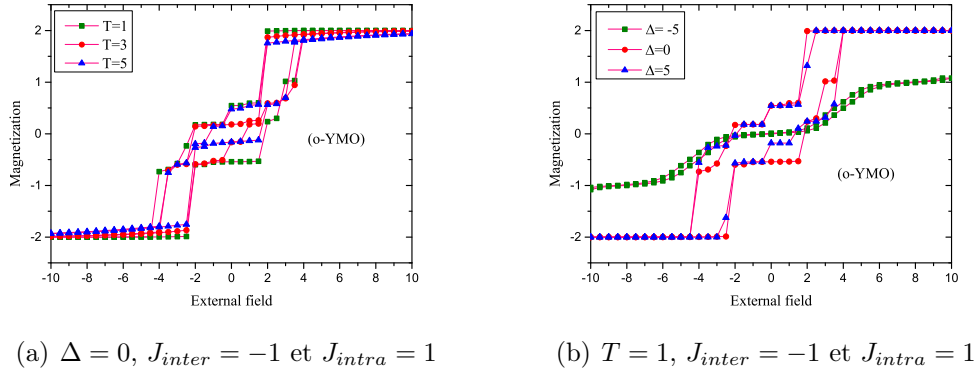


FIGURE 3.10 – Cycles d’Hystérésis de (o-YMO).

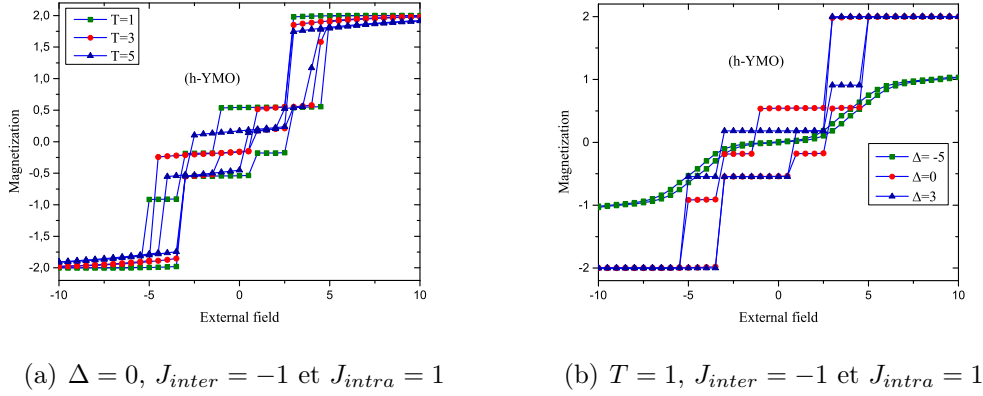


FIGURE 3.11 – Cycles d’Hystérésis de (h-YMO).

phase paramagnétique ne se trouve que dans la structure (o-YMO), alors que cette phase est absente dans la structure (h-YMO) pour  $J_{intra} < 0$ . De plus, l’aimantation de saturation n’apparaît que pour les valeurs de température élevées ( $T = 3$  ou  $5$ ).

Pour compléter cette étude, nous fournissons aux figures 3.14(c) et 3.15(c) les résultats obtenus en variant le paramètre  $J_{inter}$  sur le comportement de l’aimantation pour les valeurs fixes de  $T = 1$  et  $\Delta = 0$  et valeurs sélectionnées des valeurs de couplage d’échange  $J_{inter} = -4, -1$  et  $4$ . La phase paramagnétique apparaît pour  $J_{intra} < 0$  dans la structure (o-YMO) pour toutes les valeurs de  $J_{inter}$  (voir figure 3.14(c)), alors que cette phase n’est présente que pour  $J_{inter} = -4$  dans la structure (h-YMO). D’autre part, l’effet de varier le paramètre  $J_{inter}$  est important dans la région  $J_{intra} > 0$ , mais cet effet est négligeable pour les valeurs négatives de  $J_{intra}$ , pour les deux structures (o-YMO et h-YMO), voir figures 3.14(c) et 3.15(c). Pour compléter l’étude du comportement des aimantations totales du composé  $YMnO_3$ , en faisant varier différents paramètres physiques, nous illustrons dans les figures 3.16 et 3.17 les résultats obtenus, en variant  $J_{inter}$  en l’absence de champ magnétique externe. En fait, nous présentons aux figures 3.16(a) et 3.17(a) les résultats obtenus lorsqu’on varie le champ cristallin sur le comportement de l’aimantation pour les valeurs fixes de  $T = 1$  et  $J_{intra} = 1$  et valeurs sélectionnées du champ cristallin  $\Delta = -5, 0$  et  $5$ . La phase paramagnétique

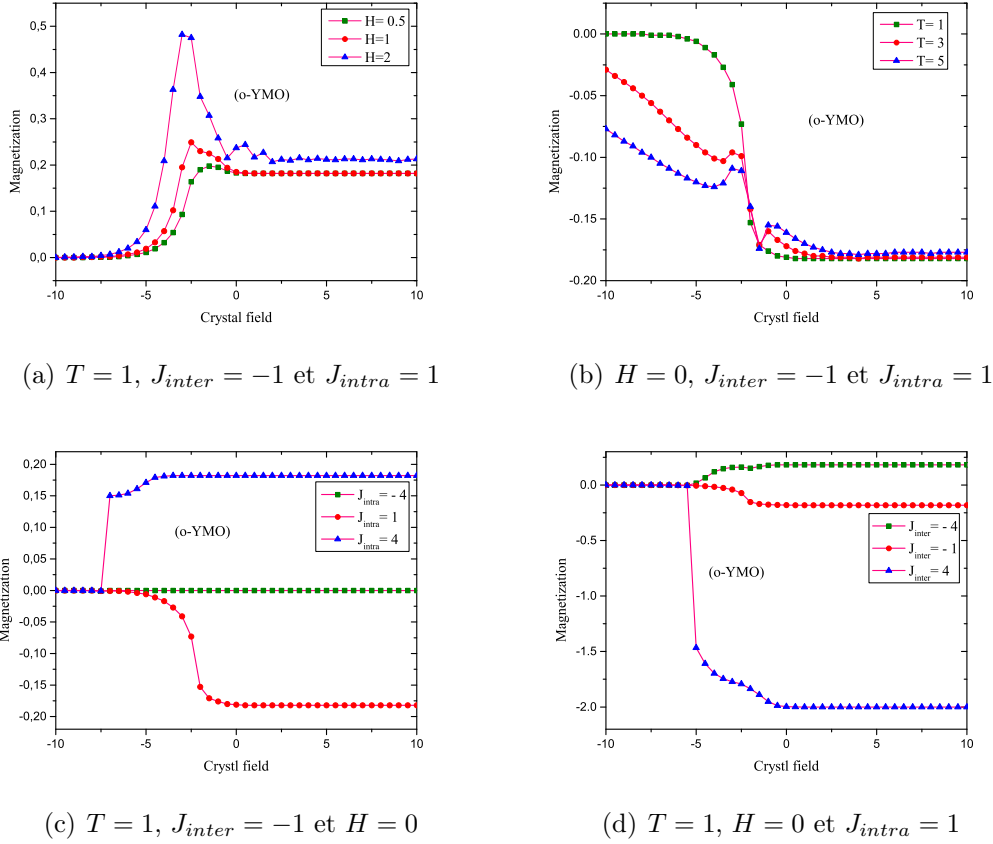


FIGURE 3.12 – Profils des aimantations en fonction du champ cristallin pour (o-YMO).

apparaît pour  $J_{inter} < 0$  dans les deux structures (o-YMO) et (h-YMO) uniquement pour  $\Delta = 0$  (voir les figures 3.16(a) et 3.17(a)). Alors que, pour  $\Delta = -5$  ou  $5$ , la saturation de l'aimantation apparaît pour les valeurs positives de  $J_{inter}$ , respecter le signe du champ cristallin (la saturation est positive pour  $\Delta = +5$  et négative pour  $\Delta = -5$ ).

L'effet de la variation de la température sur le comportement des aimantations sont rapportées sur les figures 3.16(b) et 3.17(b), pour des valeurs fixes de  $\Delta = 0$  et  $J_{intra} = 1$  et pour les valeurs de température sélectionnées  $T = 1, 3$  et  $5$ . La phase paramagnétique n'apparaît que pour la structure (o-YMO) pour  $J_{inter} < -2$ , alors que cette phase n'est pas stable pour la structure (h-YMO). D'autre part, les saturations des aimantations sont atteintes pour des valeurs positives du paramètre  $J_{inter}$ . De plus, pour la structure (o-YMO) la valeur de saturation d'aimantation est positive pour une faible valeur de température ( $T = 1$ ) et négative pour les valeurs de température plus élevées ( $T = 3$  ou  $5$ ). Cette situation est inversée pour la structure (h-YMO), uniquement pour les températures  $T = 1$  et  $3$ .

Le comportement d'aimantation du composé  $Y Mn O_3$  en fonction de l'interaction du couplage d'échange  $J_{inter}$  pour les deux structures (o-YMO) et (h-YMO) est tracée sur les figures 3.16(c) et 3.17(c) pour les valeurs de couplage d'échange  $J_{intra} = -4, 1$  et  $4$ , et valeurs fixes de  $T = 1$  et  $\Delta = 0$ . Depuis ces figures, il a été constaté que le paramagnétique est omniprésent pour  $J_{intra} = -4$  dans les deux structures (o-YMO) et (h-YMO). La saturation de l'aimantation est atteinte pour la structure (o-YMO) pour  $J_{intra} = 1$  et  $4$  avec la valeur positive (+2). Alors que, pour le structure (h-YMO), la seule valeur d'aimantation à

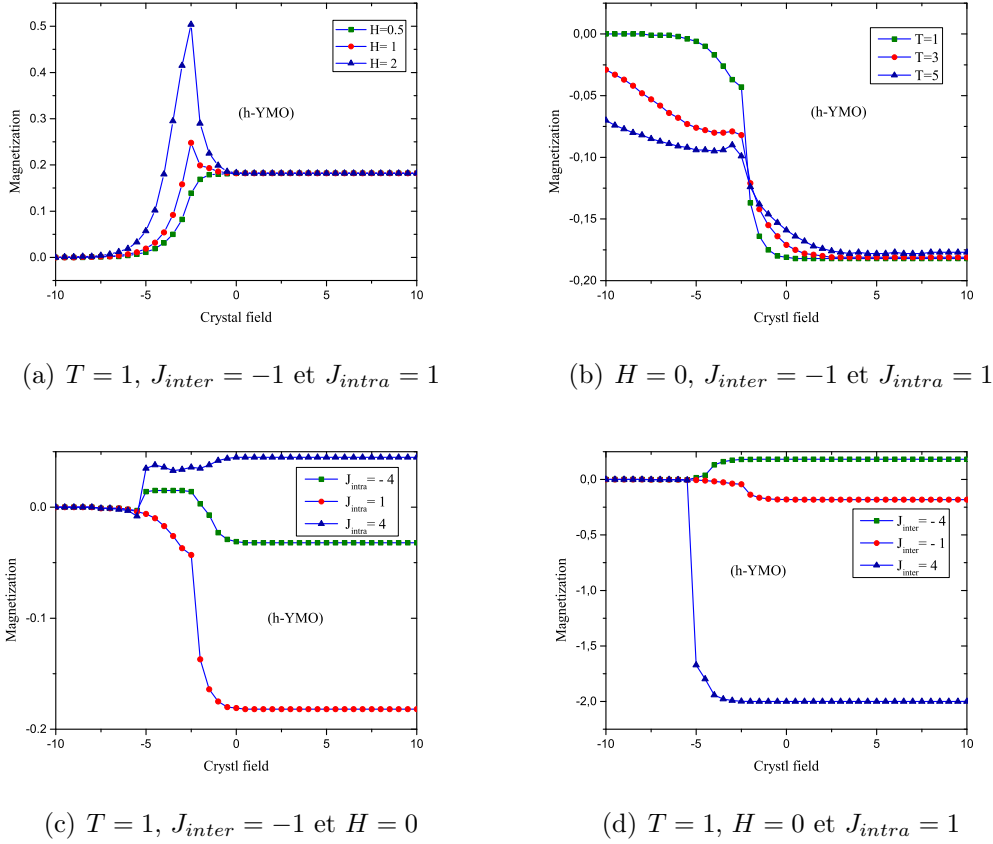


FIGURE 3.13 – Profils des aimantations en fonction du champ cristallin pour (h-YMO) .

saturation atteinte ( $-2$ ) est trouvée pour la valeur  $J_{intra} = 1$ .

### 3.4.2 $Sr_2YRuO_6$

Dans ce paragraphe, on analyse les diagrammes de phases du composé du ruthénate  $Sr_2YRuO_6$ , illustrés dans les figures 3.18, 3.19 et 3.20 obtenus à partir du Hamiltonien de ce composé en l'absence de toutes fluctuations thermique. Ensuite, une analyse des comportements thermiques ainsi que celle des cycles d'hystérésis est discutée concernant les figures 3.21 et 3.22.

#### Études des états fondamentaux

En fait, la figure 3.18 représente le diagramme de phase de l'état fondamental dans le plan  $(H, \Delta)$  pour  $J_{intra} = 1$  et  $J_{inter} = -1$ . Les quatre phases possibles :  $+3/2$ ,  $+1/2$ ,  $-1/2$  et  $-3/2$  sont présentes dans cette figure. Pour  $H > 0$  : lorsque  $\Delta > 0$ , la phase  $+3/2$  est stable, tandis que pour  $\Delta < 0$ , la phase  $+1/2$  est la phase stable. Pour  $H < 0$  : lorsque  $\Delta > 0$ , la phase  $-3/2$  est stable, tandis que pour  $\Delta < 0$ , la phase  $-1/2$  est la phase stable. Sur cette figure, une symétrie parfaite, par rapport au champ magnétique externe  $H = 0$ , apparaît. En particulier, le point spécifique  $(H = 0, \Delta = -2)$  correspond à la coexistence de toutes les phases :  $+3/2$ ,  $+1/2$ ,  $-1/2$  et  $-3/2$ . En revanche, pour  $\Delta < -2$ , lors de la variation du

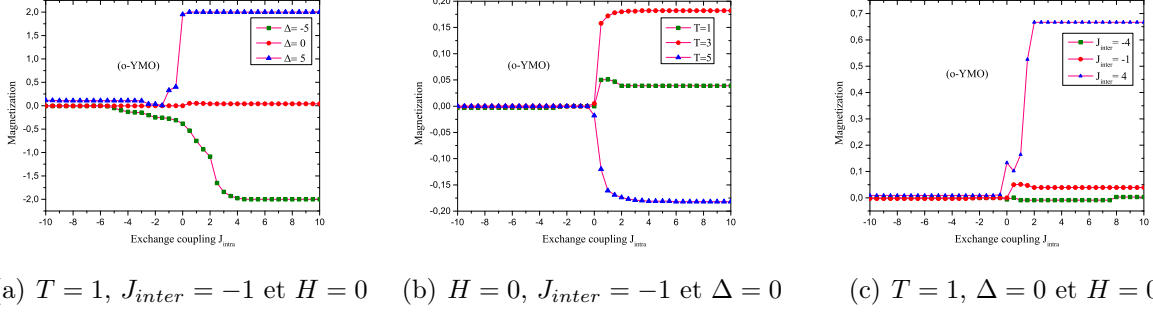


FIGURE 3.14 – Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange  $J_{intra}$  pour (o-YMO) .

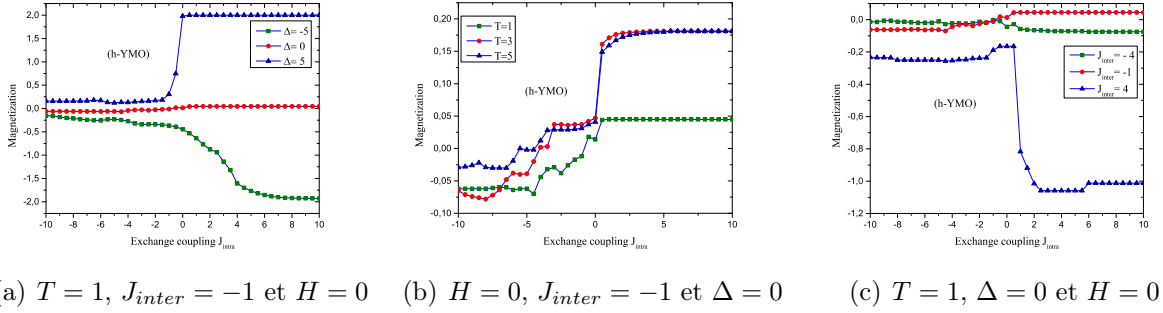


FIGURE 3.15 – Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange  $J_{intra}$  pour (h-YMO) .

champ magnétique externe, toutes les phases possibles apparaissent sur cette figure. Alors que pour  $\Delta > -2$ , prenant des valeurs positives, les seules phases stables possibles sont  $+3/2$  et  $-3/2$ . Ceci est dû à la compétition entre les différents paramètres physiques.

Pour inspecter l'effet des interactions du couplage d'échange, nous illustrons dans la figure 3.19 le diagramme de phase d'état fondamental correspondant au plan  $(H, J_{intra})$  pour  $J_{inter} = 1$  et  $\Delta = -3$ . Les quatre phases possibles se trouvent dans cette figure. Comme sur la figure 3.18, une symétrie parfaite est également présente sur cette figure. Le point spécifique  $(H = 0, J_{intra} = 6.8)$  correspond à la coexistence de toutes les phases possibles :  $+3/2, +1/2, -1/2$  et  $-3/2$ . En particulier, pour  $J_{intra}$  prenant des valeurs positives, lors de la variation du champ magnétique externe, toutes les phases possibles existent. Alors que pour  $J_{intra}$  prenant des valeurs négatives, les seules phases stables possibles sont :  $+1/2$  et  $-1/2$ , ce qui est dû au comportement antiferromagnétique du système. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement dans les références [212-214]. La figure 3.19 montre que pour  $J_{intra} < 6.6$ , toutes les configurations possibles sont stables, de tels résultats peuvent être expliqués par la compétition entre l'effet anisotropique de  $J_{intra}$  et le champ magnétique externe.

Par ailleurs, les figures 3.20(a) et 3.20(b) illustrent l'effet de la compétition entre le champ cristallin et l'interaction du couplage d'échange  $J_{intra}$  et  $J_{inter}$ , respectivement. D'après la figure 3.20(a), les quatre phases stables sont présentes dans le plan  $(J_{intra}, \Delta)$  pour les valeurs de  $H = 0$  et  $J_{inter} = 1$ . On constate que pour  $\Delta < -1$  et  $J_{intra} < 10$ , les phases stables sont  $\pm 1/2$ . Alors que pour  $J_{intra} > 10$  et  $\Delta > -1$ , les phases stables sont  $\pm 3/2$ . Ces phases sont

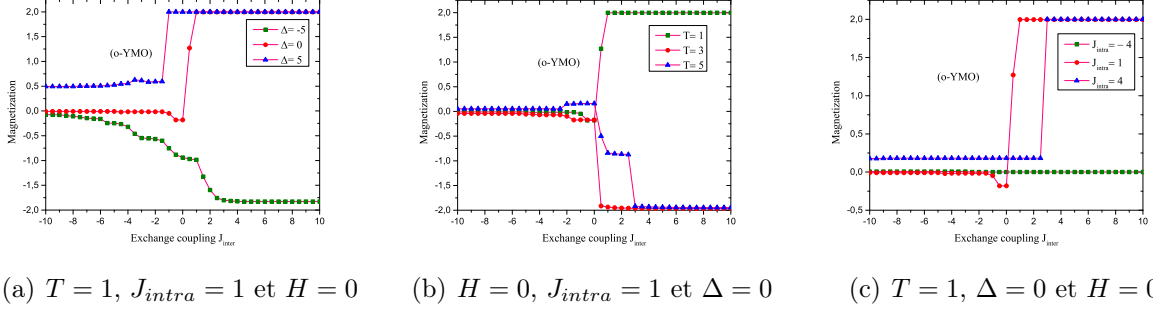


FIGURE 3.16 – Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange  $J_{inter}$  pour (o-YMO) .

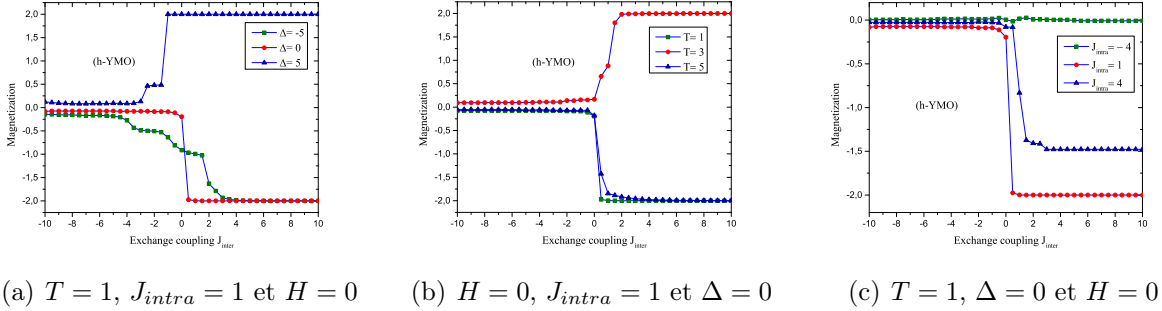


FIGURE 3.17 – Profils des aimantations en fonction du couplage d'échange  $J_{inter}$  pour (h-YMO) .

séparées par une courbe linéaire à pente négative dans le plan  $(J_{intra}, \Delta)$ . En particulier, pour  $J_{intra} = 1$ , la transition entre les phases  $\pm 1/2$  et  $\pm 3/2$  est située à  $\Delta = -1,86$ .

D'autre part, la figure 3.20(b), tracée dans le plan  $(J_{inter}, \Delta)$ , présente le même comportement avec les mêmes phases qui sont :  $\pm 1/2$  et  $\pm 3/2$ . Pour une valeur fixe de  $\Delta = -1$  et une valeur du couplage d'échange fixe  $J_{intra} = -6$ , par exemple, nous avons trouvé qu'en figure 3.20(a), les phases stables sont  $\pm 3/2$ . Alors que pour une même valeur de champ cristallin  $\Delta = -1$  et pour la valeur de couplage d'échange fixe  $J_{inter} = -6$ , nous avons constaté que les phases stables sont  $\pm 1/2$ . En particulier, pour  $J_{inter} = 1$ , la transition entre les phases  $\pm 1/2$  et  $\pm 3/2$  est située à  $\Delta = -2.44$ .

### Simulations Monte Carlo

Afin de montrer le comportement à la fois de l'aimantation et de la susceptibilité de la double pérovskite  $Sr_2YRuO_6$ , en fonction de la température, nous reportons sur la figure 3.21 les résultats obtenus, pour  $\Delta = 15$  et  $J_{intra} = 0,025$ ,  $J_{inter} = -0,025$  et en l'absence de tout champ magnétique externe ( $H = 0$ ). Cette figure montre que pour les valeurs de basse température, la saturation de l'aimantation de l'ion  $Ru^{5+}$  atteint 1.5, ce qui est en bon accord avec le diagramme de phase de l'état fondamental obtenu, voir figure 3.20. La susceptibilité en fonction de la température manifeste un pic autour de la température critique, à  $T_N = 31K$ , ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale[141].

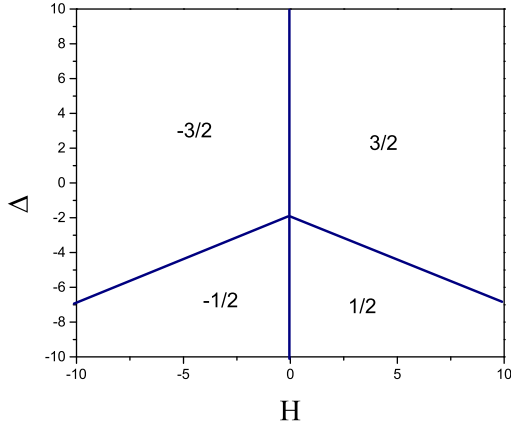


FIGURE 3.18 – Diagramme d'état fondamental pour  $J_{intra} = 1$  and  $J_{inter} = -1$

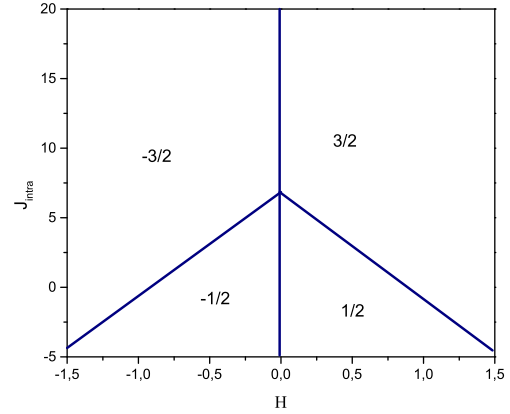
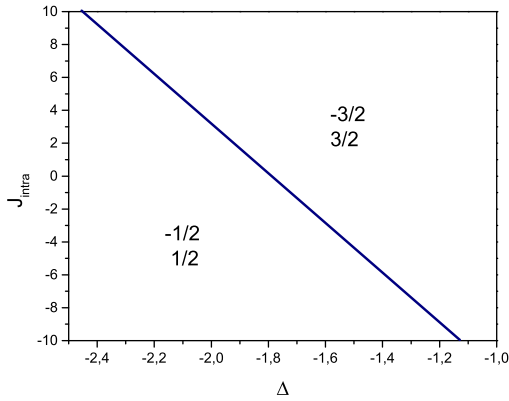
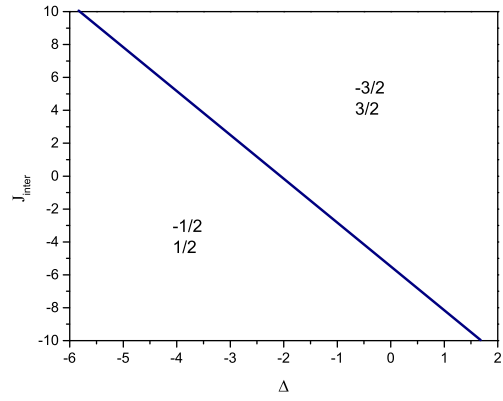


FIGURE 3.19 – Diagramme d'état fondamental pour  $J_{intra} = 1$  and  $\Delta = -3$



(a)  $J_{inter} = 1$



(b)  $J_{intra} = 1$

FIGURE 3.20 – Diagrammes d'états fondamentaux pour  $H = 0$

Pour compléter cette étude, nous fournissons sur la figure 3.22 les cycles d'hystérésis du composé  $Sr_2YRuO_6$  en fonction du champ magnétique externe. En fait, nous faisons varier les différents paramètres physiques afin de définir l'effet ainsi que la concurrence entre ces paramètres. Pour le cas de la figure 3.22(a), tracé pour  $\Delta = 10$  et ( $J_{intra} = 0,025$ ,  $J_{inter} = -0,025$ ) et la valeur de température fixée :  $T = 21K$ , la saturation est atteinte à  $H = 10$ . Sur la figure 3.22(b), illustrée pour  $\Delta = 15$ , ( $J_{intra} = 0,025$ ,  $J_{inter} = -0,025$ ) et la valeur fixe de la température :  $T = 31K$ , la saturation en aimantation est trouvée à  $H = 15$ . Ce comportement est dû à la compétition entre la valeur négative du couplage d'échange  $J_{inter} = -0,025$  et l'augmentation de la température et du champ cristallin.

En fait, la saturation de l'aimantation est atteinte lors de l'augmentation ou de la diminution du champ magnétique externe, voir les figures 3.22(a) et 3.22(b). Cependant, la valeur de saturation de l'aimantation dépend non seulement de la température, mais également de la valeur fixe du champ cristallin. Il convient de noter que les cycles d'hystérésis obtenus sur

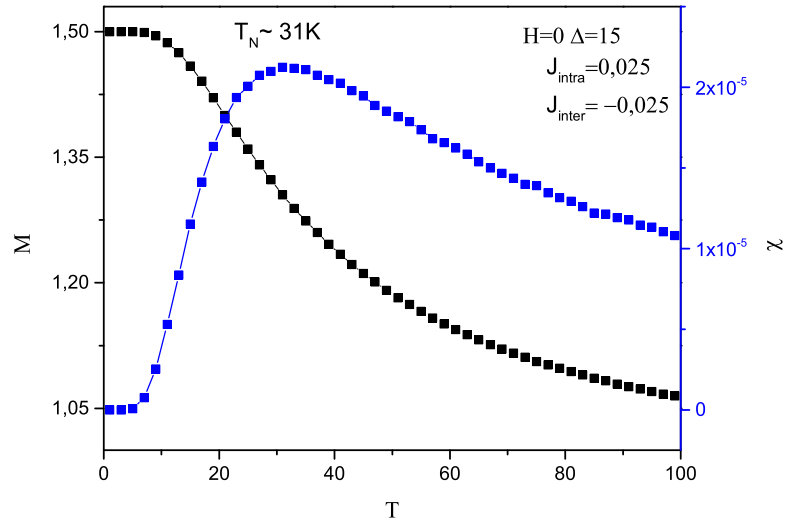
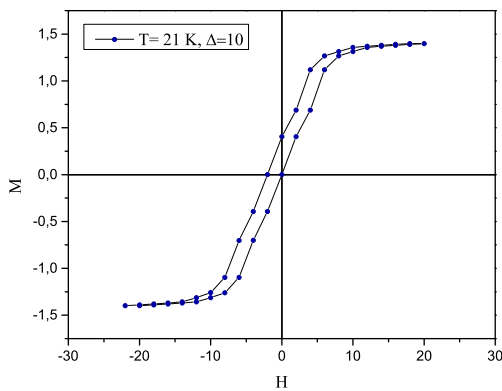
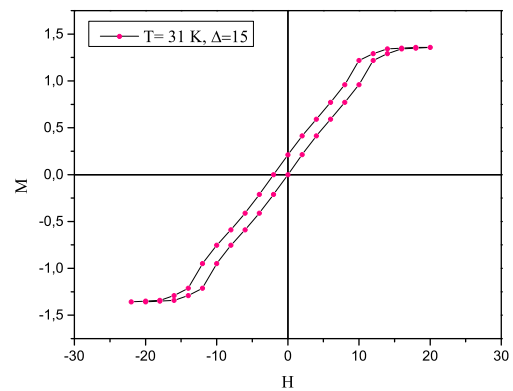


FIGURE 3.21 – Profils de l’aimantation et de la susceptibilité en fonction de la température.



(a)  $J_{intra} = 0.025, J_{inter} = -0.025$



(b)  $J_{intra} = 0.025, J_{inter} = -0.025$

FIGURE 3.22 – Les cycles d’hystérésis du composé  $Sr_2YRuO_6$  en fonction du champ magnétique externe.

les figures 3.22(a) et 3.22(b) sont asymétriques par rapport à l'axe  $H = 0$ . Ce résultat est confirmé par des études expérimentales, voir par exemple les références [212-214]. Ce phénomène est dû à l'effet de biais d'échange, produit par les interactions antiferromagnétiques entre les atomes magnétiques du composé  $Sr_2YRuO_6$ .

### 3.4.3 $Ba_2EuOsO_6$

En partant de l'équation du Hamiltonien, nous étudions différentes configurations stables de la double pérovskite à base de terres rares  $Ba_2EuOsO_6$  en l'absence de fluctuations de température ( $T = 0$ ). En fait, nous avons établi les différents diagrammes de phase dans différents paramètres physiques : les interactions de couplage d'échange  $J_{Os-Os}$ ,  $J_{Os-Eu}$  et  $J_{Eu-Eu}$ , le champ externe et le champ cristallin.

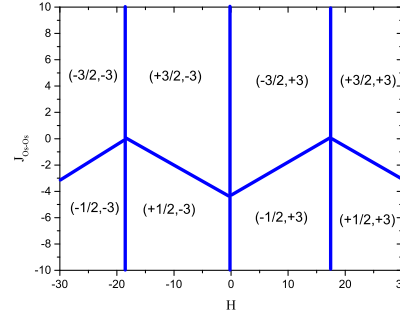
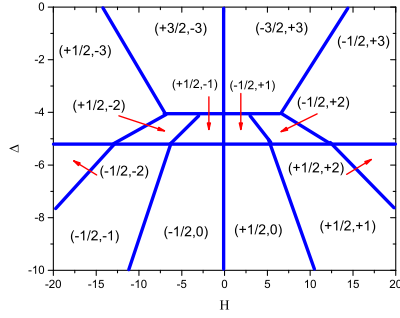
#### Diagrammes des états fondamentaux

Les phases les plus stables correspondent aux énergies minimales calculées à partir du Hamiltonien. Le nombre total de configurations possibles du système à spins mixtes est de  $4 \times 7 = 28$  configurations. Dans ce cadre, on présente sur les figures 3.23 les diagrammes de phase de l'état fondamental dans les plans :  $(H, \Delta)$ ,  $(H, J_{Os-Os})$ ,  $(H, J_{Os-Eu})$ ,  $(H, J_{Eu-Eu})$ ,  $(\Delta, J_{Os-Os})$ ,  $(\Delta, J_{Os-Eu})$  et  $(\Delta, J_{Eu-Eu})$  manifestant les configurations stables, respectivement. En fait, la figure 3.23(a) illustre les configurations stables dans le plan  $(H, \Delta)$  pour  $J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$ ,  $J_{Eu-Eu} = 1$ . Ces quatorze phases stables sont :  $(+3/2, -3)$ ,  $(-3/2, +3)$ ,  $(+1/2, -3)$ ,  $(-1/2, +3)$ ,  $(\pm 1/2, \pm 2)$ ,  $(\pm 1/2, \pm 1)$ ,  $(\pm 1/2, 0)$ . Une symétrie parfaite est présente dans cette figure selon l'axe  $H = 0$ . De plus, les phases ayant des valeurs maximum des moments se produisent pour les basses valeurs absolues du champ cristallin. Les phases avec des valeurs de moment faibles s'avèrent stables pour les valeurs faibles du champ magnétique externe  $H$ , voir figure 3.23(a).

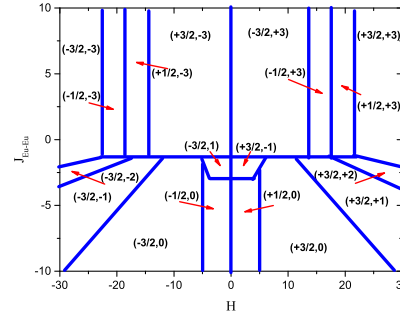
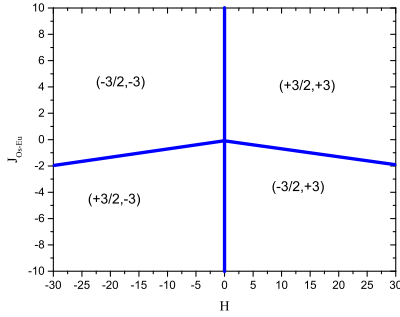
D'après la figure 3.23(b), tracée dans le plan  $(H, J_{Os-Os})$  pour  $\Delta = 0$ ,  $J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$ , la symétrie est toujours présente suivant l'axe  $H = 0$ . En outre, les phases stables sont :  $(\pm 3/2, \pm 3)$  et  $(\pm 1/2, \pm 3)$ . Les configurations avec des valeurs de moment maximales sont stables pour des valeurs positives de l'interactions de couplage d'échange  $J_{Os-Os}$ . Tandis que pour les valeurs négatives de ce paramètre, les phases stables sont celles avec des valeurs de moment de spin faibles. Pour inspecter les phases stables dans le plan  $(H, J_{Os-Eu})$  pour  $J_{Os-Os} = -1$ ,  $J_{Eu-Eu} = 1$  et  $\Delta = 0$ , nous avons tracé sur la figure 3.23(c) les résultats obtenus. Seules quatre phases sont stables, comme représentées sur cette figure, à savoir :  $(\pm 3/2, \pm 3)$ . La symétrie parfaite des figures 3.23(a) et 3.23(b) est toujours présente sur celle-là.

Afin d'explorer les configurations stables dans le plan  $(H, J_{Eu-Eu})$ , nous reportons dans la figure 3.23(d) les phases stables obtenues pour  $J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $\Delta = 0$ . À partir de cette figure, on constate que les phases  $(\pm 1/2, 0)$  et  $(\pm 3/2, 0)$  sont stables pour les valeurs négatives de  $J_{Eu-Eu}$  et de faibles valeurs absolues du champ magnétique externe  $H$ . Tandis que pour les larges valeurs positives du couplage d'interaction d'échange  $J_{Eu-Eu}$ , les phases stables sont celles avec des valeurs de moment maximales :  $(\pm 3/2, \pm 3)$ . La symétrie antérieure concernant  $H = 0$ , observée sur les figures 3.23(a), 3.23(b) et 3.23(c), est toujours présente sur cette figure.

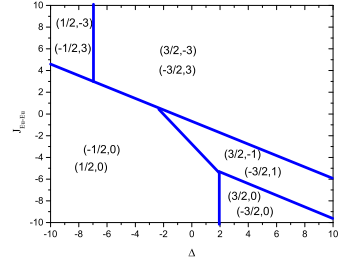
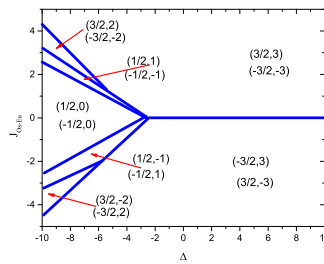
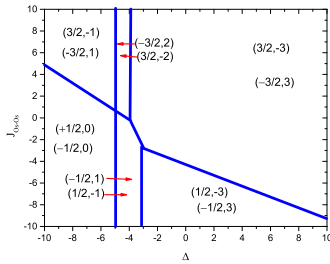
D'autre part, nous présentons dans le plan  $(\Delta, J_{Os-Os})$  les phases stables obtenues pour  $J_{Os-Eu} = -1$ ,  $J_{Eu-Eu} = 1$  et  $H = 0$ , à savoir :  $(+3/2, -3)$ ,  $(-3/2, +3)$ ,  $(+3/2, -2)$ ,



(a)  $J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$  (b)  $\Delta = 0, J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$



(c)  $J_{Os-Os} = -1, J_{Eu-Eu} = 1$  et  $\Delta = 0$  (d)  $J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $\Delta = 0$



(e)  $J_{Os-Eu} = -1, J_{Eu-Eu} = 1$  et (f)  $J_{Os-Os} = -1, J_{Eu-Eu} = 1$  et (g)  $J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $H = H = 0$   $H = 0$   $0$

FIGURE 3.23 – Diagrammes des états fondamentaux.

$(-3/2, +2)$ ,  $(+3/2, -1)$ ,  $(-3/2, +1)$ ,  $(+1/2, -1)$ ,  $(-1/2, +1)$ ,  $(+1/2, -3)$ ,  $(-1/2, +3)$  et  $(\pm 1/2, 0)$ , voir la figure 3.23(e). Toutes ces phases se sont révélées stables pour  $\Delta$  prenant des valeurs négatives. Alors que, pour  $\Delta$  avec des larges valeurs positives, les seules phases stables sont :  $(+3/2, -3)$ ,  $(-3/2, +3)$ ,  $(+1/2, -3)$  et  $(-1/2, +3)$ . Nous présentons dans la figure 3.23(f) tracées dans le plan  $(\Delta, J_{Os-Eu})$  les phases stables obtenues pour pour  $J_{Os-Os} = -1, J_{Eu-Eu} = 1$  et  $H = 0$ . Les phases stables trouvées pour  $\Delta$  prenant des valeurs négatives sont :  $(\pm 3/2, \pm 3)$ ,  $(\pm 3/2, \pm 2)$ ,  $(\pm 1/2, \pm 1)$  et  $(\pm 1/2, 0)$ , voir figure 3.23(f). Alors que, pour  $\Delta$  prenant des valeurs positives, les seules phases stables sont :  $(\pm 3/2, \pm 3)$ . Pour compléter cette étude, on présente dans le plan  $(\Delta, J_{Eu-Eu})$  correspondant à la figure 3.23(g), les configurations stables pour  $J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $H = 0$ . Les phases stables obtenues

sont :  $(+3/2, -3), (-3/2, +3), (+3/2, -1), (-3/2, +1), (+1/2, -, 3), (-1/2, +3), (\pm 3/2, 0)$  et  $(\pm 1/2, 0)$ . A partir de cette figure, on constate que pour les valeurs positives de l'interaction de couplage d'échange  $J_{Eu-Eu}$  et du champ cristallin  $\Delta$ , les seules phases stables sont  $(+3/2, -3), (-3/2, +3)$ . Alors que, pour les valeurs négatives de ces paramètres, les seules phases stables sont :  $(\pm 1/2, 0)$ .

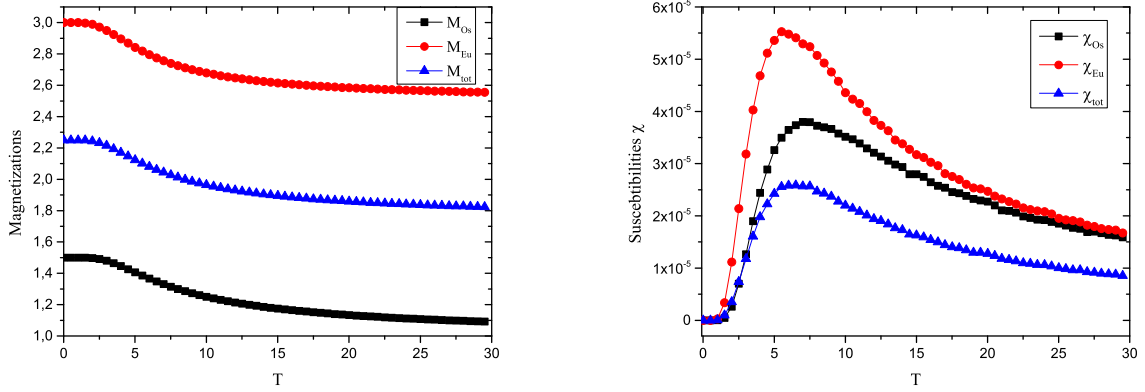
### Résultats Monte Carlo

Dans cette section, les propriétés magnétiques de la double pérovskite à base de terres rares  $Ba_2EuOsO_6$  est simulé en employant l'approche Monte Carlo. La première investigation concerne le comportement des aimantations totales et partielles, ainsi que les susceptibilités magnétiques totales et partielles, présenté sur les figures 3.24(a) et 3.24(b), tracé pour  $\Delta = 0$ ,  $H = 0$  et  $J_{Os-Os} = J_{Eu-Os} = -1$ ;  $J_{Eu-Eu} = 1$ . En fait, la figure 3.24(a) montre que pour des valeurs de température très basses, les moments de spin de chaque élément ( $s = 3$  et  $\sigma = 3/2$ ) sont respectivement atteints. De plus, la valeur totale de l'aimantation  $M_{tot} = (s + \sigma)/2 = (3 + 3/2)/2 = 2,25$  est aussi confirmée par les simulations de Monte Carlo. Le fait d'imposer un comportement nano-structure au système étudié conduit à des aimantations qui ne disparaissent pas pour les grandes valeurs de température.

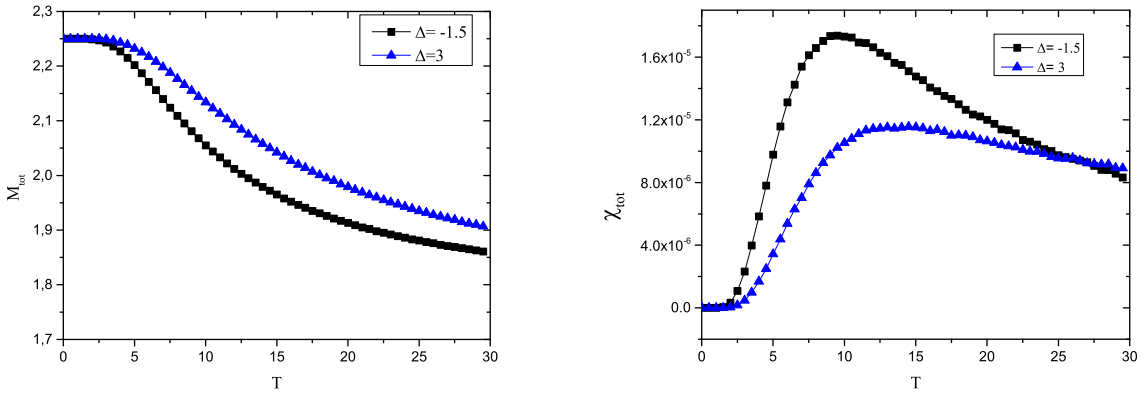
En ce qui concerne les susceptibilités magnétiques totale et partielle, la figure 3.24(b) résume le comportement de ces paramètres en fonction de la température. A partir de cette figure, le pic de susceptibilité magnétique de l'élément Europium (moment de spin  $\sigma$ ) est situé à  $T_{Eu} = 5,5K$ , tandis que le pic de susceptibilité magnétique correspondant à l'élément Osmium (moment de spin  $s$ ) est situé à  $T_{Os} = 7,5K$ . Le pic de susceptibilité magnétique total est placé à  $T_{tot} = 6,5K$ . De telles valeurs montrent que l'élément Europium ( $Eu$ ) se désordonne avant l'élément Osmium ( $Os$ ). L'effet du champ cristallin sur l'aimantation totale, est illustré en figure 3.24(c) en fonction de la température pour  $H = 0$ ,  $J_{Os-Os} = J_{Eu-Os} = -1$ ;  $J_{Eu-Eu} = 1$  et différentes valeurs de  $\Delta = -1, 5$  et  $3$ . Pour les valeurs négatives du champ cristallin, ( $\Delta = -1, 5$ ), la phase paramagnétique apparaît aussitôt tandis qu'elle est retardée pour les valeurs positives de ce paramètre, voir figure 3.24(c). Un tel résultat est confirmé par le comportement de la susceptibilité correspondante en fonction de la température, voir figure 3.24(d). En fait, le pic correspondant de chaque courbe de susceptibilité est déplacé vers une valeur de température plus élevée lors de l'augmentation du champ cristallin. Ceci est dû à la compétition entre le désordre induit par le champ cristallin et la fluctuation thermique.

Un comportement antiferromagnétique évident du composé  $Ba_2EuOsO_6$  a été observé à  $67K$ , voir la référence [142]. L'état fondamental de l'ion  $Eu^{3+}$  est non magnétique. Par conséquent, dans la région des basses températures, la contribution de l'ion  $Eu^{3+}$  aux propriétés magnétiques de  $Ba_2EuOsO_6$  est négligeable, ce qui indique que les propriétés magnétiques susmentionnées sont attribuées à l'ion  $Os^{5+}$ . La dépendance en température de la chaleur spécifique pour  $Ba_2EuOsO_6$  montre une anomalie de chaleur spécifique de type  $\lambda$  observée à  $67K$ , ce qui correspond à l'ordre antiferromagnétique des moments  $Os^{5+}$  par les mesures de susceptibilité magnétique [142].

D'autre part, Makoto Wakeshima et al.[197] ont montré que lorsqu'on remplace l'élément  $Eu$  par  $Nd$ , les mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique du moment  $Os^{5+}$  présentent un ordre antiferromagnétique à longue portée en dessous de  $65K$ , voir la référence [197]. De plus, ces auteurs ont trouvé un ordre antiferromagnétique du moment  $Nd^{3+}$  qui apparaît à une basse valeur de température  $T = 25K$ . Leurs moments mesurés à  $2,5K$  sont respectivement de  $1,3$  et  $1,7\mu_B$  pour  $Nd^{3+}$  et  $Os^{5+}$  [197].



(a)  $\Delta = 0, H = 0, J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$  et (b)  $\Delta = 0, H = 0, J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$



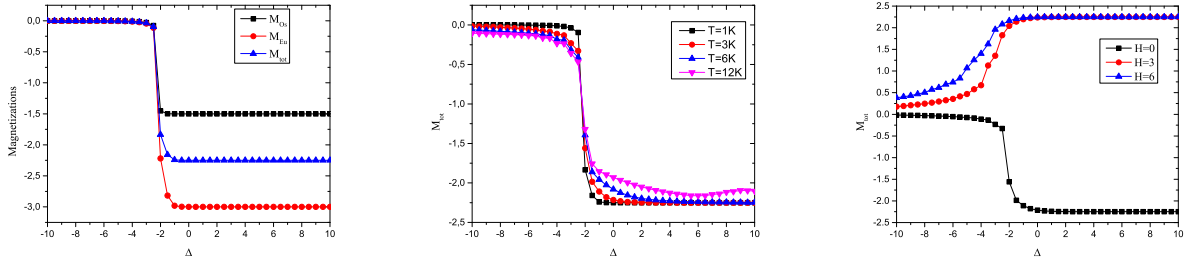
(c)  $H = 0, J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$  (d)  $H = 0, J_{Os-Os} = J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$

FIGURE 3.24 – Le comportement thermique des aimantations et des susceptibilités partielles et totales de la double pérovskite  $Ba_2EuOsO_6$ .

On analyse le comportement des aimantations totales et partielles en fonction du champ cristallin, tracé à la figure 3.25(a) pour une valeur de température fixe  $T = 1K$ ,  $H = 0$  et des valeurs d'interaction de couplage d'échange sélectionnées  $J_{Os-Os} = J_{Eu-Os} = -1$ ;  $J_{Eu-Eu} = 1$ . Pour  $\Delta < -2$ , le système subit la phase paramagnétique ( $M = 0$ ); tandis que pour  $\Delta > -2$ , les valeurs de saturation des aimantations totales et partielles :  $M_{Eu} = -3$ ,  $M_{Os} = -3/2$  et  $M_{tot} = -2,25$  sont atteintes comme déjà confirmé par le diagramme de phase de l'état fondamental, voir figure 3.23(c). De plus, la figure 3.23(a) confirme aussi ce comportement, où elle montre la coexistence des deux phases  $(+3/2, -3)$  et  $(-3/2, +3)$  pour  $H = \Delta = 0$ .

Le même comportement est exploré en figure 3.25(b) pour  $H = 0$ ,  $J_{Os-Os} = J_{Eu-Os} = -1$ ;  $J_{Eu-Eu} = 1$ , tout en variant les valeurs de température  $T = 1, 3, 6$  et  $12K$ . On constate que l'effet d'accroître les valeurs de température fixes en fonction du champ cristallin  $\Delta$  conduit le système vers la phase désordonnée. En plus, on remarque que l'aimantation de saturation totale augmente pour des valeurs positives de  $\Delta$  tandis qu'elle diminue pour les valeurs

négatives de ce dernier. En outre, une transition de phase du premier ordre est associée à ce comportement en  $\Delta = -2$ . L'effet de la variation du champ magnétique externe est illustré à la figure 3.25(c), pour  $T = 1K$ ,  $J_{O_s-O_s} = J_{Eu-O_s} = -1$ ,  $J_{Eu-Eu} = 1$  et des valeurs sélectionnées du champ externe  $H = 0, 3$  et  $6$ . Pour  $H = 0$ , l'effet d'augmenter le champ cristallin sur les aimantations totales est de passer de la phase désordonnée ( $M_{tot} = 0$ ) à la phase ordonnée ( $M_{tot} = -2.25$ ). Cette transition est une transition du premier ordre au point  $\Delta = -2$ . Lorsqu'on augmente le champ magnétique externe ( $H = 3$  et  $6$ ), le champ cristallin varie en imposant la phase ordonnée de l'aimantation totale en atteignant sa valeur de saturation ( $M_{tot} = +2, 25$ ). Dans ce cas, la transition depuis la phase désordonnée à la phase ordonnée est du deuxième ordre.



(a)  $T = 1, H = 0, J_{O_s-O_s} = J_{Eu-O_s} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$  (b)  $H = 0, J_{O_s-O_s} = J_{O_s-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$  (c)  $T = 1, J_{O_s-O_s} = J_{O_s-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$

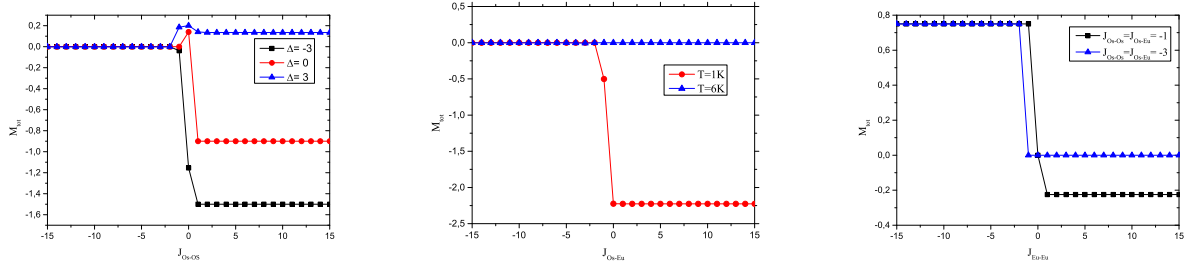
FIGURE 3.25 – Les aimantations partielles et totales en fonction du champ cristallin.

En mettant l'accent sur l'effet de la variation de différentes interactions de couplage d'échange  $J_{O_s-O_s}$ ,  $J_{Eu-O_s}$  et  $J_{Eu-Eu}$  sur le comportement de l'aimantation totale, nous présentons les résultats obtenus sur la figure 3.26. En fait, la figure 3.26(a) correspond à cette variation de  $J_{O_s-O_s}$  pour différentes valeurs du champ cristallin  $\Delta = -3, 0, 3$  et  $T = 1K$ ,  $J_{Eu-O_s} = -1$ ;  $J_{Eu-Eu} = 1$ . Il est évident que pour  $J_{O_s-O_s} < -2$ , la phase paramagnétique persiste. Alors que pour  $J_{O_s-O_s} > -2$ , une transition du premier ordre se déroule en plus de la phase ordonnée tout en respectant le signe du champ cristallin.

La variation du paramètre  $J_{Eu-O_s}$  est illustré sur la figure 3.26(b) pour une valeurs fixes de  $\Delta = 0$ ,  $J_{O_s-O_s} = -1$ ;  $J_{Eu-Eu} = 1$  et différentes valeurs de température :  $T = 1$  et  $6K$ . De cette figure, on voit que la phase paramagnétique demeure toujours pour  $T = 6K$ , tandis que la phase ordonnée apparaît pour  $T = 1K$  lorsqu'on augmente le paramètre  $J_{Eu-O_s}$ . Enfin, le comportement de varier le paramètre  $J_{Eu-Eu}$  est illustré sur la figure 3.26(c) pour la valeur du champ cristallin  $\Delta = 0$ , une température  $T = 1K$  et différentes valeurs d'interactions de couplage d'échange  $J_{O_s-O_s} = J_{Eu-O_s} = -1$  et  $-3$ . Une transition de premier ordre apparaît lors de l'augmentation des valeurs de ce paramètre au point  $J_{Eu-Eu} = -2$ . Aussi pour  $J_{Eu-Eu} < -2$ , les aimantations totales ne sont pas affectées par la variation de ce paramètre.

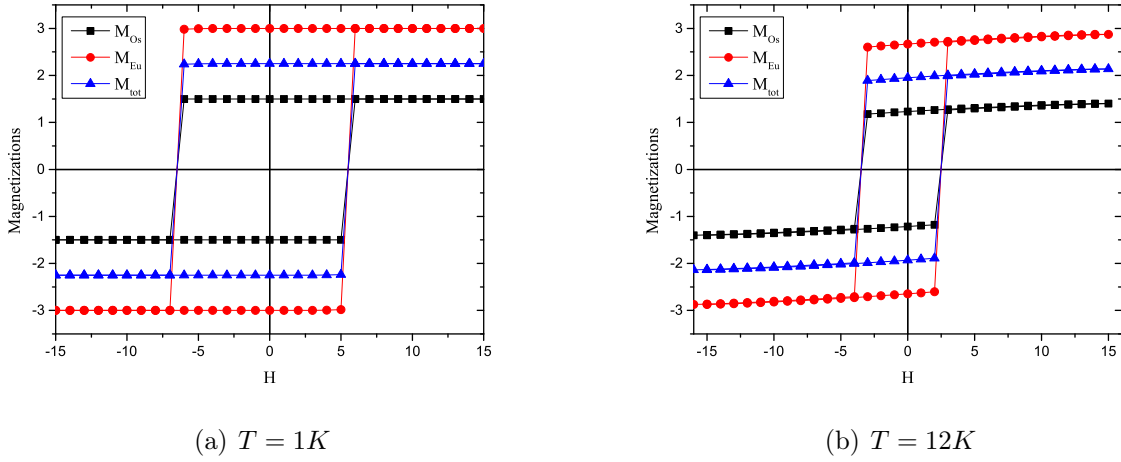
Le bilan des cycles d'hystérésis est reporté en figure 3.27 pour  $\Delta = 0$ ,  $J_{O_s-O_s} = J_{Eu-O_s} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$ . Depuis ces figures, comme prévu, lorsqu'on augmente la température de  $T = 1K$  (figure 3.27(a)) à la valeur  $T = 12K$  (figure 3.27(b)), non seulement le champ coercitif correspondant diminue mais aussi la surface des cycles.

Pour compléter cette étude, nous illustrons dans la figure 3.28 les boucles d'hystérésis des aimantations totales pour  $\Delta = 0$ ,  $J_{O_s-O_s} = J_{Eu-O_s} = -1$ ,  $J_{Eu-Eu} = 1$ . En fait, la fi-



(a)  $T = 1, J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$  (b)  $\Delta = 0, J_{Os-Os} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$  (c)  $\Delta = 0, T = 1$

FIGURE 3.26 – Les aimantations totales en fonction des couplages d’interaction d’échange en l’absence du champ magnétique externe.



(a)  $T = 1K$

(b)  $T = 12K$

FIGURE 3.27 – Les cycles d’hystérésis des aimantations partielles et totales pour  $\Delta = 0, J_{Os-Eu} = -1$  et  $J_{Eu-Eu} = 1$ .

gure 3.28(a) démontre ces cycles d’hystérésis pour différentes valeurs de température  $T = 1, 6$  et  $12K$ . Cette figure reconferme les résultats déjà connus de la réduction des surfaces des cycles qu’en augmentant la température ainsi le champ coercitif correspondant et l’aimantation de saturation lorsqu’on augmente la température. Concernant le effet de la variation du champ cristallin sur les cycles d’hystérésis, un tel résultat est présenté sur la figure 3.28(b) pour différentes valeurs de ce paramètre :  $\Delta = -3, -1, 5$  et  $3$ . On constate que la surface des cycles décroît lors de la diminution des valeurs du champ cristallin. Ceci est en bon accord avec le Hamiltonien, où la diminution du champ cristallin mène à la fermeture de la surface du cycle.

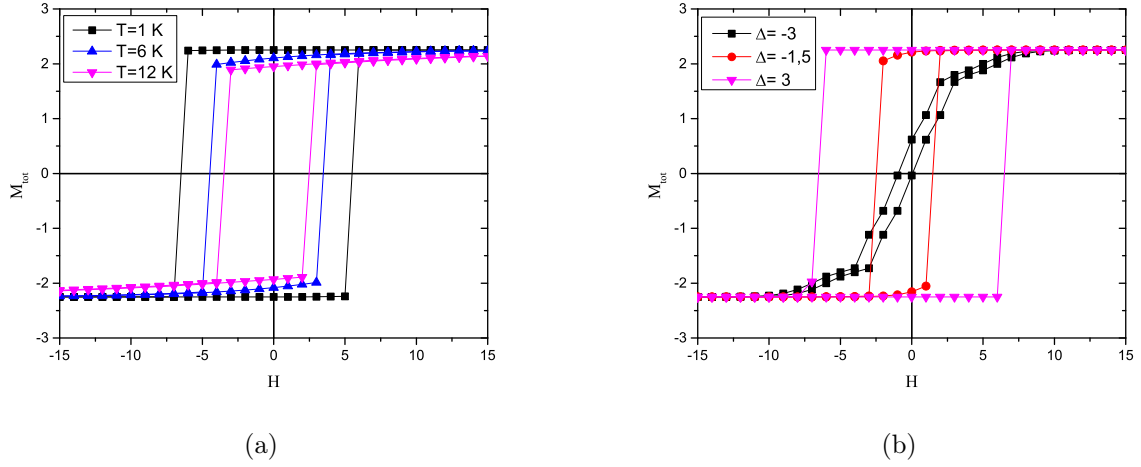


FIGURE 3.28 – Les cycles d’hystérésis des aimantations totales pour  $\Delta = 0$ ,  $J_{Os-Os}=J_{Os-Eu}=-1$  et  $J_{Eu-Eu}=1$ .

## 3.5 Conclusion

### 3.5.1 $YMnO_3$

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques de l’oxyde de manganite d’yttrium  $YMnO_3$  qui peut cristalliser suivant soit la structure hexagonale (h-YMO) ou la structure orthorhombique (o-YMO). Ces deux structures sont étudiées à l’aide des Simulations Monte Carlo sous l’algorithme de Metropolis.

Les diagrammes de phases à l’état fondamental ont été étudiés dans le but de connaître l’état du système à température nulle en plus des différentes phases stables. D’après ces diagrammes en fonction du champ extérieur  $H$ , champ cristallin  $\Delta$  et des couplages d’interactions d’échange des deux structures (h-YMO) et (o-YMO), on a constaté une même topologie qualitative, mais quantitativement différente, la chose qui est due à la différence du nombre des proches voisins des deux structures.

D’autre part, nous avons examiné et discuté le comportement critique et la dépendance des aimantations et des susceptibilités en fonction de la température, le champ cristallin, les interactions de couplage d’échange et le champ magnétique externe. Nous avons remarqué que l’effet de varier les couplages d’interactions d’échange sur les aimantations est d’augmenter ces derniers. Tandis que les susceptibilités se sont déplacées vers les valeurs à haute température selon l’effet des couplages. L’analyse des cycles d’hystérésis a montré que l’effet d’accroître la température diminue la surface des cycles et ainsi diminue les pertes d’énergie.

### 3.5.2 $Sr_2YRuO_6$

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés magnétiques de la double pérovskite  $Sr_2YRuO_6$  à l’aide de simulations de Monte Carlo. Dans une première étape, nous avons présenté et discuté les diagrammes de phase de l’état fondamental, en l’absence de toute température ( $T = 0$ ). Nous avons montré l’effet de la compétition entre le champ cristallin et le couplage d’échange  $J_{intra}$  et  $J_{inter}$ . On trouve que les quatre phases possibles sont stables

dans le plan  $(J_{intra}, \Delta)$  pour les valeurs de  $H = 0$  et  $J_{inter} = 1$ . Nous avons également constaté que pour des valeurs très négatives du champ cristallin avec  $\Delta < -1$  et  $J_{intra} < 10$ , on remarque l'existence des phases quadratiques  $\pm 1/2$  avec une énergie minimale. Alors que pour  $J_{intra} > 10$  et  $\Delta > -1$ , les phases stables sont  $\pm 3/2$ . Ces phases sont séparées par une courbe linéaire à pente négative dans le plan  $(J_{intra}, \Delta)$ .

Les boucles d'hystérésis du composé  $Sr_2YRuO_6$  tracées en fonction du champ magnétique externe sont présentées et discutées. Pour  $\Delta = 10$ , ( $J_{intra} = 0,025$ ,  $J_{inter} = -0,025$ ) et la valeur de température fixée :  $T = 21K$ , la saturation est atteinte à  $H = 10$ . La saturation retardée de l'aimantation est causée par la compétition entre la valeur négative du couplage d'échange et l'effet croissant de la température et du champ cristallin. En plus, la non symétrie du cycle d'hystérésis par rapport à  $H = 0$  est causé par l'effet de la petite taille du système et des bords ouverts. Nous avons également obtenu la température de Néel de ce composé  $Sr_2YRuO_6$  ( $T_N \simeq 31K$ ). Les résultats obtenus dans ce travail sont en bon accord avec l'expérimental publié antérieurement, voir référence [141].

### 3.5.3 $Ba_2EuOsO_6$

Dans ce travail, les propriétés magnétiques du  $Ba_2EuOsO_6$  à base de terres rares à double pérovskite ayant des spins mélangés ( $\sigma(Os) = 3/2$  et  $s(Eu) = 3$ ) ont été étudiées à l'aide de simulations de Monte Carlo. La stabilité des 28 configurations possibles a été étudiée en détail dans les diagrammes de phase de l'état fondamental. Une symétrie parfaite est présente dans le plan  $(H, \Delta)$  selon l'axe  $H = 0$ . Les phases avec les valeurs maximales de moment se révèlent stables pour les faibles valeurs absolues du champ cristallin, alors que celles avec les faibles valeurs de moment de spin sont stables pour les faibles valeurs du champ magnétique externe  $H$ .

Lors des simulations de Monte Carlo, nous avons étudié les aimantations et les susceptibilités magnétiques partielles et totales. On a remarqué que le comportement thermique des aimantations ne s'annule pas pour les larges valeurs de température, ce qui est causé par le comportement des systèmes nano. À partir de la courbe de susceptibilité magnétique totale, le pic de ce paramètre correspond à la température de transition du composé. Ce résultat indique que le composé  $Ba_2EuOsO_6$  transite à cette valeur de température spécifique. On constate que l'augmentation de la température a pour effet de conduire vers la phase désordonnée. En fait, les valeurs de saturation de l'aimantation totale diminuent avec l'augmentation des valeurs de température. Il est également montré que pour les valeurs négatives du champ cristallin ( $\Delta < 0$ ), la phase paramagnétique persiste. Tandis que, pour les valeurs positives de ce paramètre, une transition du premier ordre se produit et les aimantations totales et partielles subissent leurs valeurs de saturation.

# Magnetic properties of the double perovskite compound $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$

N. EL Mekkaoui<sup>1,†</sup>, S. Idrissi<sup>1</sup>, S. Mtougui<sup>1</sup>, I. EL Housni<sup>1</sup>, R. Khalladi<sup>1</sup>, S. Ziti<sup>2</sup>, H. Labrim<sup>3</sup>, and L. Bahmad<sup>1,‡</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCS*i*), Mohammed V University, Faculty of Sciences, B.P. 1014 Rabat, Morocco

<sup>2</sup>Intelligent Processing and Security of Systems, Mohammed V University in Rabat, Faculty of Sciences, B.P. 1014 Rabat, Morocco

<sup>3</sup>USM/DERS/ Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat, Morocco

(Received 15 February 2019; revised manuscript received 10 July 2019; published online 30 August 2019)

We study the magnetic properties of the double perovskite ruthenate compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  using Monte Carlo simulations (MCS). We elaborate the ground state phase diagrams for all possible and stable configurations. The magnetizations and the susceptibilities as a function of temperature for the studied system are also reported. The effects of the exchange coupling interactions and the crystal field are examined and discussed. On the other hand, since the compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  exhibits an antiferromagnetic behavior, we find its Néel temperature,  $T_N \approx 31$  K, which is in good agreement with the experimental results in the literature. To complete this study, the hysteresis loops and the coercive field as a function of the external magnetic field are also obtained for fixed values of the physical parameters.

**Keywords:** Monte Carlo, Ising model, antiferromagnetics, magnetic properties of nanostructures

**PACS:** 75.75.-c, 05.10.Ln, 64.60.De, 75.50.Ee

**DOI:** 10.1088/1674-1056/ab3441

## 1. Introduction

The compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  belongs to the family of double perovskites with general formula  $A_2BB'O_6$ , where the site occupied by a large cation  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  is capable of 12-fold coordination by oxygen, while the  $B$  and  $B'$  sites represent smaller cations suitable for octahedral coordination, generally being lanthanides, yttrium, or 4d/5d transition metals.<sup>[1,2]</sup> The compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  is really interesting, with a frail equilibrium between ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) interactions engendering a complex magnetic response initially described as “anomalous”.<sup>[1]</sup> The compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  crystallizes in the ordered double perovskite structure with  $\text{Ru}^{5+}$  ions described by an FCC magnetic system, which align in an AFM structure at low temperature.<sup>[3]</sup> Specific heat and magnetic susceptibility measurements reveal two phase transitions at  $\sim 30$  K and  $\sim 26$  K respectively,<sup>[1]</sup> while the physical state of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  between these two transition temperatures continues to be elucidated. Additional interest in this material is originated from the occurrence of superconductivity when Ru is partially (up to 15%) replaced by Cu in both powders<sup>[3–7]</sup> and single crystals,<sup>[8–10]</sup> with superconducting volume fractions still under 10%. A broad knowledge of the magnetic state of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  is fundamental to understand how the superconducting and ferromagnetic order parameters can adjust themselves in the crystal lattice.<sup>[11]</sup> However, since only one magnetic sublattice is present in  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ , this knowledge will contribute to the characterization of other double perovskites with two magnetic sublattices, like  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  which are interesting for their potential application in spin electronics at room

temperature.<sup>[12]</sup> Hence, even though  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  was synthesized 30 years ago as reported in Ref. [13], crucial and precise analysis of the experimental results with different techniques is still needed. The anomalies possess unusual transport and magnetic properties that emphasize the strong interplay of spin, charge, and orbital degrees of freedom. In some of our recent works,<sup>[14–23]</sup> we have provided the magnetic behavior and phase diagrams using Monte Carlo simulations for the perovskite  $\text{BiFeO}_3$ , also we have presented and discussed the corresponding hysteresis cycles.

Within this context, the goal of this paper is to make a theoretical investigation of the magnetic properties of the  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  compound. To reach this goal, a thoughtful analysis of the ground states, magnetizations, and susceptibilities as a function of the temperature and the effect of the crystal field along with the behavior of the hysteresis loop are discussed.

This paper is organized as follow. In Section 2, we present the model and the Hamiltonian describing the compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ . Section 3 is devoted to the interpretation of the obtained results from the ground state phase diagrams as well as from the Monte Carlo simulations. In Section 4, we provide our conclusions.

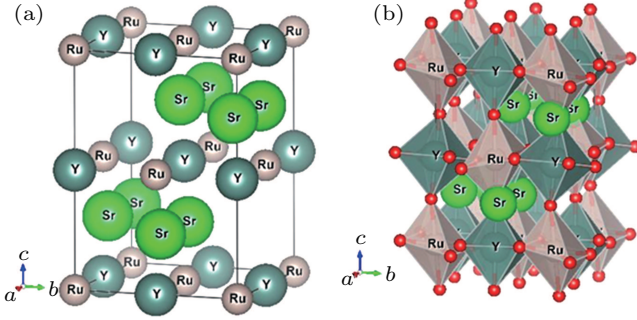
## 2. Theoretical model

The theoretical model used to simulate the magnetic properties of the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  using Monte Carlo simulation is presented in this section. The structure of the studied compound corresponds to the space group  $P_{21}/n$  as presented in Fig. 1.<sup>[24]</sup> The unit cell crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  is illustrated in Fig. 1(a), whereas the octahedrons

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: [n.elmekkaoui@gmail.com](mailto:n.elmekkaoui@gmail.com)

<sup>‡</sup>Corresponding author. E-mail: [bahmad@fsr.ac.ma](mailto:bahmad@fsr.ac.ma)

of  $\text{RuO}_6$  and  $\text{YO}_6$  are presented in Fig. 1(b). The structural parameters of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  are listed in Table 1 according to Ref. [25]. The coordinates of the atoms Sr, Y, Ru, O1, O2, and O3 are given in Table 2.[25]



**Fig. 1.** (a) The unit cell crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ , and (b)  $\text{RuO}_6$ ,  $\text{YO}_6$  octahedrons.

**Table 1.** Structure parameters of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ . [25]

Structure parameters	Values
Space group	$P21/n$
Cell parameters	$a = 5.7761 \text{ \AA}$ , $b = 5.7840 \text{ \AA}$ , $c = 8.1689 \text{ \AA}$ , $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , $\beta = 90.2087^\circ$

**Table 2.** Coordinates of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ . [25]

Site	X	Y	Z	Magnetic moment/ $\mu_B$
Sr	0.0053	0.0267	0.2379	0
Y	1/2	0	0	0
Ru	1/2	0	1/2	3/2
O1	0.2648	0.2954	0.0338	0
O2	0.1988	0.7710	0.0345	0
O3	0.9331	0.4865	0.2352	0

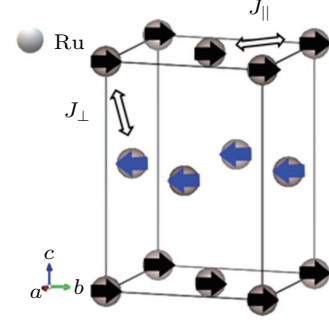
The magnetic ordering of this compound can occur only by the Ru moments as illustrated in Fig. 2. The Hamiltonian controlling the system reads

$$H_S = -J_{\parallel} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^{\parallel} S_j^{\parallel} - J_{\perp} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^{\perp} S_j^{\perp} - H \sum_i S_i - \Delta \sum_i S_i^2. \quad (1)$$

In the above equation, the notation  $\langle i, j \rangle$  corresponds to the nearest-neighbors' spins. The spins  $S_i$  of the Ru atom take the values  $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$ . The exchange coupling constant is denoted by  $J$ . The last two terms are the Zeeman energy and the crystal field energy, where  $H$  and  $\Delta$  are the external magnetic field and the crystal field, respectively. The notations  $\perp$  and  $\parallel$  stand for the perpendicular and parallel directions. The external magnetic field  $H$  and the crystal field  $\Delta$  are acting on all the system spins. The crystal field is originated from the competition between Ru–O interactions in this compound. In order to simulate this system's magnetic behavior, with the above Hamiltonian, Monte Carlo simulations are performed under the Metropolis algorithm.

In this work, we give all physical parameters in the MKSA units. In fact, the temperature is in Kelvin, the energies are in Joule, and the external magnetic and crystal fields

are in Tesla. For simplicity, we have fixed the Boltzmann constant at its unit value  $K_B = 1$  (dimensionless). This is the case for the earlier references.[15,16,20,23,26–28]



**Fig. 2.** The unit cell of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ , showing the only magnetic Ru ions.

The magnetic properties of the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  are investigated using Monte Carlo simulations. The calculations are performed to simulate the Hamiltonian given in Eq. (1), considering the cyclic boundary conditions. For each spin configuration, we perform  $10^5$  Monte Carlo steps eliminating the first  $10^4$  generated configurations. While skimming all the system sites, single-flip attempts are made, and they either are accepted or rejected according to the Metropolis algorithm. In fact, the average of each parameter has been obtained for each Monte Carlo simulation, when averaging over several initial conditions, under the well-known Jackknife method.[29] For every iteration, the following parameters are calculated.

The internal energy per site

$$E = \frac{\langle H_S \rangle}{N_T}, \quad (2)$$

where  $N_T$  is the total number of atoms consisting the unit cell.

The magnetization of the system

$$M = \left\langle \sum_i S_i / N_T \right\rangle. \quad (3)$$

The susceptibility  $\chi$  is given by

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{K_B T}, \quad (4)$$

where  $K_B$  is the Boltzmann constant fixed at its unit value ( $K_B = 1$ ), and  $T$  is the absolute temperature. In this study, we will limit to the results of a fixed system size  $N_T = 5 \times 5 \times 5$ , using the free boundary conditions.

## 3. Results and discussion

### 3.1. The ground state phase diagrams

In order to study the ground state phase diagrams of the ruthenate compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ , we illustrate the corresponding phase diagrams in Figs. 3–5. The provided phase diagrams are obtained from the Hamiltonian of Eq. (1) by replacing the

spin values and comparing different energies. In the absence of any temperature fluctuations, we calculate the energy corresponding to each configuration and take the minimum one.

Figure 3 presents the ground state phase diagram in the plane  $(H, \Delta)$  for  $J_{\parallel} = 1$  and  $J_{\perp} = -1$ . The all possible four phases  $+3/2$ ,  $+1/2$ ,  $-1/2$ , and  $-3/2$  are present in this figure. For  $H > 0$ , when  $\Delta > 0$ , the phase  $+3/2$  is stable, while for  $\Delta < 0$ , the phase  $+1/2$  is the stable one. For  $H < 0$ , when  $\Delta > 0$ , the phase  $-3/2$  is stable, while for  $\Delta < 0$ , the phase  $-1/2$  is the stable one. From this figure, a perfect symmetry with respect to the external magnetic field  $H = 0$  appears. In particular, the specific point  $(H = 0, \Delta = -2)$  corresponds to the coexistence of all the phases of  $+3/2$ ,  $+1/2$ ,  $-1/2$ , and  $-3/2$ . On the other hand, for  $\Delta < -2$ , when varying the external magnetic field, the all possible phases appear in this figure. While for  $\Delta > -2$ , taking positive values, the only possible stable phases are  $+3/2$  and  $-3/2$ , this is due to the competition between the different physical parameters.

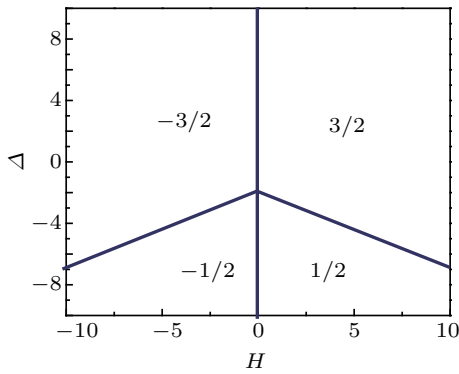


Fig. 3. Ground state phase diagram in the plane  $(H, \Delta)$  for  $J_{\parallel} = 1$  and  $J_{\perp} = -1$ .

To inspect the effect of the exchange coupling interactions, we illustrate in Fig. 4 the corresponding ground state phase diagram in the plane  $(H, J_{\parallel})$  for  $J_{\perp} = 1$  and  $\Delta = -3$ . The four possible phases are found in this figure. As shown in Fig. 3, a perfect symmetry is also present in this figure. The specific point  $(H = 0, J_{\parallel} = 6.8)$  corresponds to the coexistence of the all possible phases. In particular, for  $J_{\parallel}$  taking positive values, when varying the external magnetic field, we can find the existence of the all possible phases. While for  $J_{\parallel}$  taking negative values, the only possible stable phases are  $+1/2$  and  $-1/2$ , this is due to the antiferromagnetic behavior of the system. Such results have been confirmed experimentally in Refs. [30]–[32]. From Fig. 4, it is seen that for  $J_{\parallel} < 6.6$ , the all possible configurations are found to be stable, such results can be explained by the competition between the anisotropic effect of  $J_{\parallel}$  and the external magnetic field.

Figures 5(a) and 5(b) show the effect of the competition between the crystal field and the exchange coupling  $J_{\parallel}$  and  $J_{\perp}$ , respectively. From Fig. 5(a), the four stable phases are present in the plane  $(J_{\parallel}, \Delta)$  for the values of  $H = 0$  and  $J_{\perp} = 1$ . It

is found that for  $\Delta < -1$  and  $J_{\parallel} < 10$ , the stable phases are  $\pm 1/2$ . While for  $J_{\parallel} > 10$  and  $\Delta > -1$ , the stable phases are  $\pm 3/2$ . These phases are separated by a linear curve with negative slope in the plane  $(J_{\parallel}, \Delta)$ . In particular, for  $J_{\parallel} = 1$ , the transition between the phases  $\pm 1/2$  and  $\pm 3/2$  is located at  $\Delta = -1.86$ .

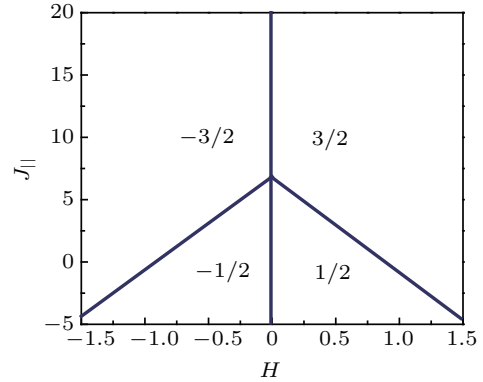


Fig. 4. Ground state phase diagram in the plane  $(H, J_{\parallel})$  for  $J_{\perp} = 1$  and  $\Delta = -3$ .

Figure 5(b), plotted in the plane  $(J_{\perp}, \Delta)$ , exhibits the same behavior with the same phases of  $\pm 1/2$  and  $\pm 3/2$ . For a fixed value of  $\Delta = -1$  and fixed exchange coupling  $J_{\parallel} = -6$ , for example, we find the stable phases to be  $\pm 3/2$  in Fig. 5. Whereas for the same value of crystal field  $\Delta = -1$  and fixed exchange coupling  $J_{\perp} = -6$ , we find that the stable phases are  $\pm 1/2$ . In particular, for  $J_{\perp} = 1$ , the transition between the phases  $\pm 1/2$  and  $\pm 3/2$  is located at  $\Delta = -2.44$ .

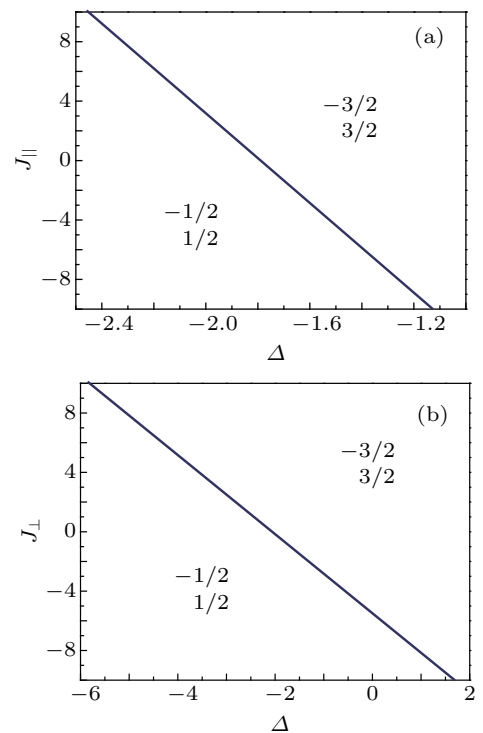
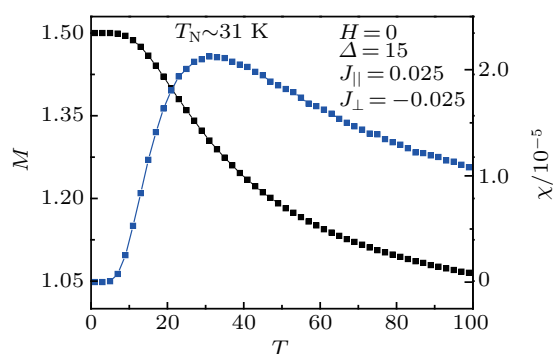


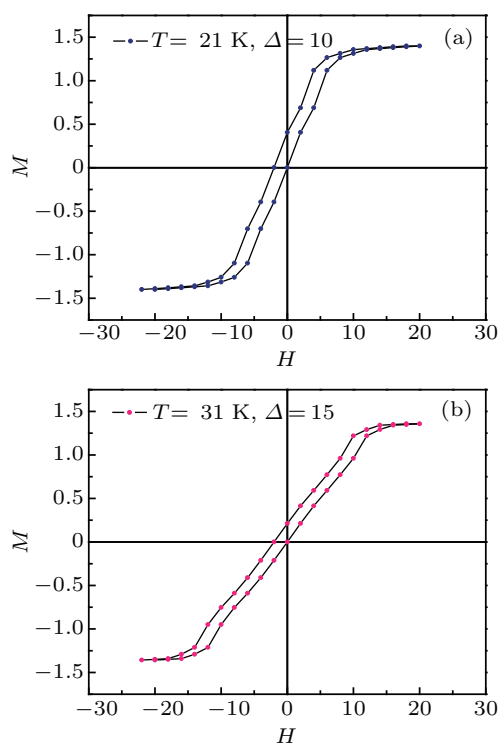
Fig. 5. Ground state phase diagram (a) in the plane  $(J_{\parallel}, \Delta)$  for  $H = 0$  and  $J_{\perp} = 1$ , (b)  $(J_{\perp}, \Delta)$  for  $H = 0$  and  $J_{\parallel} = 1$ .

### 3.2. Monte Carlo simulations

In order to show the behavior of both the magnetization and susceptibility of the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  as a function of the temperature, we plot in Fig. 6 the obtained results for  $\Delta = 15$ ,  $J_{\parallel} = 0.025$ ,  $J_{\perp} = -0.025$  in the absence of any external magnetic field ( $H = 0$ ). This figure shows that for low temperatures, the saturation magnetization of the  $\text{Ru}^{5+}$  ion reaches 1.5, this is in good agreement with the obtained ground state phase diagram, see Fig. 5. The susceptibility as a function of the temperature manifests a peak around the critical temperature of  $T_N = 31$  K, which is in good agreement with the experimental value.<sup>[1]</sup>



**Fig. 6.** Profiles of the magnetization and the susceptibility as a function of the temperature for  $\Delta = 15$ ,  $H = 0$ ,  $J_{\parallel} = 0.025$ , and  $J_{\perp} = -0.025$ .



**Fig. 7.** The hysteresis loops of the  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  compound as a function of the external magnetic field: (a) for  $\Delta = 10$ ,  $J_{\parallel} = 0.025$ ,  $J_{\perp} = -0.025$ , and  $T = 21$  K; (b) for  $\Delta = 15$ ,  $J_{\parallel} = 0.025$ ,  $J_{\perp} = -0.025$ , and  $T = 31$  K.

To complete this study, we provide in Fig. 7 the hysteresis loops of the  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  compound as a function of the external

magnetic field. In fact, we vary the different physical parameters in order to outline the effect as well as the competition between these parameters. For the case of Fig. 7(a), plotted for  $\Delta = 10$ ,  $J_{\parallel} = 0.025$ ,  $J_{\perp} = -0.025$ , and the fixed temperature  $T = 21$  K, the saturation is reached at  $H = 10$ . In Fig. 7(b), illustrated for  $\Delta = 15$ ,  $J_{\parallel} = 0.025$ ,  $J_{\perp} = -0.025$ , and the fixed temperature  $T = 31$  K, the magnetization saturation is found at  $H = 15$ . This behavior is caused by the competition between the negative value of the exchange coupling  $J_{\perp} = -0.025$  and the increasing of both temperature and crystal field. In fact, the magnetization saturation is reached when increasing or decreasing the external magnetic field, see Figs. 7(a) and 7(b). But the saturation magnetization depends not only on the temperature but also on the fixed value of the crystal field. It is worth to note that the obtained hysteresis cycles in Figs. 7(a) and 7(b) are asymmetric regarding the  $H = 0$  axis. Such result is confirmed by experimental studies, see for example Refs. [30]–[32]. This phenomenon is due to the exchange bias effect produced by the antiferromagnetic interactions between the magnetic atoms of the compound  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$ .

### 4. Conclusion

We have studied the magnetic properties of the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  using Monte Carlo simulations. We presented and discussed the ground state phase diagrams at  $T = 0$  K. We showed the effect of the competition between the crystal field and the exchange coupling  $J_{\parallel}$  and  $J_{\perp}$ . The four possible phases are found to be stable in the plane  $(J_{\parallel}, \Delta)$  for  $H = 0$  and  $J_{\perp} = 1$ . Also we found that for  $\Delta < -1$  and  $J_{\parallel} < 10$ , the only stable phases are  $\pm 1/2$ . While for  $J_{\parallel} > 10$  and  $\Delta > -1$ , the stable phases are  $\pm 3/2$ . These phases are separated by a linear curve with negative slope in the plane  $(J_{\parallel}, \Delta)$ . The hysteresis loops of the  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  compound as a function of the external magnetic field were presented and discussed. For  $\Delta = 10$ ,  $J_{\parallel} = 0.025$ ,  $J_{\perp} = -0.025$ , and the fixed temperature  $T = 21$  K, the saturation is reached at  $H = 10$ . The delayed magnetization saturation is caused by the competition between the negative value of the exchange coupling and the increasing effect of both temperature and crystal field. We have also obtained the Néel temperature of  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  ( $T_N \approx 31$  K). The obtained results in this work are in good agreement with the earlier experimental results.<sup>[1]</sup>

### References

- [1] Singh R and Tomy C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024432
- [2] Donohue P C and McCann E L 1977 *Mater. Res. Bull.* **12** 519
- [3] Kuz'min E V, Ovchinnikov S G and Singh D J 2003 *J. Exp. Theor. Phys.* **96** 1124
- [4] Dow J D and Harshman D R 2003 *Braz. J.* **33** 681
- [5] Blackstead H A, Dow J D, Harshman D R, Yelon W B, Chen M X, Wu M K, Chen D Y, Chien F Z and Pulling D B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 214412

- [6] Harshman D R, Kossler W J, Greer A J, Stronach C E, Koster E, Hitti B, Wu M K, Chen D Y, Chien F Z, Blackstead H A and Dow J D 2000 *Physica B* **289** 360
- [7] Harshman D R, Kossler W J, Greer A J, Noakes D R, Stronach C E, Koster E, Wu M K, Chien F Z, Franck J P, Dow J D and Isaac I 2003 *Phys. Rev. B* **67** 054509
- [8] Demarco M, Blackstead H A, Dow J D, Wu M K, Chen D Y, Chien F Z, Haka M, Toorongian S and Fridmann J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 301
- [9] Rao S M, Srivastava J K, Wu M K, Mok B H, Chen C L, Ling M C, Liu H L, Chen Y Y and Ho J C 2011 *J. Supercond. Nov. Magn.* **24** 1249
- [10] Rao S M, Wu M K, Srivastava J K, Mok B H, Yen N Y, Lin H Y, Tang H Y, Ling M C and Liu H L 2006 *Cryst. Res. Technol.* **41** 859
- [11] Bernardo P L, Ghivelder L, Amorim H S, Neumeier J J and García S 2015 *New J. Phys.* **17** 103007
- [12] Galstyan E, Xue Y Y, Iliev M N, Sun Y and Chu C W 2007 *Phys. Rev. B* **76** 014501
- [13] Serrate D, De Teresa J M and Ibarra M R 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 023201
- [14] Mtougui S, Khalladi R, Ziti S, Labrim H and Bahmad L 2018 *Superlattices Microstruct.* **123** 111
- [15] Mtougui S, Khalladi R, El Mekkaoui N, El Housni I, Idrissi S, Bahmad L, Ziti S and Labrim H 2018 *Comput. Condens. Matter* **17** e00329
- [16] Mtougui S, Khalladi R, El Mekkaoui N, El Housni I, Idrissi S, Ziti S, Labrim H and Bahmad L 2018 *Comput. Condens. Matter* **17** e00331
- [17] Idrissi S, Khalladi R, Ziti S, El Mekkaoui N, Mtougui S, Labrim H, El Housni I and Bahmad L 2019 *Physica B* **562** 116
- [18] Idrissi S, Bahmad L, Khalladi R, El Housni I, El Mekkaoui N, Mtougui S, Labrim H and Ziti S 2019 *Chin. J. Phys.* **60** 549
- [19] Idrissi S, Labrim H, Ziti S, Khalladi R, El Mekkaoui N, El Housni I, Mtougui S and Bahmad L 2019 *J. Electron. Mater.* **48** 3579
- [20] El Housni I, Labrim H, El Mekkaoui N, Idrissi S, Khalladi R, Mtougui S, Ziti S and Bahmad L 2019 *Spin* **09** 1950002
- [21] Idrissi S, Khalladi R, Mtougui S, Ziti S, Labrim H, El Housni I, El Mekkaoui N and Bahmad L 2019 *Physica A* **523** 714
- [22] Idrissi S, Ziti S, Labrim H, Khalladi R, Mtougui S, El Mekkaoui N, El Housni I and Bahmad L 2019 *Physica A* **527** 121406
- [23] Khalladi R, Labrim H, Idrissi S, Mtougui S, El Housni I, Ziti S, El Mekkaoui N and Bahmad L 2019 *Solid State Commun.* **290** 42
- [24] Momma K and Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272
- [25] Aguirre M H, Logvinovich D, Bocher L, Robert R, Ebbinghaus S G and Weidenkaff A 2009 *Acta Mater.* **57** 108
- [26] Naji S, Benyoussef A, El Kenz A, Ez-Zahraouy H and Loulidi M 2012 *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* **391** 3885
- [27] Labrim H, Jabar A, Belhaj A, Ziti S, Bahmad L, Laânab L and Benyoussef A 2015 *J. Alloys Compd.* **641** 37
- [28] Masrouf R, Bahmad L and Benyoussef A 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 3991
- [29] Miller R G 1974 *Biometrika* **61** 1
- [30] Folcke E, Le Breton J M, Lefebvre W, Bran J, Lardé R, Golkar F and Shield J E 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 183903
- [31] Chen J Y, Xu H J and Coey J M D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 152405
- [32] Lester Clinton barnsley 2012 *Exchange Bias in Manganese Alloys with Mixed Magnetic Behaviour* (PhD Dissertation) (Brisbane: Griffith University)



# Monte Carlo study of the manganite oxide perovskite $\text{YMnO}_3$

N. El Mekkaoui<sup>1</sup> · S. Idrissi<sup>1</sup> · S. Mtougui<sup>1</sup> · I. El Housni<sup>1</sup> · R. Khalladi<sup>1</sup> · H. Labrim<sup>2</sup> · S. Ziti<sup>3</sup> · L. Bahmad<sup>1</sup>

Received: 23 June 2019 / Accepted: 27 July 2019  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

## Abstract

This work deals with the magnetic behavior of the yttrium manganite oxide  $\text{YMnO}_3$  which can crystallize in either the hexagonal (h-YMO) or orthorhombic (o-YMO) structure. These two structures are investigated using Monte Carlo simulations under the Metropolis algorithm. In a first step, we have elaborated and discussed the ground-state phase diagrams in different planes corresponding to different physical parameters. The study of the ground-state phase diagrams is done in the absence of any temperature fluctuations. Then we examine the critical behavior and the dependency of the magnetizations and the susceptibilities as a function of the temperature, the crystal field, the exchange coupling interactions and the external magnetic field. On the other hand, we have illustrated the behavior of the magnetizations as a function of the exchange coupling interactions to show and underline the magnetic atoms Mn–Mn for fixed values of the other physical parameters. In addition, we have investigated and discussed the effect of varying the exchange coupling interactions on the total magnetizations, for fixed temperature values. To complete this study, we have provided and analyzed the hysteresis cycles of the studied manganite oxide perovskite  $\text{YMnO}_3$  compound as a function of the external magnetic field, for specific values of the crystal field, the exchange coupling interactions and the temperature.

## 1 Introduction

First introduced by Schmid in 1994 [1], a multiferroic material possesses two or three ferroic properties; ferromagnetism, ferroelectricity, and ferroelasticity simultaneously in the same phase. However, a fourth ferroic type exists, ferrotoroidicity whereby toroidal moments order spontaneously [2]. A ferrotoroidic material can break both time-reversal and space-inversion symmetries simultaneously without necessarily developing ferromagnetism or ferroelectricity [3, 4]. The coupling between these ferroic properties opens possibilities for a wide range of new applications in electronic devices and sensors [5–7]. These materials are the most promising for multiple-state memory devices where

data are stored electrically and read magnetically with small power consumption and for the spin valves that are tunable with an electric field [8–10]. Manganite  $\text{RMnO}_3$  (an important class of multiferroic materials) has been a fascinating research subject for decades [11–20], due to their interesting physical properties, especially the ones with  $\text{Mn}^{3+}$  cations because of interplay between orbital and spin degrees of freedom [21]. The rare earth manganite perovskite  $\text{RMnO}_3$  can be structurally divided into two subsystems. One with the larger rare earths,  $\text{R} = \text{La–Dy}$ , where an orthorhombically distorted perovskite structure  $Pbnm$  is adopted (o- $\text{RMnO}_3$ ), while for the smaller rare earths,  $\text{R} = \text{Sc, Y}$  and  $\text{Ho–Lu}$ , the structure is hexagonal  $P6_3cm$  (h- $\text{RMnO}_3$ ) [22, 23]. Also, manganite  $\text{RMnO}_3$  can have different spin ordering structures depending on Mn–O–Mn bond angles [24, 25].  $\text{RMnO}_3$ , where  $\text{R} = \text{La–Gd}$ , has A-type antiferromagnetic (AFM) structures with small spin canting arising in weak ferromagnetic (FM) properties and without spin-induced ferroelectricity [21]. For  $\text{RMnO}_3$  where  $\text{R} = \text{Tb}$  and  $\text{Dy}$ , they have cycloidal spin structures, with spin-induced ferroelectric properties [26, 27]. E-type AFM structures are formed in  $\text{RMnO}_3$  with  $\text{R} = \text{Ho–Lu}$  and  $\text{Y}$ , where these structures also produce large spin-induced ferroelectric polarization from the exchange striction mechanism [28, 29].  $\text{YMnO}_3$  can adopt both hexagonal and orthorhombic structures [30, 31],

✉ N. El Mekkaoui  
n.elmekkaoui@gmail.com

<sup>1</sup> Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCS*I*), Faculty of Sciences, Mohammed V University, B.P. 1014 Rabat, Morocco

<sup>2</sup> USM/DERS/Centre National de l’Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires (CNESTEN), Rabat, Morocco

<sup>3</sup> Intelligent Processing and Security of Systems, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, B.P. 1014 Rabat, Morocco

but the later phase can be obtained only under high pressure [32, 33] or by special synthesis methods, for instance, soft chemical method or mechano-chemical synthesis [34–36], low-temperature soft chemistry [25, 37, 38] or epitaxial thin-film growth [39, 40].

The orthorhombic perovskite  $\text{YMnO}_3$  exhibits an antiferromagnetic transition at  $T_N \sim 40$  K while the ferroelectric transition takes place at about 30 K [28, 41]. The hexagonal  $\text{YMnO}_3$  undergoes a transformation from a paramagnetic (PM) to an A-type antiferromagnetic (AFM) ordered state,  $T_N \sim 70$  K [42]. The transition from the high-temperature paraelectric phase of the  $P6_3/mmc$   $\text{YMnO}_3$  to the low-temperature ferroelectric phase of the  $P6_3cm$  crystal occurs at 1270 K [43, 44] resulting in a tripling of the unit cell and at 913 K a ferroelectric anomaly leading to asymmetric displacement of the  $\text{Y}^{3+}$  ions [45]. The  $\text{Mn}^{3+}$  ions are in a high-spin state  $S=2$  [46]. The hexagonal structure consists of non-connected layers of vertex-sharing trigonal  $\text{MnO}_5$  bipyramids corner-linked by in-plane oxygen ions ( $\text{O}_p$ ) with apical oxygen ions ( $\text{O}_T$ ) establishing closely packed planes separated by layers of eightfold coordinated  $\text{Y}^{3+}$  ions [47]. Ferroelectricity in  $\text{YMnO}_3$  is suggested to emerge from the  $\text{MnO}_5$  polyhedra distortion, joined by the triangular and layered network and the unusual  $\text{Y}^{3+}$  coordination [43].

However, the manganites have one very serious drawback. With few exceptions, optimally doped lanthanum–strontium and lanthanum–barium manganites, the majority of manganites, including those studied in this paper, have magnetic and electrical transition temperatures significantly lower than the room temperature [21]. This fact seriously limits the practical significance of these materials. Despite their fundamental importance, as model objects of study, this remains very high. Since the Ferrites are another class of compounds, they are important for practical use [48, 49]. Furthermore, large spontaneous polarization and multiferroic properties at room temperature are recently discovered in barium hexaferrites substituted by diamagnetic cations. Herewith, the magnetoelectric characteristics of M-type hexaferrites, fabricated by a modified ceramic technique, are more advanced than those

for the well-known room-temperature  $\text{BiFeO}_3$  orthoferrite multiferroic [50, 51].

The purpose of this study is to discuss a theoretical investigation of the magnetic properties of the manganite oxide perovskite  $\text{YMnO}_3$  structures using Monte Carlo simulations [43–51] under the standard Metropolis algorithm. To reach this goal, a thoughtful analysis of the magnetizations and susceptibilities as a function of the temperature has been carried out. We also analyzed and discussed the effects of the crystal field, the external magnetic field, the exchange coupling interactions and temperature on the behavior of the hysteresis cycles [52–59].

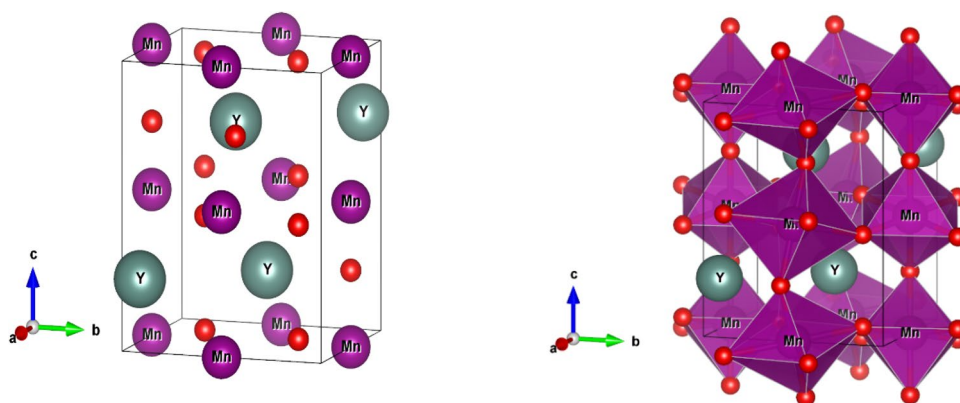
This work is organized as follows: in Sect. 2, we illustrate and present the model and the theoretical formulations. Section 3 is dedicated to the discussion of the obtained Monte Carlo results. We present our conclusions in Sect. 4.

## 2 Model and simulation method

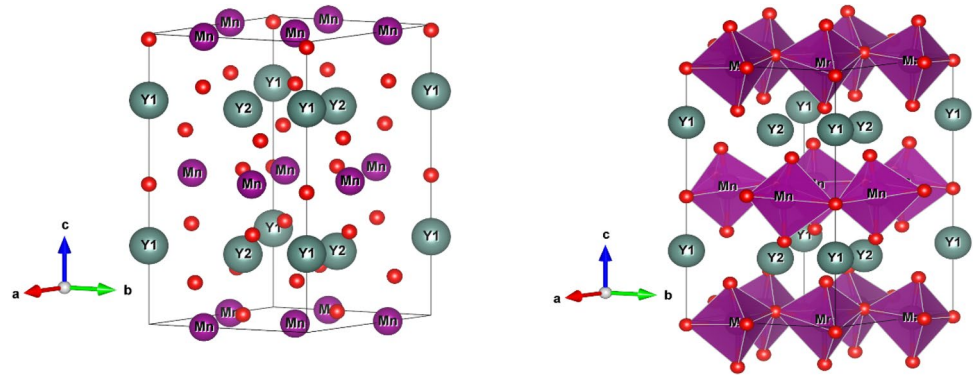
The yttrium manganite oxide  $\text{YMnO}_3$  can crystallize in either hexagonal or orthorhombic crystal structure. This happens while undergoing a transformation from hexagonal structure to an orthorhombic one under special synthesis methods and high pressure [10]. This study is devoted to the magnetic properties of the two structures of the manganite oxide perovskite  $\text{YMnO}_3$ , using Monte Carlo simulations under Metropolis algorithm [60] in the framework of the Ising model [61]. The orthorhombic structure is presented in Fig. 1, with the space group  $Pbnm$  ( $n^\circ 62$ ) and the lattice parameters  $a = 5.2580$  Å,  $b = 5.8361$  Å and  $c = 7.3571$  Å [62]. Moreover, Fig. 2 illustrates the hexagonal structure, with the space group  $P6_3cm$  ( $n^\circ 185$ ) and the lattice parameters  $a = 6.1483$  Å and  $c = 11.3993$  Å [62]. The magnetic ordering of this compound in both structures occurs under the manganese moments. The following Hamiltonian governs the two structures of the studied system:

$$\mathcal{H} = -J_{\text{intra}} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_{\text{inter}} \sum_{\langle i,k \rangle} S_i S_k - H \sum_i S_i - \Delta \sum_i S_i^2, \quad (1)$$

**Fig. 1** The (o-YMO) orthorhombic crystal structure of  $\text{YMnO}_3$ , showing the magnetic element Mn using Vesta software [63]



**Fig. 2** The (h-YMO) hexagonal crystal structure of  $\text{YMnO}_3$ , showing the magnetic element Mn using Vesta software [63]



where the notations  $\langle i, j \rangle$  and  $\langle i, k \rangle$  represent the summations running over the first nearest neighbor spins in the same plane, and different planes along the  $z$ -axis, respectively. The spins  $S_i$  are the manganese magnetic moments of atoms taking the values of  $\pm 1, \pm 2$  and  $0$ . The exchange coupling interactions  $J_{\text{intra}}$  (in the same plane) and  $J_{\text{inter}}$  (between different planes) are the interactions between the magnetic Mn–Mn atoms. The crystal field  $\Delta$  is originated from the interaction between Mn and the O atoms. In fact, the oxygen atoms are responsible for the presence of the crystal field, which appears in the expression of the Hamiltonian given in Eq. (1). The external magnetic field  $H$  is applied to the all system spins.

To simulate the magnetic behavior of the studied system, we carried out Monte Carlo simulations under the Metropolis algorithm using the Hamiltonian given in Eq. (1).

The total energy of the system is given by

$$E = \frac{1}{N} \langle \mathcal{H} \rangle, \tag{2}$$

where  $N$  is the total number of atoms belonging to the supercell unit. Our calculations are performed for a system size of  $N = 5 \times 5 \times 5$ .

The magnetizations are as follows:

$$M = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i S_i \right\rangle. \tag{3}$$

The magnetic susceptibilities are expressed as

$$\chi = \beta (M^2 - \langle M^2 \rangle), \tag{4}$$

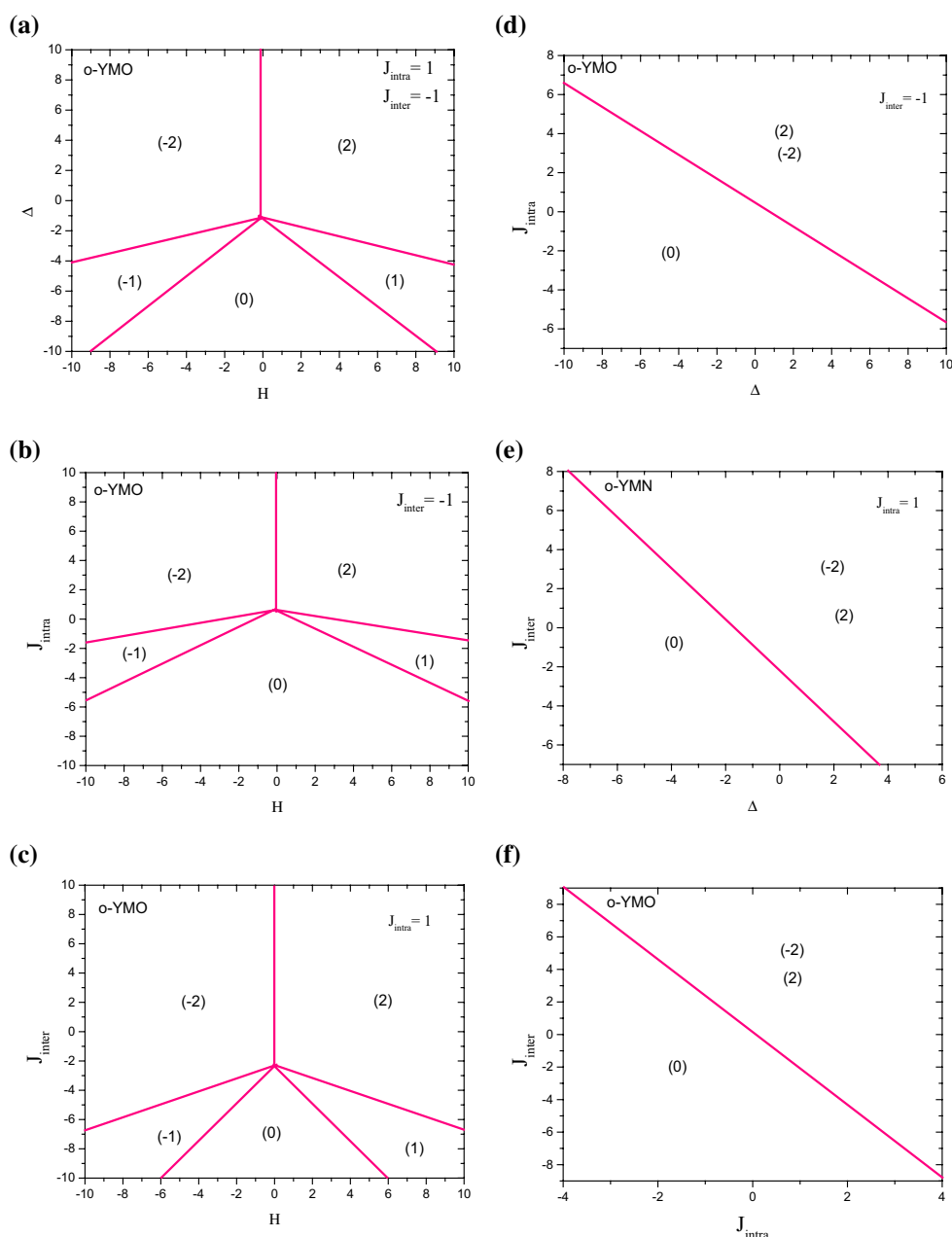
where  $T$  is the absolute temperature,  $\beta = 1/k_B T$ , where  $k_B$  is the Boltzmann constant fixed, in all this work, at its unit value  $k_B = 1$ .

### 3 Results and discussion

In this section, we will provide the Monte Carlo simulations of the magnetic properties for both the structures (o-YMO) and (h-YMO) shown in Figs. 1 and 2, respectively. In fact, we start from the Hamiltonian given in Eq. (1) to investigate the different stable configurations of the manganite oxide perovskite  $\text{YMnO}_3$  in the absence of any temperature fluctuations ( $T = 0$ ). From Eq. (1), the more stable configurations correspond to the minimum of the energies of the system. In a first step, the ground-state phase diagrams have been established in different planes of different physical parameters. Second, the results of Monte Carlo simulations are presented for non-null temperature values. Our results showed that the ground-state phase diagrams do not reveal a notable difference between the stable phases of the structures (o-YMO) and (h-YMO), while the Monte Carlo results revealed a notable difference between the behavior of the total magnetizations of the two structures: (o-YMO) and (h-YMO).

For the manganites, the stoichiometry is very important. Several studies show that the deviation of the concentration of the original cations, from a given value, can lead to a change in the charge state of the magnetic manganese cations. This can in turn greatly change the magnetic and electrical parameters of these compounds. The simplest statement is the deviation from oxygen stoichiometry, as it is the lightest ion. It is well known that the complex  $3d$ -metal oxides easily allow the oxygen excess and/or deficit. Real samples are always poorly nonstoichiometric, especially in oxygen. Moreover, yttrium manganite with an orthorhombic structure is precisely obtained during synthesis in a reducing medium. On the other hand, after annealing in an oxygen environment, it becomes almost stoichiometric with the orthorhombic symmetry of the unit cell [64, 65].

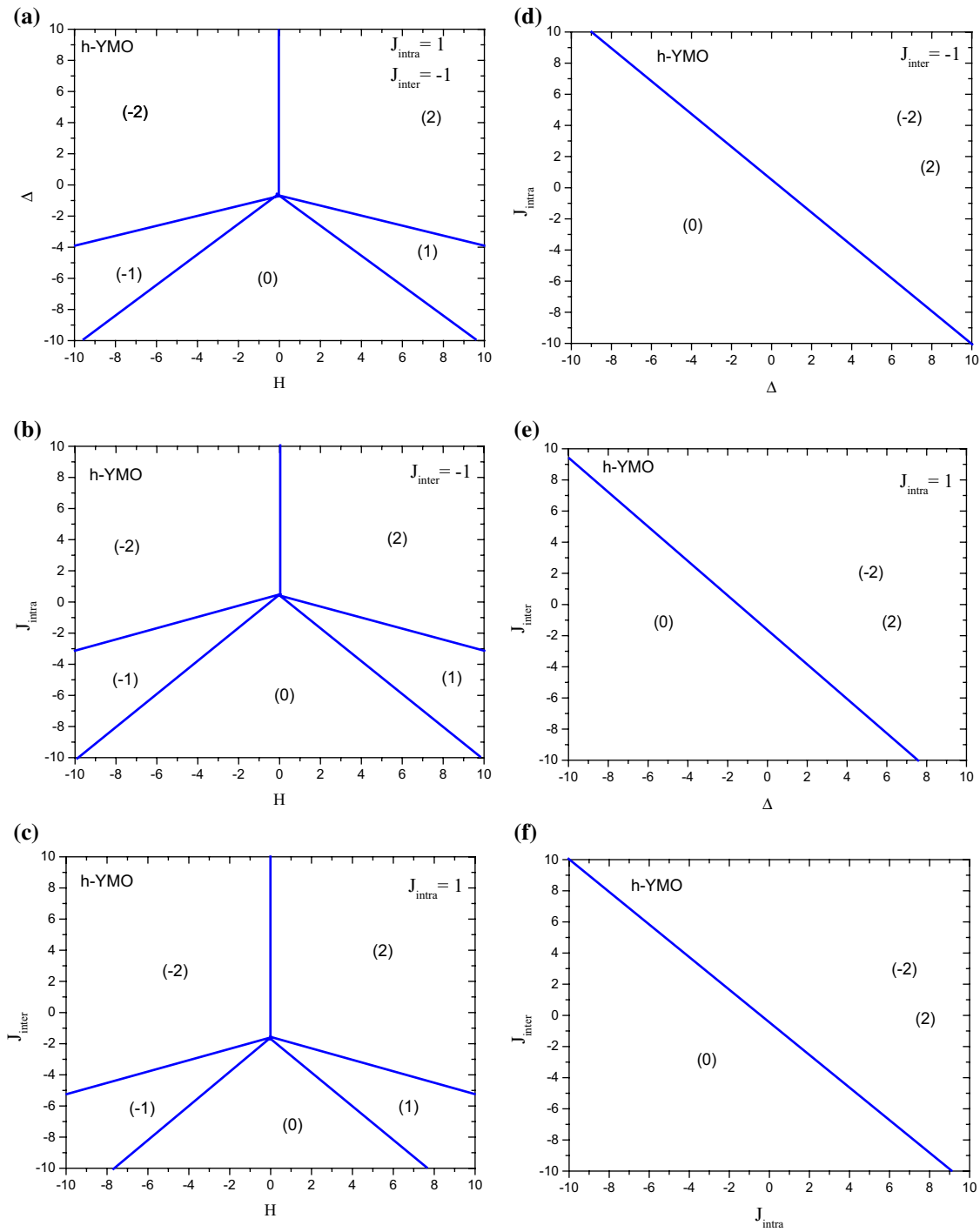
**Fig. 3** Ground-state phase diagrams of orthorhombic  $\text{YMnO}_3$ ; **a** in the plane  $(H, \Delta)$  for  $J_{\text{intra}} = 1$  and  $J_{\text{inter}} = -1$ ; **b** in the plane  $(H, J_{\text{intra}})$  for  $J_{\text{inter}} = -1$  and  $\Delta = 0$ ; **c** in the plane  $(H, J_{\text{inter}})$  for  $J_{\text{intra}} = 1$  and  $\Delta = 0$ ; **d** in the plane  $(\Delta, J_{\text{intra}})$  for  $J_{\text{inter}} = -1$  and  $H = 0$ ; **e** in the plane  $(\Delta, J_{\text{inter}})$  for  $J_{\text{intra}} = 1$  and  $H = 0$ ; **f** in the plane  $(J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}})$   $\Delta = 0$  and  $H = 0$



The oxygen excess and deficit can increase and decrease the oxidation degree of  $3d$ -metals. The changing of charge state of  $3d$ -metals as a consequence of changing of oxygen content changes magnetic parameters such as total magnetic moment and Curie point. Moreover, oxygen vacancies affect exchange interactions. The intensity of exchange interactions decreases when the oxygen vacancy concentration increases. In the complex oxides, there is only indirect exchange. The exchange near the oxygen vacancies is negative according to Goodenough–Kanamori empirical rules. The oxygen vacancies should lead to the formation of a weak magnetic state such as spin glass. The question of separating the state of spin glass and cluster spin glass based on the field

exponents remains highly relevant, see Refs. [66, 67]. To take into account the average crystallite size on the intensity of exchange interactions. Several experiences show that mass transport, and especially oxygen vacancy transport, destroys the grains [68, 69]. The average crystallite size on the intensity of exchange interactions is summarized in the expression of Hamiltonian given in Eq. (1). Our model takes into account an average of the number of oxygen atoms surrounding each Mn magnetic element.

When modeling the compound  $\text{YMnO}_3$ , the only magnetic atoms are  $\text{Mn}^{3+}$  which are represented by the magnetic spin moment  $S=2$  (taking the values  $\pm 1, \pm 2$  and 0). In reality, the chemical element Mn can be present either



**Fig. 4** Ground-state phase diagrams of the hexagonal  $\text{YMnO}_3$ : **a** in the plane  $(H, \Delta)$  for  $J_{\text{intra}} = 1$  and  $J_{\text{inter}} = -1$ ; **b** in the plane  $(H, J_{\text{intra}})$  for  $J_{\text{inter}} = -1$  and  $\Delta = 0$ ; **c** in the plane  $(H, J_{\text{inter}})$  for  $J_{\text{intra}} = 1$  and

$\Delta = 0$ ; **d** in the plane  $(\Delta, J_{\text{intra}})$  for  $J_{\text{inter}} = -1$  and  $H = 0$ ; **e** in the plane  $(\Delta, J_{\text{inter}})$  for  $J_{\text{intra}} = 1$  and  $H = 0$ ; **f** in the plane  $(J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}})$   $\Delta = 0$  and  $H = 0$

under the  $\text{Mn}^{2+}$  ion or the  $\text{Mn}^{3+}$  ion. In the present study, we are limited to the second ion element. The coexistence of the two  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  ions can lead to a significant increase in the Curie temperature as a result of the effect of internal compression [70, 71].

### 3.1 Ground-state phase diagrams

In this part, a ground-state phase diagram interpretation is discussed for different physical parameter planes in Figs. 3 and 4, for the orthorhombic (o-YMO) and the hexagonal

**Fig. 5** Profiles of the magnetizations and susceptibilities of (o-YMO) as a function of the temperature for  $\Delta=0, H=0$ . **a** The magnetizations for  $J_{\text{inter}}=-1$  and different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$ ; **b** the susceptibilities for  $J_{\text{inter}}=-1$  and different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$ ; **c** the magnetizations for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$ ; **d** the susceptibilities for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$

(o-YMO) structures of  $\text{YMnO}_3$ , respectively. All stable possible phases  $2S+1=5$  (with  $S=2$ ) are  $-2, -1, 0, 1$  and  $2$ .

In fact, Figs. 3a–f and 4a–f illustrate the ground-state phase diagrams in the planes  $(H, \Delta), (H, J_{\text{intra}}), (H, J_{\text{inter}}), (\Delta, J_{\text{intra}}), (\Delta, J_{\text{inter}})$  and  $(J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}})$ , showing the stable configurations of the structures (o-YMO) and (h-YMO), respectively. Figures 3a and 4a reveal the obtained results in the planes  $(H, \Delta)$  for  $J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ . All stable possible phases  $(-2, -1, 0, 1$  and  $2)$  are present in Figs. 3a and 4a with the same topology.

In the plane  $(H, J_{\text{intra}})$ , we provide the stable configurations of the two structures (o-YMO) and (h-YMO), for  $J_{\text{inter}}=-1$  and  $\Delta=0$ , in Figs. 3b and 4b, respectively. Except for the phases  $(-1$  and  $+1)$  which have gained more space in the phase diagrams, the remaining ones  $(-2, 0$  and  $+2)$  have not moved when comparing Figs. 3b and 4b.

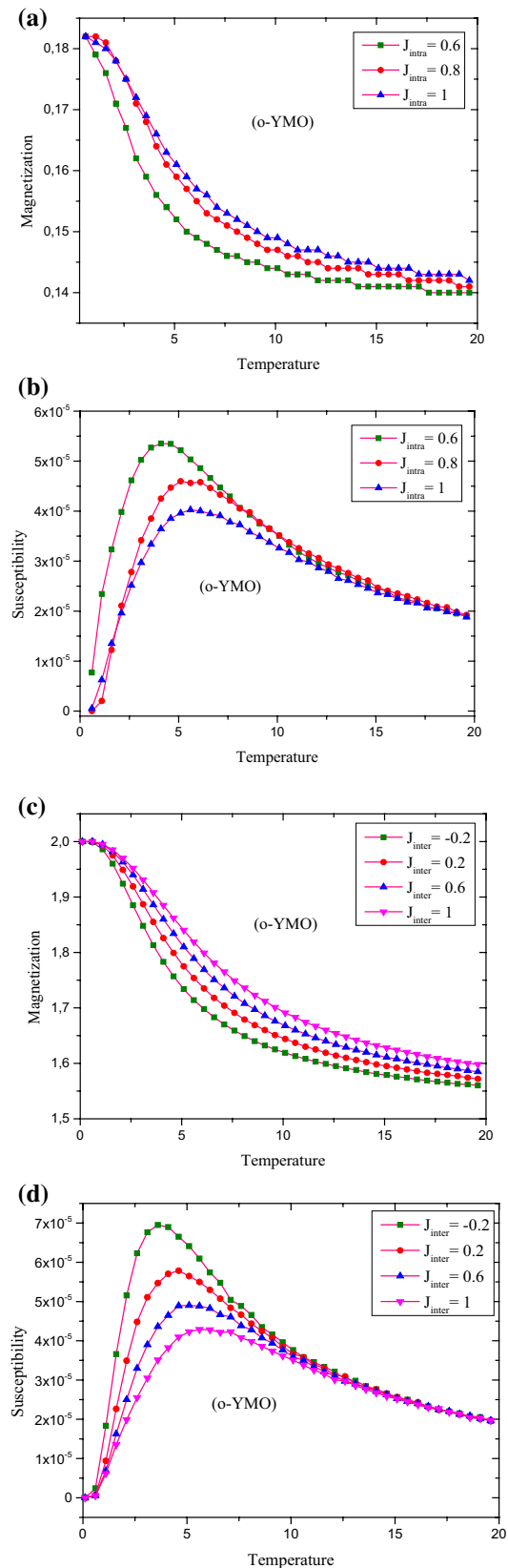
After replacing  $J_{\text{intra}}$  by  $J_{\text{inter}}$  Figs. 3c and 4c summarize the obtained results in the plane  $(H, J_{\text{inter}})$  for  $J_{\text{intra}}=1$  and  $\Delta=0$ . Once again, the structures (o-YMO) and (h-YMO) do not show any significant difference concerning the five stable phases  $(-2, -1, 0, 1$  and  $2)$ .

Figures 3d–f and 4d–f plotted in different planes  $(\Delta, J_{\text{intra}}), (\Delta, J_{\text{inter}})$  and  $(J_{\text{intra}}, J_{\text{inter}})$  illustrate the stable configurations for the two structures of the compound  $\text{YMnO}_3$ . From these figures, it is found that only three phases  $(-2, +2$  and  $0)$  are stable in these planes. In fact, phase  $(0)$  is always found to be stable in the region where the parameters  $\Delta, J_{\text{intra}}$  and  $J_{\text{inter}}$  are taking negative values, while the phases  $(-2$  and  $+2)$  are stable in the region corresponding to positive values of the parameters  $\Delta, J_{\text{intra}}$  and  $J_{\text{inter}}$ .

### 3.2 Monte Carlo results

In this section, we use Monte Carlo simulations to simulate the magnetic properties of the manganite oxide perovskite  $\text{YMnO}_3$ . These calculations are performed using the Hamiltonian given in Eq. (1) with the free boundary conditions (nanosystem). During these simulations, we discard the first  $10^4$  generated configurations when performing  $10^5$  Monte Carlo steps. The Metropolis algorithm is used to reach the equilibrium of the system.

The results obtained by Monte Carlo simulations concerning the critical behavior of the two structures (o-YMO) and (h-YMO) are presented in Figs. 5a–d and 6a–d for  $\Delta=0, H=0$ . In fact, Fig. 5a, c represents the profiles of the magnetizations of the structure (o-YMO) as a function of the



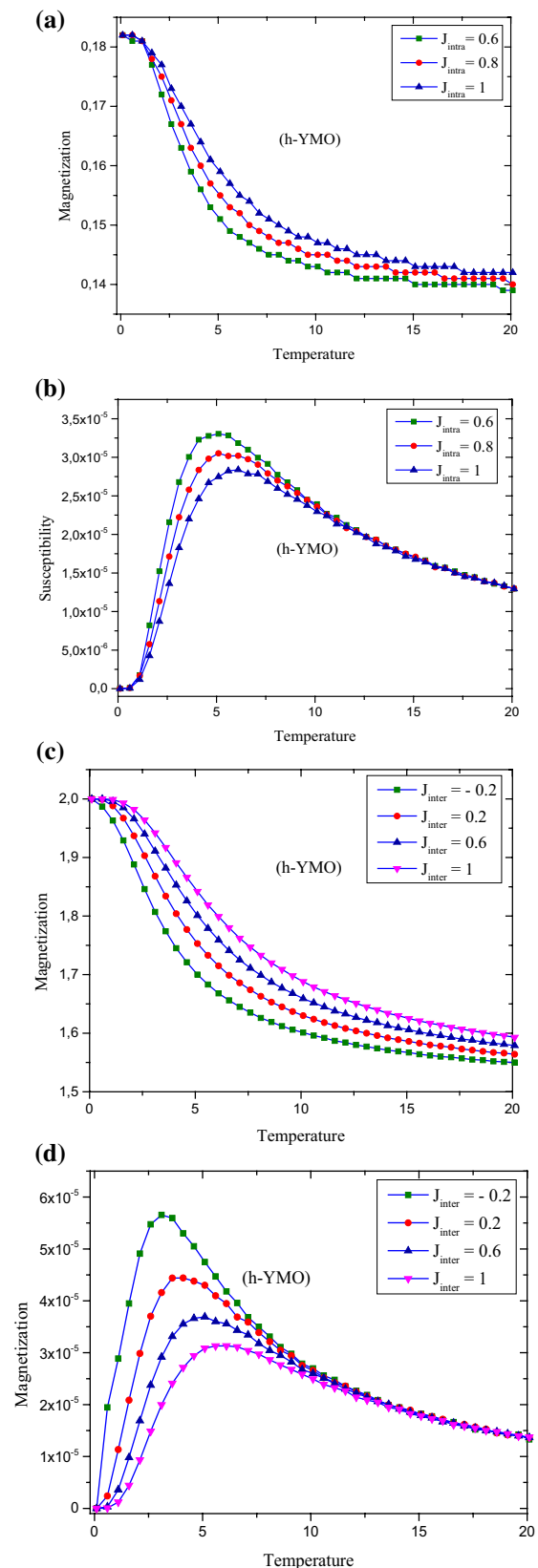
**Fig. 6** Profiles of the magnetizations and susceptibilities of (h-YMO) as a function of the temperature for  $\Delta=0, H=0$ . **a** The magnetizations for  $J_{\text{inter}}=-1$  and different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$ ; **b** The susceptibilities for  $J_{\text{inter}}=-1$  and different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$ ; **c** The magnetizations for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$ ; **d** The susceptibilities for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$

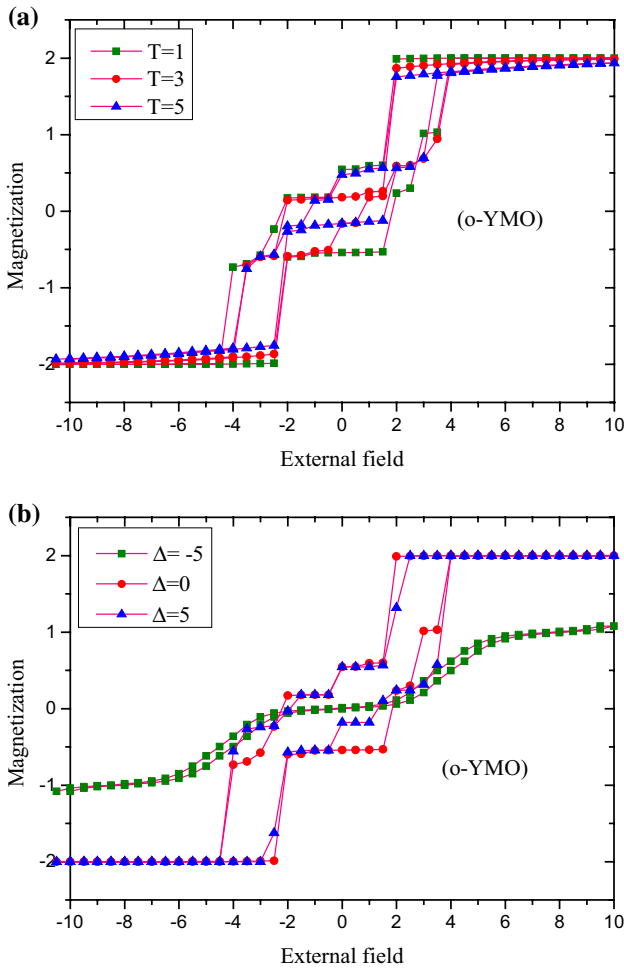
temperature for  $J_{\text{inter}}=-1$  and different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$  (in Fig. 5a) and for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$  (in Fig. 5c). From these figures, it is found that when increasing the exchange coupling interaction values  $J_{\text{intra}}$ , the magnetization saturations increase. Concerning the susceptibility profiles of the structure (o-YMO), our results are summarized in Fig. 5b, d for  $J_{\text{inter}}=-1$  and for different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$  in Fig. 5b and for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$  in Fig. 5d, respectively. As it is expected, the peaks of the susceptibilities are displaced towards higher temperature values when increasing the exchange coupling interaction  $J_{\text{inter}}$  between different planes.

On the other hand, the profiles of the magnetizations of the structure (h-YMO) as a function of the temperature for  $J_{\text{inter}}=-1$  and different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$ , and for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$ , are presented in Fig. 6a, c. In accordance with Fig. 5a, c, these figures reproduce the fact that when increasing the exchange coupling interaction values  $J_{\text{intra}}$ , the magnetization saturations also increase. When exploring the behavior of the susceptibility profiles of the structure (h-YMO), our findings are illustrated in Fig. 6b, d for  $J_{\text{inter}}=-1$  and different values of  $J_{\text{intra}}=0.6, 0.8$  and  $1$  in Fig. 6b and for  $J_{\text{intra}}=1$  and different values of  $J_{\text{inter}}=-0.2, 0.2, 0.6$  and  $1$  in Fig. 6d. Once again, the peaks of the susceptibilities are moved towards higher temperature values when the exchange coupling interaction,  $J_{\text{inter}}$ , values, between different planes, increase.

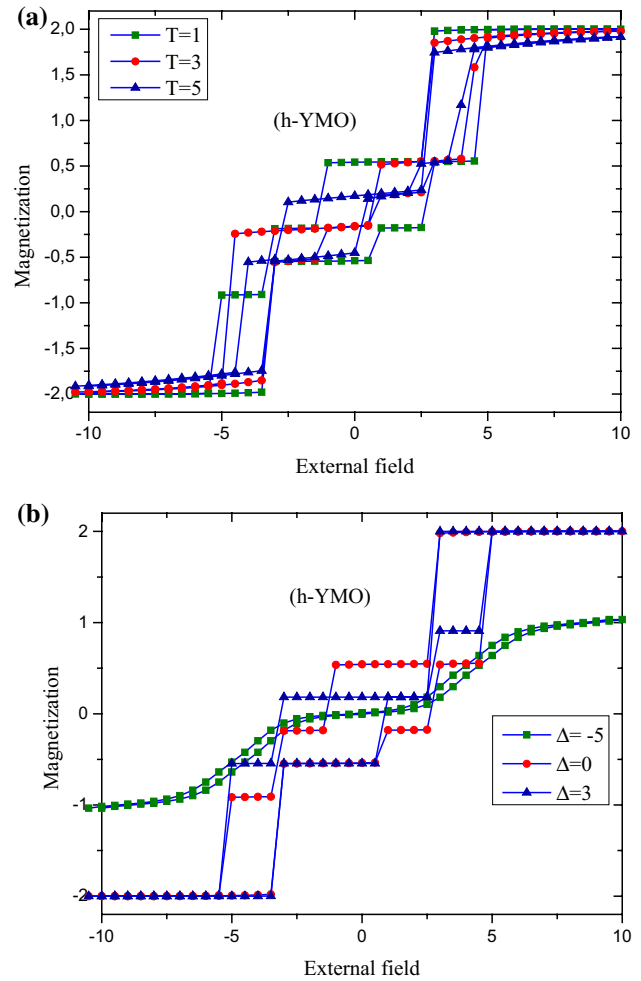
The behavior of the hysteresis cycles of both the structures, (o-YMO) and (h-YMO), is provide in Figs. 7a, b and 8a, b, respectively. The increasing temperature effect, from  $T=1$  to  $T=5$ , decreases the surface of the hysteresis cycles of (o-YMO) and (h-YMO) which is shown in Figs. 7a and 8a, respectively. The crystal field effect on the hysteresis loops of both structures is summarized in Figs. 7b (for  $\Delta=-5, 0$  and  $5$ ) and 8b (for  $\Delta=-5, 0$  and  $3$ ). From these figures, it is seen that the increasing crystal field effect is to increase the surface of the cycles. In the case of crystal field with positive values, these figures show the existence of steps corresponding to the intermediate states (since the spin moments are  $S=-2, -1, 0, 1, 2$ ).

To inspect the increasing crystal field effect on the behavior of the magnetizations, we report in Figs. 9 and 10 the obtained results. In Figs. 9a and 10a, we display our results, for fixed values of  $T=1, J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ , when varying different external field values  $H=0.5, 1$  and  $2$ . The same





**Fig. 7** The hysteresis loops of o-YMnO<sub>3</sub>. **a** For fixed values of  $\Delta=0$ ,  $J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; and different values of temperature:  $T=1, 3$  and  $5$ ; **b** For fixed values of  $T=1$ ,  $J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; and different values of the crystal field:  $\Delta=-5, 0$  and  $5$



**Fig. 8** The hysteresis loops of h-YMnO<sub>3</sub>. **a** For fixed values of  $\Delta=0$ ,  $J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; and different values of temperature:  $T=1, 3$  and  $5$ ; **b** For fixed values of  $T=1$ ,  $J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; and different values of the crystal field:  $\Delta=-5, 0$  and  $3$

topology is presented in Fig. 9a, for the structure (o-YMO) and in Fig. 10a, for the structure (h-YMO). The only difference is that, for the structure (h-YMO), the positive values of the crystal field do not affect the behavior of the magnetizations when varying the external magnetic field. The fact of varying the temperature is much more reflected in the region where the crystal field takes negative values, than in the region of its positive values, for the two structures: (o-YMO) and (h-YMO). It is also worth to note that the behavior of the magnetization is not affected by the temperature variations for positive values of the crystal field. The effect of varying the intra-plane exchange coupling interaction ( $J_{\text{intra}} = -4, 1$  and  $4$ ) is reflected in Figs. 9c and 10c for fixed values of  $T=1, H=0$  and  $J_{\text{inter}} = -1$ . It is found that for  $J_{\text{intra}} = -4$ , the paramagnetic phase persists for the structure (o-YMO) despite increasing the crystal field. While, for the structure (h-YMO), except for the region ( $\Delta < -5$ ), the paramagnetic phase disappears. When the intra-plane parameter

takes the value  $J_{\text{intra}} = 1$ , the paramagnetic phase occurs for ( $\Delta < -2.5$ ) for the structure (o-YMO), and for ( $\Delta < -2.0$ ) for the structure (h-YMO). The magnetization reaches its saturation value ( $-0.20$ ) for both structures when increasing the crystal field towards positive values. For  $J_{\text{intra}} = +4$ , the paramagnetic phase disappears rapidly in the structure (o-YMO) compared to the structure (h-YMO). A positive magnetization saturation value is reached for positive values of the crystal field.

To compare the effect of varying the crystal field on both the structures (o-YMO) and (h-YMO), we present in Figs. 9d and 10d the obtained results for fixed values of  $T=1, H=0$  and  $J_{\text{intra}}=1$ , and selected values of the exchange couplings  $J_{\text{inter}} = -4, -1$  and  $4$ , respectively. For  $\Delta < -5$ , the paramagnetic phase is persistent for the two structures. While, for  $\Delta > -5$ , the maximum saturation of the magnetization, with negative value, is reached only for the positive values

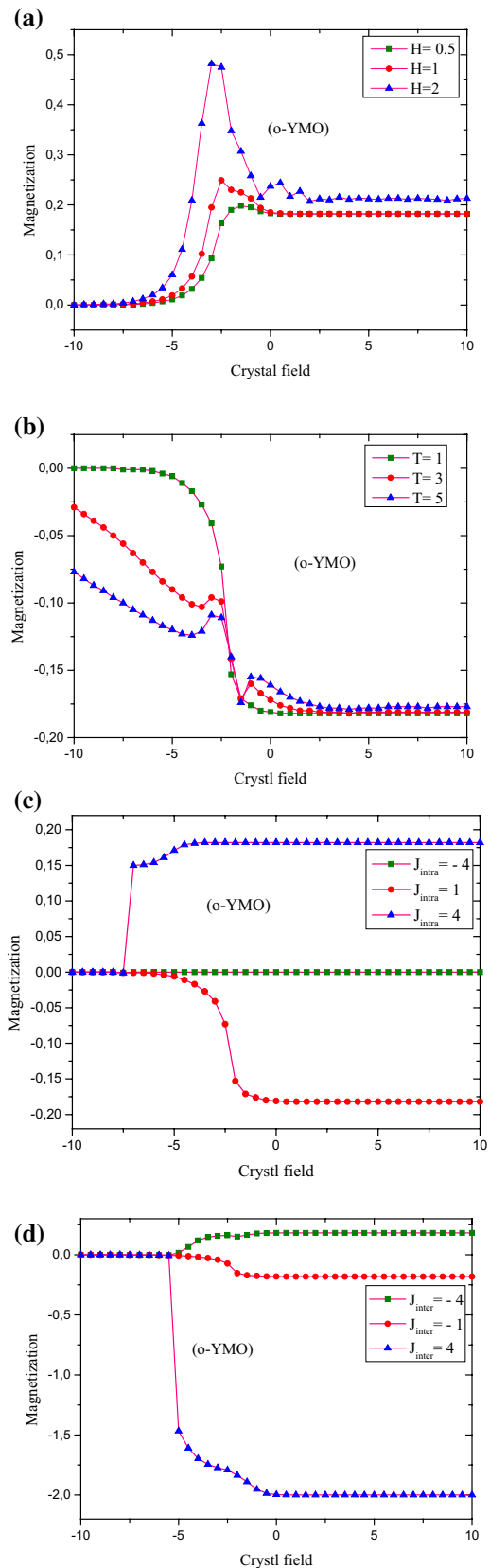
**Fig. 9** Magnetization as a function of the crystal field for (o-YMO); **a** for different external field values  $H=0.5, 1$  and  $2$ , and fixed values of  $T=1, J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; **b** for different temperature values  $T=1, 3$  and  $5$ , and fixed values of  $H=0, J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; **c** for exchange coupling values  $J_{\text{intra}}=-4, 1$  and  $4$ , and fixed values of  $T=1, H=0$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; **d** for exchange coupling values  $J_{\text{inter}}=-4, -1$  and  $4$ , and fixed values of  $T=1, H=0$  and  $J_{\text{intra}}=1$

of the exchange coupling interaction ( $J_{\text{inter}}=4$ ), see Figs. 9d and 10d.

In Figs. 11a–c and 12a–c, we report the effect of varying the intra-plane exchange coupling interactions on the behavior of the magnetization for the two structures of the compound  $\text{YMnO}_3$ , in the absence of the external magnetic field ( $H=0$ ). The same topology is appearing in Figs. 11a and 12a, for fixed values of  $T=1$ , and  $J_{\text{inter}}=-1$ , for the two structures (o-YMO and h-YMO) when varying the crystal field  $\Delta=-5, 0$  and  $5$ . From these figures, it is found that for  $\Delta=0$ , the paramagnetic phase is always present despite varying the  $J_{\text{intra}}$  exchange coupling interaction. While the saturation magnetization ( $\pm 2$ ) is reached for  $\Delta=-5, +5$ , the saturation of the magnetization value follows the sign of the crystal field ( $-2$  for  $\Delta=-5$  and  $+2$  for  $\Delta=+5$ ). A transition of first order is appearing in the behavior of the total magnetizations when varying the parameter  $J_{\text{intra}}$ , as it is shown in Figs. 11b and 12b for fixed values of  $\Delta=0$  and  $J_{\text{inter}}=-1$  and different temperature values  $T=1, 3$  and  $5$ . The paramagnetic phase is found only in the (o-YMO) structure, while this phase is absent in the (h-YMO) structure for  $J_{\text{intra}} < 0$ . Also, the saturation of the magnetization is appearing only for high temperature values ( $T=3$  or  $5$ ).

To complete this study, we provide in Figs. 11c and 12c the obtained results when varying the parameter  $J_{\text{inter}}$  on the behavior of the magnetization for fixed values of  $T=1$  and  $\Delta=0$  and selected values of the exchange coupling values  $J_{\text{inter}}=-4, -1$  and  $4$ . The paramagnetic phase is appearing for  $J_{\text{intra}} < 0$  in the (o-YMO) structure for all values of  $J_{\text{inter}}$  (see Fig. 11c), while this phase is present only for  $J_{\text{inter}}=-4$  in the (h-YMO) structure. On the other hand, the effect of varying the parameter  $J_{\text{inter}}$  is important in the region  $J_{\text{intra}} > 0$ , but this effect is negligible for the positive values of  $J_{\text{intra}}$ , for the both structures (o-YMO and h-YMO), see Figs. 11c and 12c.

To complete the study of the behavior of the total magnetizations of the alloy  $\text{YMnO}_3$ , when varying different physical parameters, we illustrate in Figs. 13a–c and 14a–c the obtained results, when varying  $J_{\text{inter}}$  in the absence of the external magnetic field. In fact, we present in Figs. 13a and 14a the obtained results when varying the crystal field on the behavior of the magnetization for fixed values of  $T=1$  and  $J_{\text{intra}}=1$  and selected values of the crystal field  $\Delta=-5, 0$  and  $5$ . The paramagnetic phase is appearing for  $J_{\text{inter}} < 0$  in the two structures (o-YMO) and (h-YMO) only for  $\Delta=0$  (see Figs. 13a, 14a). While, for  $\Delta=-5$  or  $5$ , the saturation



**Fig. 10** The magnetization as a function of the crystal field for (h-YMO); **a** for different external field values  $H=0.5, 1$  and  $2$ , and fixed values of  $T=1, J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; **b** for different temperature values  $T=1, 3$  and  $5$ , and fixed values of  $H=0, J_{\text{intra}}=1$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; **c** for exchange coupling values  $J_{\text{intra}}=-4, 1$  and  $4$ , and fixed values of  $T=1, H=0$  and  $J_{\text{inter}}=-1$ ; **d** for exchange coupling values  $J_{\text{inter}}=-4, -1$  and  $4$ , and fixed values of  $T=1, H=0$  and  $J_{\text{intra}}=1$

of the magnetization is appearing for positive values of  $J_{\text{inter}}$ , respecting the sign of the crystal field (the saturation is positive for  $\Delta = +5$  and negative for  $\Delta = -5$ ).

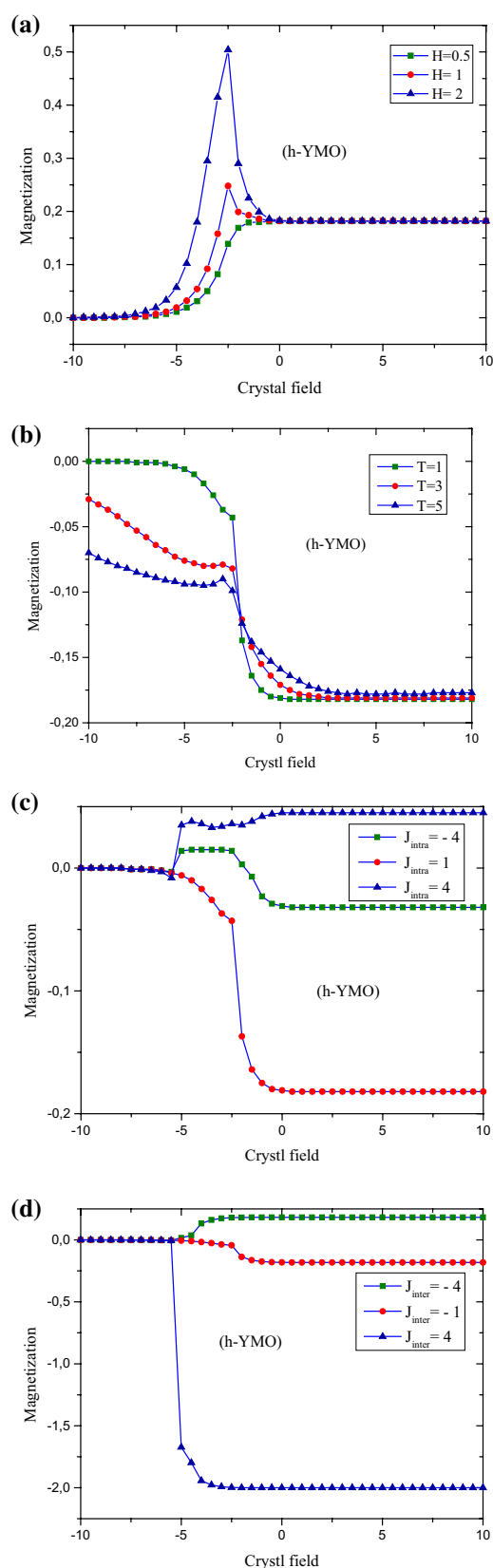
The effect of varying the temperature on the behavior of the magnetizations is reported in Figs. 13b and 14b, for fixed values of  $\Delta = 0$  and  $J_{\text{intra}} = 1$  and for selected temperature values  $T = 1, 3$  and  $5$ . The paramagnetic phase is appearing only for the structure (o-YMO) for  $J_{\text{inter}} < -2$ , while this phase is not stable for the structure (h-YMO). On the other hand, the saturation of the magnetizations reached for positive values of the parameter  $J_{\text{inter}}$ . Moreover, for the structure (o-YMO) the saturation value of the magnetization is positive for low temperature ( $T = 1$ ) and negative for higher temperature values ( $T = 3$  or  $5$ ). This situation is inverted for the structure (h-YMO), only for the temperatures  $T = 1$  and  $3$ .

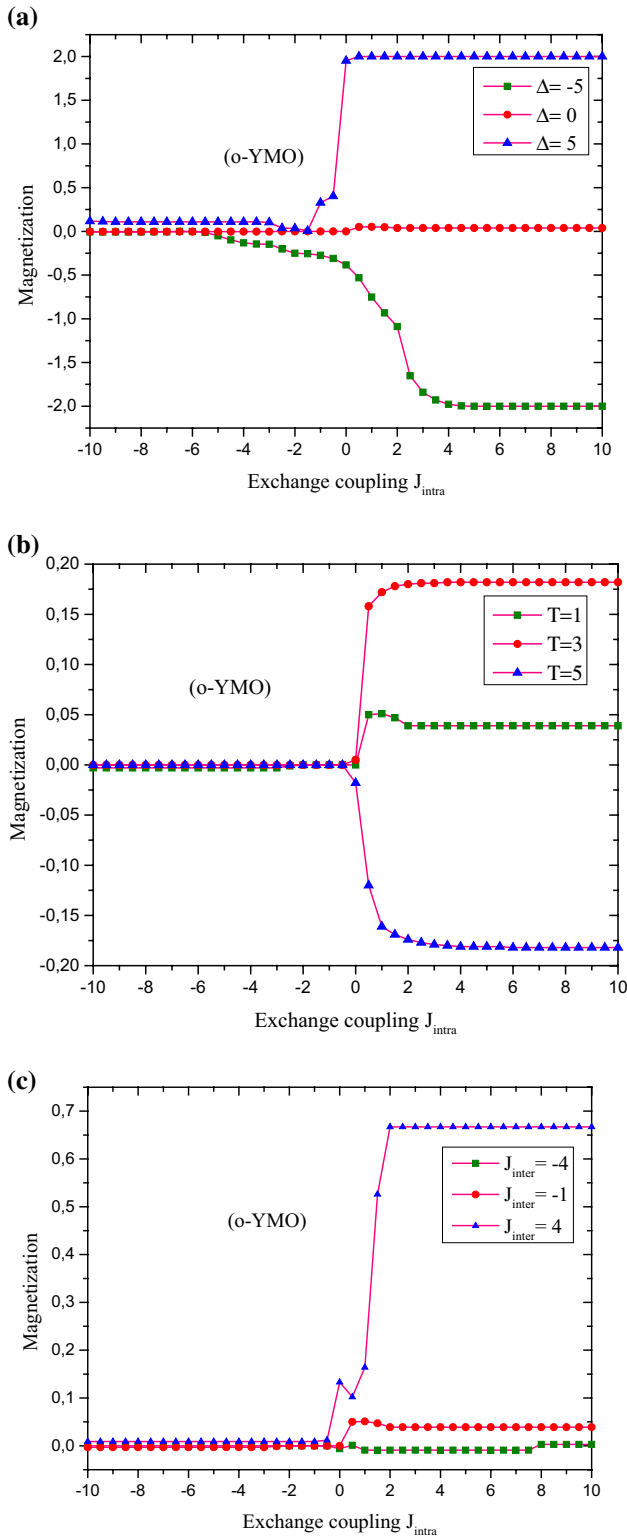
The magnetization behavior of the compound  $\text{YMnO}_3$  as a function of the exchange coupling  $J_{\text{inter}}$  for the two structures (o-YMO) and (h-YMO) is plotted in Figs. 13c and 14c for the exchange coupling values  $J_{\text{intra}} = -4, 1$  and  $4$ , and fixed values of  $T = 1$  and  $\Delta = 0$ . From these figures, it is found that the paramagnetic is omnipresent for  $J_{\text{intra}} = -4$  in the two structures (o-YMO) and (h-YMO). The saturation of the magnetization is reached in the structure (o-YMO) for  $J_{\text{intra}} = 1$  and  $4$  with the positive value ( $+2$ ). While, for the structure (h-YMO), the only reached saturation magnetization value ( $-2$ ) is found for the value  $J_{\text{intra}} = 1$ .

## 4 Conclusion

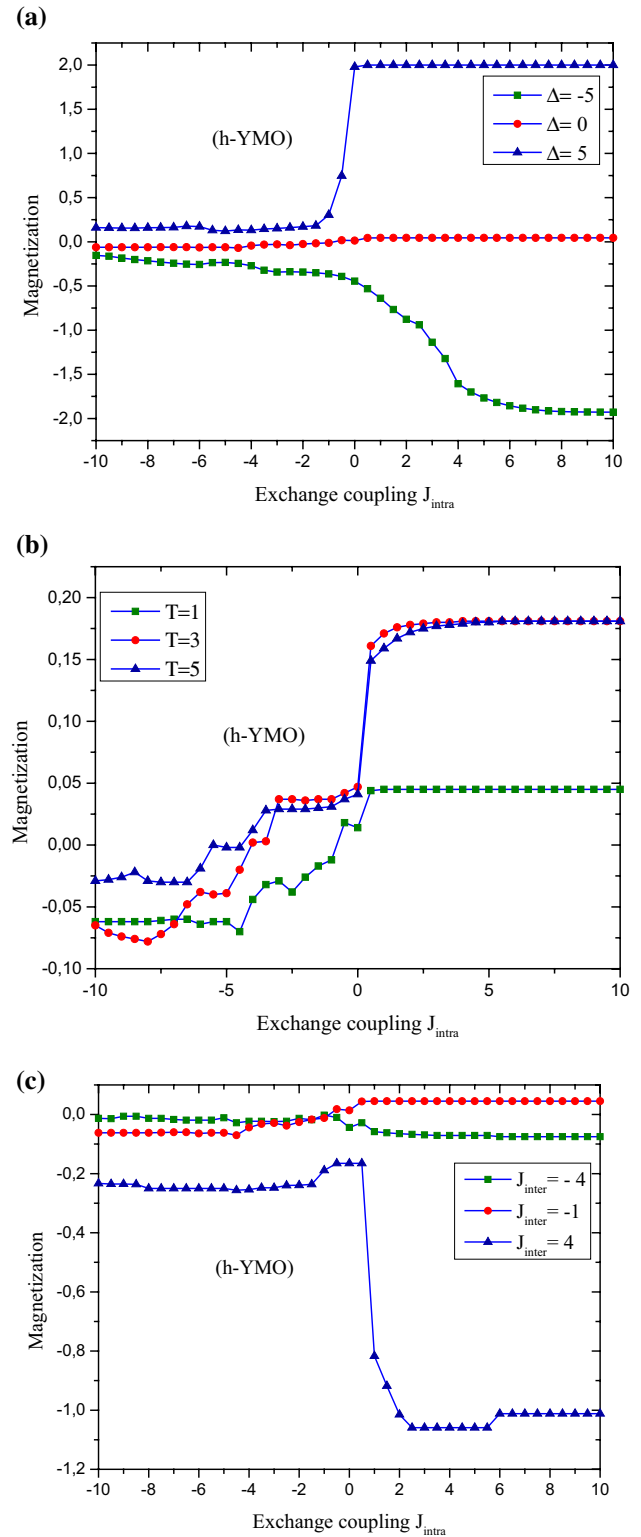
In this work, we have studied the magnetic properties of the yttrium manganite oxide  $\text{YMnO}_3$  which can crystallize in either the hexagonal (h-YMO) or orthorhombic (o-YMO) structure. These two structures are studied using Monte Carlo simulations under the Metropolis algorithm. The ground-state phase diagrams are studied and discussed in different planes corresponding to different physical parameters. On the other hand, we examine and discuss the critical behavior and the dependency of the magnetizations and the susceptibilities as a function of the temperature, the crystal field, the exchange coupling interactions and the external magnetic field.

To complete this study, we have illustrated the behavior of the magnetizations as a function of the exchange coupling interactions to show and understand the behavior of

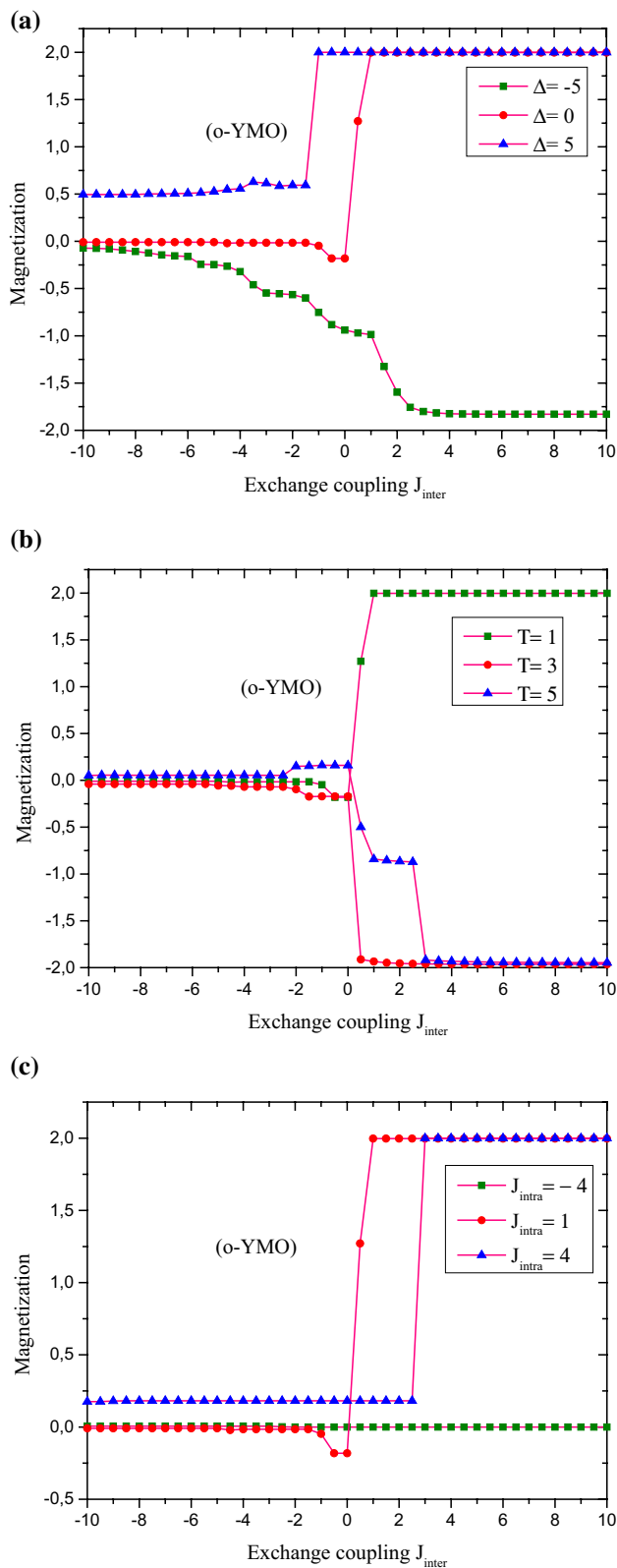




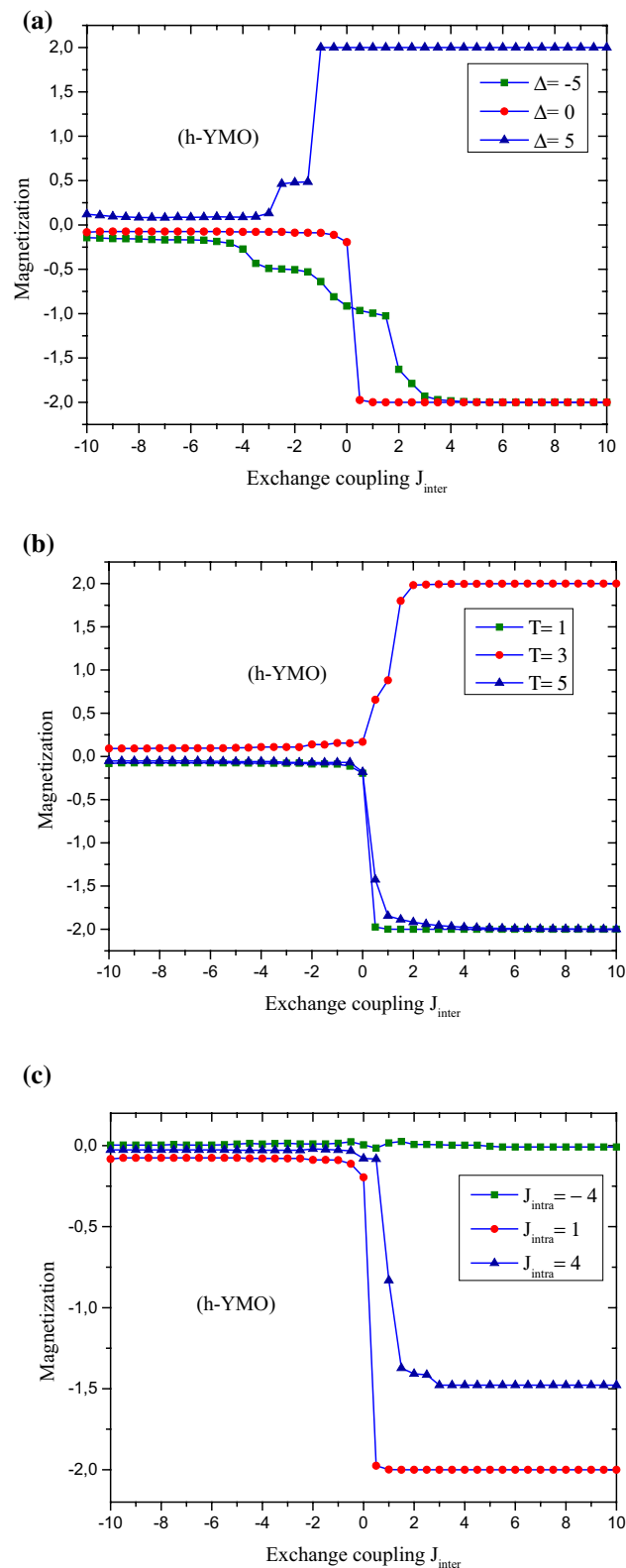
**Fig. 11** Magnetization as a function of the exchange coupling  $J_{\text{intra}}$  for (o-YMO); **a** for different crystal field values  $\Delta = -5, 0$  and  $5$ , and fixed values of  $T = 1, H = 0$ , and  $J_{\text{inter}} = -1$ ; **b** for different temperature values  $T = 1, 3$  and  $5$ , and fixed values of  $H = 0, \Delta = 0$  and  $J_{\text{inter}} = -1$ ; **c** for exchange coupling values  $J_{\text{inter}} = -4, -1$  and  $4$ , and fixed values of  $T = 1, H = 0$  and  $\Delta = 0$



**Fig. 12** Magnetization as a function of the exchange coupling  $J_{\text{intra}}$  for (h-YMO); **a** for different crystal field values  $\Delta = -5, 0$  and  $5$ , and fixed values of  $T = 1, H = 0$ , and  $J_{\text{inter}} = -1$ ; **b** for different temperature values  $T = 1, 3$  and  $5$ , and fixed values of  $H = 0, \Delta = 0$  and  $J_{\text{inter}} = -1$ ; **c** for exchange coupling values  $J_{\text{inter}} = -4, -1$  and  $4$ , and fixed values of  $T = 1, H = 0$  and  $\Delta = 0$



**Fig. 13** The magnetization of the compound YMnO<sub>3</sub> as a function of the exchange coupling  $J_{inter}$  for the structure (o-YMO) for  $H=0$ ; **a** for different crystal field values  $\Delta = -5, 0$  and  $5$ , and fixed values of  $T=1$  and  $J_{intra}=1$ ; **b** for different temperature values  $T=1, 3$  and  $5$ , and fixed values of  $\Delta=0$  and  $J_{intra}=1$ ; **c** for the exchange coupling values  $J_{intra} = -4, 1$  and  $4$ , and fixed values of  $T=1$  and  $\Delta=0$



**Fig. 14** The magnetization of the compound YMnO<sub>3</sub> as a function of the exchange coupling  $J_{inter}$  for the structure (h-YMO) for  $H=0$ ; **a** for different crystal field values  $\Delta = -5, 0$  and  $5$ , and fixed values of  $T=1$  and  $J_{intra}=1$ ; **b** for different temperature values  $T=1, 3$  and  $5$ , and fixed values of  $\Delta=0$  and  $J_{intra}=1$ ; **c** for the exchange coupling values  $J_{intra} = -4, 1$  and  $4$ , and fixed values of  $T=1$  and  $\Delta=0$

the magnetizations as a function of other physical parameters. In addition, we have investigated and discussed the effect of varying the exchange coupling interactions on the total magnetizations, for fixed temperature values. Moreover, we have provided and analyzed the hysteresis cycles of the studied manganite oxide perovskite  $\text{YMnO}_3$  compound as a function of the external magnetic field, for specific values of the crystal field, the exchange coupling interactions and the temperature.

## References

- H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994)
- V.M. Dubovik, V.V. Tugushev, *Phys. Rep.* **187**, 145 (1990)
- S. Gnewuch, E.E. Rodriguez, *J. Solid State Chem.* **271**, 175 (2019)
- P. Tolédano, M. Ackermann, L. Bohatý, P. Becker, T. Lorenz, N. Leo, M. Fiebig, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 1 (2015)
- M. Čebela, D. Zagorac, K. Batalović, J. Radaković, B. Stojadinović, V. Spasojević, R. Hercigonja, *Ceram. Int.* **43**, 1256 (2017)
- S. Vasala, M. Karppinen, *Prog. Solid State Chem.* **43**, 1 (2015)
- W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006)
- D. Meier, M. Maringer, T. Lottermoser, L. Becker, L. Bohatý, M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1 (2009)
- Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **8**, 558 (2009)
- S.-C. Haw, S.-A. Lee, K.-T. Lu, F.-C. Chou, N.H. Iraoka, H.I. Shii, K.T. Swei, C.L. Lee, J. Chen, *J. Phys. Soc. Jpn* **82**, 82 (2013)
- M.B. Salamon, M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001)
- J. Topfer, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **130**, 117 (1997)
- C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, R. Mahesh, *Chem. Mater.* **8**, 2421 (1996)
- D.M. Edwards, *Adv. Phys.* **51**, 1259 (2002)
- I. Maurin, P. Barboux, Y. Lassailly, J. Boilot, *J. Solid State Chem.* **160**, 123 (2001)
- J. Fontcuberta, *Comptes Rendus Phys.* **16**, 204 (2015)
- A. Gavrikov, P. Koroteev, A. Ilyukhin, N. Efimov, A.K. Kostopoulos, A. Baranchikov, A. Tyurin, D. Kiryankin, K. Gavrichev, F. Tuna, Z. Dobrokhotova, *Polyhedron* **122**, 184 (2017)
- S. Mohammadi, H. Shokrollahi, M.H. Basiri, *J. Magn. Magn. Mater.* **375**, 38 (2015)
- B. Rajyaguru, H. Boricha, V.G. Shrimali, A.D. Joshi, K. Asokan, N.A. Shah, P.S. Solanki, *Mater. Today Proc.* **5**, 9927 (2018)
- A.M. Sousa, A.F. Lima, M.V.D.S. Rezende, *J. Solid State Chem.* **269**, 312 (2019)
- A.A. Belik, *J. Solid State Chem.* **246**, 8 (2017)
- H.L. Yakel, *Acta Crystallogr.* **8**, 394 (1955)
- H.L. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut, E.F. Forrat, *Acta Crystallogr.* **16**, 957 (1963)
- T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 1 (2003)
- J. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, M.T. Fernández-Díaz, *Inorg. Chem.* **39**, 917 (2000)
- T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1 (2004)
- T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003)
- B. Lorenz, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, C.W. Chu, *Phys. Rev. B* **70**, 1 (2004)
- D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Takahashi, K. Yamauchi, S. Picozzi, K. Sugimoto, H. Sakai, M. Takata, R. Shimano, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **84**, 1 (2011)
- B.B. Van Aken, A. Meetsma, T.T.M. Palstra, *Acta Crystallogr. Sect. C. Struct. Chem.* **C57**, 230 (2001)
- H.C. Gupta, P. Ashdhir, *Phys. B* **262**, 1 (1999)
- A. Waintal, J.J. Capponi, E.F. Bertaut, M. Contré, D. François, *Solid State Commun.* **4**, 125 (1966)
- Y.H. Huang, H. Fjellvåg, M. Karppinen, B.C. Hauback, H. Yamauchi, J.B. Goodenough, *Chem. Mater.* **18**, 2130 (2006)
- W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, R803 (2005)
- E.S. Stampler, W.C. Sheets, W. Prellier, T.J. Marks, K.R. Poepelmeier, *J. Mater. Chem.* **19**, 4375 (2009)
- M. Počuča-Nešić, Z. Marinković Stanojević, Z. Branković, P. Cotič, S. Bernik, M.S. Góes, B.A. Marinković, J.A. Varela, G. Branković, *J. Alloys Compd.* **552**, 451 (2013)
- S. Quezel, J. Rossat-Mignod, E.F. Bertaut, *Solid State Commun.* **14**, 941 (1974)
- H.W. Brinks, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, *J. Solid State Chem.* **129**, 334 (1997)
- P.A. Salvador, T.-D. Doan, B. Mercey, B. Raveau, *Chem. Mater.* **10**, 2592 (1998)
- A. Bosak, A. Kamenev, I.E. Graboy, S.V. Antonov, O.Y. Gorbunenko, A.R. Kaul, C. Dubourdieu, J.P. Senateur, V.L. Svechnikov, H.W. Zandbergen, B. Holländer, *Thin Solid Films* **400**, 149 (2001)
- S.A. Nikolaev, V.G. Mazurenko, A.N. Rudenko, *Solid State Commun.* **164**, 16 (2013)
- G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, *J. Appl. Phys.* **35**, 915 (1964)
- B.B. Van Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti, N.A. Spaldin, *Nat. Mater.* **3**, 164 (2004)
- K. Lukaszewicz, J. Karut-Kalicinska, *Ferroelectrics* **7**, 81 (1974)
- M. Tomczyk, M. Senos, M. Vilarinho, I. Michael, *Scr. Mater.* **66**, 288 (2012)
- J. Varignon, S. Petit, L. Marie-Bernadette (2012). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00677352>
- I. Levin, V. Krayzman, T.A. Vanderah, M. Tomczyk, H. Wu, M.G. Tucker, H.Y. Playford, J.C. Woicik, C.L. Dennis, P.M. Vilarinho, *J. Solid State Chem.* **246**, 29 (2017)
- S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov, *J. Alloys Compd.* **689**, 383 (2016)
- A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, S.H. Jabarov, V.V. Korovushkin, S.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, *Ceram. Int.* **43**, 12822 (2017)
- S.V. Trukhanova, A.V. Trukhanova, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, I.S. Kazakevich, V.A. Turchenko, V.V. Kochervinskii, *JETP Lett.* **103**, 100 (2016)
- A.V. Trukhanova, S.V. Trukhanova, V.G. Kostishina, L.V. Panina, M.M. Salema, I.S. Kazakevich, V.A. Turchenko, V.V. Kochervinskii, D.A. Krivchenya, *Phys. Solid State* **59**, 737 (2017)
- S. Idrissi, L. Bahmad, R. Khalladi, I. El Housni, N. El Mekkaoui, S. Mtougui, H. Labrim, S. Ziti, *Chin. J. Phys.* **60**, 549–563 (2019)
- S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, I. El Housni, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, *Phys. A Stat. Mech. Appl.* **523**, 714 (2019)
- R. Khalladi, H. Labrim, S. Idrissi, S. Mtougui, I. El Housni, S. Ziti, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, *Solid State Commun.* **290**, 42 (2019)
- I. El Housni, H. Labrim, N. El Mekkaoui, S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, L. Bahmad, *Spin* **09**, 1950002 (2019)
- S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, S. Mtougui, L. Bahmad, *J. Electron. Mater.* (2019) (in press)

57. S. Mtougui, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, S. Idrissi, L. Bahmad, S. Ziti, H. Labrim, *Comput. Condens. Matter* **16**, 1 (2018)
58. S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, R. Khalladi, S. Mtougui, N. El Mekkaoui, I. El Housni, L. Bahmad, *Phys. A Stat. Mech. Appl.* **527**, 121406 (2019)
59. S. Idrissi, R. Khalladi, S. Ziti, N. El Mekkaoui, S. Mtougui, H. Labrim, I. El Housni, L. Bahmad, *Phys. B Condens. Matter* **562**, 116 (2019)
60. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953)
61. E. Ising, *Zeitschrift Für Phys.* **31**, 253 (1925)
62. K. Uusi-esko, J. Malm, N. Imamura, H. Yamauchi, M. Karppinen, *Mater. Chem. Phys.* **112**, 1029 (2008)
63. K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011)
64. S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, I.M. Fita, H. Szymczak, K. Bärner, *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 276 (2001)
65. S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, I.M. Fita, A.N. Vasil'ev, A. Maignan, H. Szymczak, *JETP Lett.* **83**, 33 (2006)
66. S.V. Trukhanova, A.V. Trukhanova, A.N. Vasiliev, H. Szymczak, *J. Exp. Theor. Phys.* **111**, 209 (2010)
67. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, A.N. Vasiliev, A.M. Balagurov, H. Szymczak, *J. Exp. Theor. Phys.* **113**, 819 (2011)
68. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, C.E. Botez, A.H. Adair, H. Szymczak, R. Szymczak, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 266214 (2007)
69. V. D. Doroshev, V. A. Borodin, V. I. Kamenev, A. S. Mazur, T. N. Tarasenko, A. I. Tovstolytkin, and S. V. Trukhanov, *J. Appl. Phys.* **104**, 0 (2008)
70. S.V. Trukhanov, L.S. Lobanovski, M.V. Bushinsky, V.V. Fedotova, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, V.A. Ryzhov, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6495 (2005)
71. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 675 (2006)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

# Conclusion générale

Les matériaux améliorés ou bien ayant carrément des propriétés nouvelles sont d'une grande importance pour le développement technologique futuriste. La découverte de tels matériaux exige une compréhension des principes fondamentaux physiques et chimiques gouvernant leurs propriétés. L'objectif du présent travail était de parvenir à comprendre l'un des groupes de ces matériaux, à savoir la famille des pérovskites. Ces derniers constituent un système d'étude relativement simple, tout en ayant des propriétés structurales, magnétiques et électroniques très diversifiés. Ceci leur procure un intérêt du point de vue de la physique ainsi que de la chimie des états solides, sans oublier celui attribué à leurs applications possible.

L'étude des nouveaux matériaux pérovskites dans la perspective de les intégrer dans des applications liées à la spintronique, nécessite un recours aux simulations numériques compte tenu de leurs apports de données supplémentaires ainsi que la possibilité de les interpréter, tout aussi que la réalisation des prédictions de plus en plus précises et fiables. Ceci a été abordé en détails au deuxième chapitre, à travers l'approche de Monte Carlo sous l'algorithme de Metropolis.

Suite au deux premiers chapitres préliminaires, le troisième chapitre aborde notre étude théorique et numérique de quelques composés de la famille pérovskites ainsi que leurs résultats obtenus. La première étude a été dédiée à l'oxyde de manganite d'yttrium  $YMnO_3$  de structure pérovskite simple. Ce dernier adopte deux structures différentes à savoir ; hexagonale et orthorhombique, d'où le choix d'étudier et comparer leurs propriétés magnétiques par l'approche Monte Carlo. L'analyse des diagrammes des états fondamentaux en fonction des différents paramètres physiques illustre différents types de diagramme variant aussi en fonction des valeurs de spins de chaque composé et des types d'interactions interatomiques en concurrence. Les diagrammes de phases à l'état fondamental ont été étudié dans le but de connaître l'état du système à température nulle en plus des différentes phases stables. D'après ces diagrammes en fonction du champ extérieur  $H$ , champ cristallin  $\Delta$  et des couplages d'interactions d'échange des deux structures, on a pu constater une même topologie qualitative, mais une différente topologie quantitative, ce qui est due à la différence du nombre des proches voisins des deux structures. Dans le cas des températures finies non nulles, plusieurs comportements ont été examinés comparant les deux structures. Dans l'ensemble, on retrouve les mêmes topologies pour les deux structures concernant la majorité des comportements. Néanmoins, parmi les différences assez évidentes on trouve ceux de l'effet de la variation des interaction du couplage d'échange en fonction de l'aimantation. Pour les valeurs positives du couplage d'interaction  $J_{intra}/J_{inter}$ , le comportement de l'aimantation ayant une valeur sélectionnée positive est inversé comparant les deux structures. L'analyse des cycles d'hystérésis a montré que l'effet d'accroître la température diminue la surface des cycles en diminuant les pertes d'énergie aussi.

Le composé suivant étudié est celui de la double pérovskite  $Sr_2YRuO_6$ . Nous avons montré

l'effet de la compétition entre le champ cristallin et le couplage d'échange  $J_{intra}$  et  $J_{inter}$  dans les diagrammes des états fondamentaux. On trouve que les quatre phases possibles sont stables dans le plan  $(J_{intra}, \Delta)$  pour les valeurs de  $H = 0$  et  $J_{inter} = 1$ . Nous avons également constaté que pour des valeurs très négatives du champ cristallin avec  $\Delta < -1$  et  $J_{intra} < 10$ , on a remarqué l'existence des phases quadratiques  $\pm 1/2$  avec une énergie minimale. Alors que pour  $J_{intra} > 10$  et  $\Delta > -1$ , les phases stables sont  $\pm 3/2$ . Ces phases sont séparées par une courbe linéaire à pente négative dans le plan  $(J_{intra}, \Delta)$ . Parmi les résultats abordés ceux des cycles d'hystérésis, en fonction des valeurs expérimentaux des couplages. On constate le retard de la saturation de l'aimantation qui est causé par la compétition entre la valeur négative du couplage d'échange ainsi que l'effet croissant de la température et du champ cristallin. En plus, on a pu retrouver la valeur de température de Néel ( $T_N \approx 31K$ ) obtenue expérimentalement.

En ce qui concerne le troisième composé,  $Ba_2EuOsO_6$  est aussi une pérovskite double à base de terre rare. Ce composé n'a pas été étudié théoriquement ni numériquement puisqu'il a été synthétisé dans le cadre d'une étude des pérovskite-type contenant des terres rares et de l'Osmium  $Ba_2LnOsO_6$  ( $Ln = \dots Os \dots$ ). L'étude thermique des aimantations et des susceptibilités on été effectuées. Aussi, l'effet de varier la température ainsi que le champ cristallin sur les cycles d'hystérésis confirme que le fait d'augmenter la température implique la réduction des surfaces du cycles, qui est totalement opposé à l'effet du champ cristallin, qui ouvre ses surfaces avec sa croissance. On a remarqué que le comportement thermique des aimantations ne s'annule pas pour les larges valeurs de température, ce qui est causé par le comportement des systèmes nano. À partir de la courbe de susceptibilité magnétique totale, le pic de ce paramètre correspond à la température de transition du composé. Ceci indique que le composé  $Ba_2EuOsO_6$  transite à cette valeur de température spécifique. On a constaté que l'augmentation de la température a pour effet de conduire vers la phase désordonnée. En fait, les valeurs de saturation de l'aimantation totale diminuent avec l'augmentation des valeurs de température. Il a été également montré que pour les valeurs négatives du champ cristallin ( $\Delta < 0$ ), la phase quadratique ( $\langle s^2 \rangle = 0$ ) persiste. Tandis que, pour les valeurs positives de ce paramètre, une transition du premier ordre se produit et les aimantations totales et partielles subissent leurs valeurs de saturation.

Néanmoins, l'étude de tel systèmes physiques s'accompagne toujours des difficultés liées soit aux calculs analytiques où même concernant l'interprétation et l'exactitude des résultats expérimentaux. D'où la nécessité d'explorer plus de modèles théoriques encore plus réalistes que celui d'Ising ainsi que d'autres méthodes numériques pour diversifier, comparer et compléter les diverses études et systèmes. Encore, tous ces résultats permettent d'apporter des informations pour mieux appréhender les propriétés magnétiques des composés pérovskites étudiés. Ils gagneraient à être poursuivies et précisés par d'autres études complémentaires, voir une analyse détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques.

Les perspectives à venir concernent l'achèvement de la présente étude en explorant les propriétés ferroélectriques du composé multiferroïque  $YMnO_3$  par le biais des simulations Monte Carlo précédé d'une étude préliminaire des calculs ab initio. De même, essayer d'approfondir l'étude du composé  $Sr_2YRuO_6$ , en essayant un Hamiltonien plus réaliste pour s'approcher encore plus des résultats expérimentaux assez intéressants. Tenter de collaborer avec des expérimentateurs pour présenter des travaux plus riches, et examiner d'autres matériaux magnétiques.

# Bibliographie

1. BHALLA, A. S., GUO, R. & ROY, R. The perovskite structure : a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations* **4**, 3-26 (2000).
2. MERZ, W. J. Switching Time in Ferroelectric  $BaTiO_3$  and Its Dependence on Crystal Thickness. *Journal of Applied Physics* **27**, 938-943 (1956).
3. MACKENZIE, A. P. *et al.* Quantum Oscillations in the Layered Perovskite Superconductor  $Sr_2RuO_4$ . *Physical Review Letters* **76**, 3786-3789 (1996).
4. BATTLE, P. & MACKLIN, W. The crystal and magnetic structures of  $Sr_2YRuO_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* **52**, 138-145 (1984).
5. ALBORNOZ, J. C., LANDÍNEZ TÉLLEZ, D. A., ROSALES-RIVERA, A., SALAZAR, N. & ROA-ROJAS, J. Magnetic and crystallographic properties of the new  $La_2SrCo_2FeO_9$  triple perovskite. *Revista mexicana de física S* **58**, 81-84 (2012).
6. WASER, R. dc Electrical degradation of perovskite-type titanates : I, ceramics. *Journal of american ceramic society* **73**, 1645-1653 (1990).
7. SEYFI, B., BAGHALHA, M. & KAZEMIAN, H. Modified  $LaCoO_3$  nano-perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation. *Chemical Engineering Journal* **148**, 306-311 (2009).
8. NAVROTSKY, A. & WEIDNER, D. J. *Perovskite : A structure of great interest to geophysics and materials science* 148. ISBN : 9781118664186 (The American Geophysical Union, 1989).
9. PIEL, H. High Tc superconductors for accelerator cavities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **287**, 294-305 (1990).
10. OSAKO, M. & ITO, E. Thermal diffusivity of  $MgSiO_3$  Perovskite. *Geophysical Research Letters* **18**, 239-242 (1991).
11. KREISEL, J. *et al.* An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds : the  $(Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  ( $0 < x < 1$ ) solid solution. *Journal of Physics : Condensed Matter* **12**, 3267-3280 (2000).
12. XU, B. *et al.* Room-temperature ferromagnetism and ferroelectricity in Fe-doped  $BaTiO_3$ . *Physical Review B* **79**, 134109 (2009).
13. LIU, Y. *et al.*  $BaSrTiO_3$  Interdigitated Capacitors for Distributed Phase Shifter Applications. *IEEE Microwave and Guided Wave Letters* **10**, 448-450 (2000).
14. BOKOV, A. A. & YE, Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science* **41**, 31-52 (2006).

15. JIANG, L. *et al.* Prediction of lattice constant in cubic perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 1531-1536 (2006).
16. ARTINI, C., PANI, M., LAUSI, A. & COSTA, G. A. Stability of interlanthanide perovskites  $ABO_3$  ( $A = La-Pr$ ;  $B = Y, Ho-Lu$ ). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **91**, 93-100 (2016).
17. KUZMANOVSKI, I., DIMITROVSKA-LAZOVA, S. & ALEKSOVSKA, S. Classification of perovskites with supervised self-organizing maps. *Analytica Chimica Acta* **595**, 182-189 (2007).
18. RANDALL, C., BHALLA, A., SHROUT, T. & CROSS, L. Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order. *Journal of Materials Research* **5**, 829-834 (1990).
19. ILIESCU, IONELA. *Croissance, caractérisation et transformation de phase dans des couches minces d' $YMnO_3$* . thèse de doct. (Grenoble INP, 2015), 248.
20. PHILIPP, B. *et al.* Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite  $A_2CrWO_6$  ( $A = Sr, Ba, \text{ and } Ca$ ). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **68**, 1-13 (2003).
21. ISHIHARA, T. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* ISBN : 9780387777085 (Springer-Verlag US, 2009).
22. MITCHELL, R. H. *Perovskites modern and ancient* ISBN : 0968941109 (Ontario : Almaz Press, 2002).
23. KING, G. & WOODWARD, P. M. Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5785-5796 (2010).
24. DAVIES, P., WU, H., BORISEVICH, A., MOLODETSKY, I. & FARBER, L. Crystal Chemistry of Complex Perovskites : New Cation-Ordered Dielectric Oxides. *Annual Review of Materials Research* **38**, 369-401 (2008).
25. ANDERSON, M. T., GREENWOOD, K. B., TAYLOR, G. A. & POEPPELMEIER, K. R. B-cation arrangements in double perovskites. *Progress in Solid State Chemistry* **22**, 197-233 (1993).
26. WOODWARD, P., HOFFMANN, R.-D. & SLEIGHT, A. W. Order-disorder in  $A_2M^{3+}M^{5+}O_6$  perovskites. *Journal of Materials Research* **9**, 2118-2127 (1994).
27. VASALA, S. & KARPPINEN, M.  $A_2B'B''O_6$  perovskites : A review. *Progress in Solid State Chemistry* **43**, 1-36 (2015).
28. SERRATE, D., DETERESA, J. M. & IBARRA, M. R. Topical Review : Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics Condensed Matter* **19**, 023201 (2007).
29. KARPPINEN, M. & YAMAUCHI, H. in *Frontiers in Magnetic Materials* (éd. NARLIKAR, A. V.) 153-184 (Springer Berlin Heidelberg, 2005). ISBN : 978-3-540-27284-7.
30. ZHELUDEV, I. S. *Physics of Crystalline Dielectrics, Part 1 : Crystallography and Spontaneous Polarization* ISBN : 9781468480788 (Springer US, 1971).
31. VON HIPPEL, A. R. *Dielectrics and Waves* ISBN : 9780262220088 (New York, Wiley ; London, Chapman & Hall, 1954).

32. ADEM, U. *et al.* Dielectric relaxation in  $YMnO_3$  single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 228-232 (2015).
33. BELIK, A. A. Structural, magnetic, and dielectric properties of solid solutions between  $BiMnO_3$  and  $YMnO_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **246**, 8-15 (2017).
34. MARLEC, F. *Nouveaux matériaux perovskites ferroélectriques : céramiques et couches minces issues de la solution solide SrTaOLaTiO*. thèse de doct. (Université Rennes 1, 2018), 263.
35. SANTOSH BABU, G., SUBRAMANIAN, V., MURTHY, V. R., MOREIRA, R. L. & LOBO, R. P. Crystal structure, Raman spectroscopy, far-infrared, and microwave dielectric properties of  $(1-x)La(MgSn)_{0.5}O_3 - xNd(MgSn)_{0.5}O_3$  system. *Journal of Applied Physics* **103**, 084104 (2008).
36. PARK, J. H., PARISE, J. B., WOODWARD, P. M., LUBOMIRSKY, I. & STAFSUDD, O. A novel approach for identifying and synthesizing high dielectric materials. *Journal of Materials Research* **14**, 3192-3195 (1999).
37. HINATSU, Y. *et al.* Studies on magnetic and calorimetric properties of double perovskites  $Ba_2HoRuO_6$  and  $Ba_2HoIrO_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 38-44 (2004).
38. TAUBER, A., TIDROW, S. C., FINNEGAN, R. D. & WILBER, W. D. HTSC substrate and buffer layer compounds,  $A_2MeSbO_6$  where  $A=Ba, Sr$  and  $Me=Sc, In$  and  $Ga$ . *Physica C : Superconductivity and its Applications* **256**, 340-344 (1996).
39. BRANDLE, C. D. & FRATELLO, V. J. Preparation of perovskite oxides for high  $T_c$  superconductor substrates. *Journal of Materials Research* **5**, 2160-2164 (1990).
40. TAKATA, M. & KAGEYAMA, K. Microwave Characteristics of  $A(B_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+})O_3$  Ceramics ( $A = Ba, Ca, Sr$ ;  $B^{3+} = La, Nd, Sm, Yb$ ;  $B^{5+} = Nb, Ta$ ). *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1955-1959 (1989).
41. ZHAO, F., YUE, Z., GUI, Z. & LONGTU, L. I. Preparation, characterization and microwave dielectric properties of  $A_2BWO_6$  ( $A = Sr, Ba$ ;  $B = Co, Ni, Zn$ ) double perovskite ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 8066-8070 (2005).
42. TYBELL, T., PARUCH, P., GIAMARCHI, T. & TRISCONI, J. M. Domain Wall Creep in Epitaxial Ferroelectric  $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$  Thin Films. *Physical Review Letters* **89**, 8-11 (2002).
43. PLACERES-JIMÉNEZ, R., RINO, J. P. & EIRAS, J. A. Modeling ferroelectric permittivity dependence on electric field and estimation of the intrinsic and extrinsic contributions. *Journal of Physics D : Applied Physics* **48**, 35304 (2015).
44. PAN, M. J. & RANDALL, C. A. A Brief Introduction to Ceramic. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **26**, 44-50 (2010).
45. KATZIR, S. The discovery of the Piezoelectric Effect. *Archive for History of Exact Sciences* **57**, 61-91 (2003).
46. FUKADA, E. & YASUDA, I. On the Piezoelectric Effect of Bone. *Journal of the Physical Society of Japan* **12**, 1158-1162 (1957).

47. SUN, F. P., CHAUDHRY, Z., LIANG, C. & ROGERS, C. A. Truss Structure Integrity Identification Using PZT Sensor-Actuator. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **6**, 134-139 (1995).
48. PENG, G.-g., ZHENG, D.-y., CHENG, C., ZHANG, J. & ZHANG, H. Effect of rare-earth addition on morphotropic phase boundary and relaxation behavior of the PNN-PZT ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* **693**, 1250-1256 (2017).
49. ALI, F., RAZA, W., LI, X., GUL, H. & KIM, K.-H. Piezoelectric energy harvesters for biomedical applications Piezoelectric energy harvesters for biomedical applications. *Nano Energy* **57**, 879-902 (2019).
50. ZHANG, Z. *et al.* Design and comparison of PMN-PT single crystals and PZT ceramics based medical phased array ultrasonic transducer. *Sensors and Actuators A : Physical* **283**, 273-281 (2018).
51. MATHEW, D. S. & JUANG, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal* **129**, 51-65 (2007).
52. VOPSON, M. M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **40**, 223-250 (2015).
53. SCOTT, J. F. Data storage : Multiferroic memories. *Nature Materials* **6**, 256-257 (2007).
54. WANG, J. *et al.* Epitaxial  $BiFeO_3$  multiferroic thin film heterostructures. *Science* **299**, 1719-1722 (2003).
55. ANDRYUSHINA, I. *et al.* The PZT system ( $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ,  $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) : Specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1). *Ceramics International* **39**, 753-761 (2013).
56. TOULOUSE, C. *Matériaux multiferroïques : structure , ordres et couplages . Une étude par spectroscopie Raman* thèse de doct. (Université Paris-Saclay, 2016), 296.
57. KINOSHITA, K. Crystal structures and properties of superconducting materials I. *Phase Transitions* **23**, 73-250 (1990).
58. MURPHY, D. W. *et al.* New superconducting cuprate perovskites. *Physical Review Letters* **58**, 1888-1890 (1987).
59. KINOSHITA, K. & YAMADA, T. A new copper oxide superconductor containing carbon. *Nature* **357**, 313-315 (1992).
60. FRANCESCONI, M. G. & GREAVES, C. Anion substitutions and insertions in copper oxide superconductors. *Superconductor Science and Technology* **10**, A29-A37 (1997).
61. UEHARA, M., NAKATA, H. & AKIMITSU, J. Superconductivity in the new compound  $Sr_2CuO_2(CO_3)_{1-x}(BO_3)_x$  The new method for carrier doping on layered copper-oxycarbonates. *Physica C* **216**, 453-457 (1993).
62. SHIMAKAWA, Y., JORGENSEN, J., HINKS, D., SHAKED, H. & HITTERMAN, R. Crystal structure of  $(Cu, C)Ba_2Ca_3Cu_4O_{11+\delta}$  ( $T_c=117K$ ) by neutron-powder-diffraction analysis. *Physical Review B* **50**, 16008-16014 (1994).
63. MATSUI, Y., KAWASHIMA, T. & TAKAYAMA-MUROMACHI, E. High-resolution electron microscope analysis of new type of superconductors in a  $BaCaCuCO$  Oxycarbonate system. *Physica C : Superconductivity and its applications* **235-240**, 166-169 (1994).

64. ALARIO-FRANCO, M. *et al.* The superconducting "copper/carbonate cuprates" An electron microscopy study. *Physica C* **231**, 103-108 (1994).
65. SLEIGHT, A. W., GILLSON, J. L. & BIERSTEDT, P. E. High-temperature superconductivity in the  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  system. *Solid State Communications* **88**, 841-842 (1993).
66. GIRALDO-GALLO, P. *et al.* Stripe-like nanoscale structural phase separation in superconducting  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . *Nature Communications* **6**, 8231 (2015).
67. MATTHEISS, L. F., GYORGY, E. M. & JOHNSON, D. W. Superconductivity above 20 K in the  $Ba-K-Bi-O$  system. *Physical Review B* **37**, 3745-3746 (1988).
68. RUBEL, M. H. *et al.* Superconducting double perovskite bismuth oxide prepared by a low-temperature hydrothermal reaction. *Angewandte Chemie - International Edition* **53**, 3599-3603 (2014).
69. KOONCE, C. S., COHEN, M. L., SCHOOLEY, J. F., HOSLER, W. R. & PFEIFFER, E. R. Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting  $SrTiO_3$ . *Physical Review* **163**, 380-390 (1967).
70. HURAND, S. *Contrôle de la supraconductivité à l'interface d'oxydes  $LaAlO_3 / SrTiO_3$  par effet de champ électrique* thèse de doct. (Université Peirre et Marie Curie, 2015), 185.
71. MAO, Y., ZHOU, H. & WONG, S. S. Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-phase Metal Oxide Nanostructures. *Materials Matters* **5**, 50-53 (2010).
72. LESLIE-PELECKY, D. L. & RIEKE, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chemistry of Materials* **8**, 1770-1783 (1996).
73. AIT KERROUM, M. A. *Synthèse et fonctionnalisation de nanoferrites pour le traitement par hyperthermie* thèse de doct. (Université de STRASBOURG, 2019), 169.
74. GULMINELLI, F. & CHOMAZ, P. Critical behaviours in the coexistence region of finite systems. *Physical Review Letters* **82**, 1402-1405 (1999).
75. EHRENFEST, P. & EHRENFEST, T. *The conceptual foundations of the statistical approach in mechanics* ISBN : 978-0486662503 (The Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959).
76. HILFER, R. Classification theory for phase transitions. *International Journal of Modern Physics B* **7**, 4371-4387 (1993).
77. WANDERSMAN, E. *Glass transition of interacting magnetic nanoparticles* thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007).
78. PELISSETTO, A. & VICARI, E. Critical phenomena and renormalization-group theory. *Physics Reports* **368**, 549-727 (2002).
79. FABIANO, A. & QIU, J. Post-stereotactic radiosurgery brain metastases : a review. *Journal of neurosurgical sciences* **59**, 157-167 (2015).
80. BIBES, M. *Elaboration et étude de couches minces de manganites a valence mixte* thèse de doct. (INSA de Toulouse, 2001), 212.
81. RUDERMAN, M. A. & KITTEL, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Physical review* **96**, 72-75 (1954).

- 
82. KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism o Zener's Model. *Progress of Theoretical Physics* **16**, 45-57 (1956).
  83. YOSIDA, K. Magnetic Properties of *Cu-Mn* Alloys. *Physical review* **106**, 893-898 (1957).
  84. BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter* ISBN : 9780198505914 (OXFORD University Press, 2001).
  85. BEDANTA, S. & KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D : Applied Physics* **42**, 013001 (2008).
  86. SAYED, F. *Hollow Magnetic Nanoparticles : experimental and numerical studies* thèse de doct. (Université du Maine, 2016), 173.
  87. BAALBAKY, A. A. *Modeling of the magnetoelectric properties of anisotropic transition metal oxides* thèse de doct. (Université De Rouen-Normandie, 2017), 133.
  88. MAAMERI, A. *La structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type  $MNbO_{3-x}$  ( $M = Ba, Sr$ ) : Calcul des premiers-principes* thèse de doct. (Université d'Oran, 2011), 80.
  89. ISSAOUI, F. *Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre ( $A_2BO_4$ ) et monocristaux ( $RMX_5$ )* thèse de doct. (Université de GRENOBLE, 2012), 180.
  90. MORIYA, T. *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism* ISBN : 978-3-642-82499-9 (Springer Berlin Heidelberg, 1985).
  91. SANTIAGO, J. M., HUANG, C. L. & MOROSAN, E. Itinerant magnetic metals. *Journal of Physics Condensed Matter* **29**, 1-21 (2017).
  92. KNAFO, W. *Etude des fluctuations magnétiques de composés à fermions lourds par diffusion inélastique des neutrons* thèse de doct. (Université Joseph-Fourier Grenoble I, 2004), 161.
  93. RAYMOND, S. Des propriétés électroniques aux excitations magnétiques. *Collection SFN* **10**, 137-155 (2010).
  94. JACKSON, F. *Propriétés magnétiques du modèle de Hubbard et applications au composé supraconducteur  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$*  thèse de doct. (Faculté des sciences Université de SHERBROOKE, 1996), 91.
  95. FAYE, J. P. L. *Méthodes d'amas quantiques dans l'étude des modèles de Hubbard* thèse de doct. (Faculté des sciences Université de SHERBROOKE, 2015), 121.
  96. LIEB, E. H. & WU, F. Y. Absence of mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension. *Physical Review Letters* **20**, 9-12 (1968).
  97. GEORGES, A. & KOTLIAR, G. Hubbard model in infinite dimensions. *Physical Review B* **45**, 6479-6483 (1992).
  98. GEORGES, A., KOTLIAR, G., KRAUTH, W. & ROZENBERG, M. J. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Reviews of Modern Physics* **68**, 13-125 (1996).
  99. COEY, J. M. D. & VENKATESAN, M. Half-metallic ferromagnetism : Example of  $CrO_2$  (invited). *Journal of Applied Physics* **91**, 8345 (2002).

100. SON, Y.-W., COHEN, M. L. & LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature* **444**, 347-349 (2006).
101. PARK, J.-H., KIM, H.-J., KWON, C., RAMESH, R. & VENKATESAN, T. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature* **392**, 794-796 (1998).
102. COEY, J. M. D., VIRET, M. & von MOLNÁR, S. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics* **48**, 167-293 (1999).
103. KRONIK, L., JAIN, M. & CHELIKOWSKY, J. R. Electronic structure and spin polarization of  $Mn_xGa_{1-x}N$ . *Physical Review B* **66**, 041203 (2002).
104. SHIRAI, M., OGAWA, T., KITAGAWA, I. & SUZUKI, N. Band structures of zinc-blende-type  $MnAs$  and  $(MnAs)_1(GaAs)_1$  superlattice. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181**. International Conference on Magnetism (Part II), 1383-1384 (1998).
105. PARK, J., KWON, S. & MIN, B. Electronic structures of III-V based ferromagnetic semiconductors : half-metallic phase. *Physica B : Condensed Matter* **281-282**, 703-704 (2000).
106. PICKETT, W. & MOODERA, J. Half metallic magnets. *Physics Today* **54**, 39 (2001).
107. PARK, M. S., KWON, S. K., YOUN, S. J. & MIN, B. I. Half-metallic electronic structures of giant magnetoresistive spinels :  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ). *Physical Review B* **59**, 10018-10024 (1999).
108. JENG, H.-T. & GUO, G. Y. First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites  $Sr_2FeMoO_6$ ,  $Sr_2FeReO_6$ , and  $Sr_2CrWO_6$ . *Physical Review B* **67**, 094438 (2003).
109. CHAN, T. *et al.* Effects of  $B'$  site transition metal on the properties of double perovskites  $Sr_2FeMO_6$  ( $M=Mo, W$ ) :  $B'4d-5d$  system. *Solid State Communications* **133**, 265-270 (2005).
110. MEETEI, O. N. *et al.* Theory of half-metallic double perovskites. I. Double exchange mechanism. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **87**, 1-8 (2013).
111. ERTEN, O. *et al.* Theory of half-metallic double perovskites. II. Effective spin Hamiltonian and disorder effects. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **87**, 1-7 (2013).
112. WANG, Y. K., LEE, P. H. & GUO, G. Y. Half-metallic antiferromagnetic nature of  $La_2VTcO_6$  and  $La_2VCuO_6$  from ab initio calculations. *Physical Review B* **80**, 224418 (2009).
113. KOBAYASHI, K.-I., SAWADA, T., TERAOKA, K. & TOKURA, Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature* **395**, 677-680 (1998).
114. GROOT, R. A., MUELLER, F. M., ENGEN, P. G. v. & BUSCHOW, K. H. J. New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters* **50**, 2024-2027 (1983).
115. TUZCUOGLU, H. *Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de  $Co_2FeAl$*  thèse de doct. (Université Paris Nord-Paris XIII, 2014), 168.

116. BESSE, M. *Etude d'un demi-métal :  $Sr_2FeMoO_6$ , caractérisation du matériau massif et croissance de couches minces* thèse de doct. (Université Paris-Sud 11, Orsay, 2002), 117 p.
117. AMRANI JOUTEI, M. *Synthèse et caractérisation des céramiques CCTO pures et dopées au Baryum et au Lanthane* thèse de doct. (Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Faculté des Sciences Et Techniques, 2016), 71.
118. SAHRAOUI, K. *Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type  $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$*  thèse de doct. (Université Mentouri-Constantine, 2008), 100.
119. COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature* **358**, 136-138 (1992).
120. JAFFE, B., COOK, W. R. & JAFFE, H. L. *Piezoelectric ceramics* ISBN : 9780123795502 (London ; New York : Academic Press, 1971).
121. JONA, F. & SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals : International series of monographs on solid state physics* ISBN : 9780486673868 (Pergamon Press, 1962).
122. HILL, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6694-6709 (2000).
123. KHOMSKII, D. Classifying multiferroics : Mechanisms and effects. *Physics 2* **20**, 20 (2009).
124. YANG, J. C., HE, Q., YU, P. & CHU, Y. H.  $BiFeO_3$  Thin Films : A Playground for Exploring Electric-Field Control of Multifunctionalities. *Annual Review of Materials Research* **45**, 249-275 (2015).
125. PALAI, R. *et al.*  $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic  $BiFeO_3$ . *Physical review B* **77**, 014110 (2008).
126. ARNOLD, D. C., KNIGHT, K. S., MORRISON, F. D. & LIGHTFOOT, P. Ferroelectric-Paraelectric Transition in  $BiFeO_3$  : Crystal Structure of the Orthorhombic  $\beta$ Phase. *Physical Review Letters* **102**, 027602 (2009).
127. SELBACH, S. M., TYBELL, T., EINARSRUD, M.-A. & GRANDE, T. The Ferroic Phase Transitions of  $BiFeO_3$ . *Advanced Materials* **20**, 3692-3696 (2008).
128. HAUMONT, R. *et al.* Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic  $BiFeO_3$ . *Physical Review B* **78**, 134108 (2008).
129. MOREAU, J. M., MICHEL, C., GERSON, R. & JAMES, W. J. Ferroelectric  $BiFeO_3$  X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**, 1315-1320 (1971).
130. LEBEUGLE, D. *et al.* Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in  $BiFeO_3$  single crystals. *Physical Review B* **76**, 024116 (2007).
131. OZAWA, S., SASAJIMA, Y. & HEERMANN, D. Monte Carlo simulations of film growth. *Thin Solid Films* **272**, 172-183 (1996).
132. YEOMANS, J. *Statistical Mechanics of Phase Transitions* ISBN : 9780191589706 (Clarendon Press, 1992).
133. KOTZE, J. Introduction to Monte Carlo methods for an Ising Model of a Ferromagnet. *arXiv[cond-mat.stat-mech]* **0803.0217**, 26 (2008).

- 
134. GIORDANO, N. J., JONG, M. L., MCKAY, S. R. & WOLFGANG, C. Computational Physics. *Computers in Physics* **11**, 351 (1997).
135. HOFFMANN, K. & SCHREIBER, M. *Computational Statistical Physics : From Billiards to Monte Carlo* ISBN : 9783662048047 (Springer Berlin Heidelberg, 1996).
136. KINZEL, W. & REENTS, G. *Physics by Computer* ISBN : 978-3-642-46839-1 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998).
137. METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H. & TELLER, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1087-1092 (1953).
138. BINDER, K. Applications of Monte Carlo methods to statistical physics. *Reports on Progress in Physics* **60**, 487-559 (1997).
139. LANDAU, D. P. Finite-size behavior of the Ising square lattice. *Physical Review B* **13**, 2997-3011 (1976).
140. VAN AKEN, B. B., PALSTRA, T. T., FILIPPETTI, A. & SPALDIN, N. A. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric  $YMnO_3$ . *Nature Materials* **3**, 164-170 (2004).
141. SINGH, R. & TOMY, C. Anomalous magnetic properties of  $Sr_2YRuO_6$ . *Physical Review B* **78**, 024432 (2008).
142. HINATSU, Y., DOI, Y. & WAKESHIMA, M. Antiferromagnetic transitions of osmium-containing rare earth double perovskites  $Ba_2LnOsO_6$  (Ln=rare earths). *Journal of Solid State Chemistry* **206**, 300-307 (2013).
143. SALAMON, M. B. & JAIME, M. The physics of manganites : Structure and transport. *Reviews of Modern Physics* **73**, 583-628 (2001).
144. RAO, C. N. R., CHEETHAM, A. K. & MAHESH, R. Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems. *Chemistry of Materials* **8**, 2421-2432 (1996).
145. FONTCUBERTA, J. Multiferroic  $RMnO_3$  thin films. *Comptes Rendus Physique* **16**, 204-226 (2015).
146. GAVRIKOV, A. *et al.* New synthesis route for obtaining carbon-free hexagonal RE manganites via novel simple individual precursors. The interplay between magnetic and thermodynamic properties of hexagonal  $RMnO_3$  ( $R=Ho-Yb, Y$ ). *Polyhedron* **122**, 184-193 (2017).
147. SOUSA, A. M., LIMA, A. F. & REZENDE, M. V. S. Atomistic simulation study of the ferroelectric and paraelectric phases of the hexagonal  $RMnO_3$  ( $R = Er, Tm, Yb, Lu, In$  and  $Sc$ ) family. *Journal of Solid State Chemistry* **269**, 312-319 (2019).
148. YAKEL, H., KOEHLER, W., BERTAUT, E. & FORRAT, E. On the Crystal Structure of the Manganese ( III ) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium \*. *Acta Crystallographica* **16**, 957-962 (1963).
149. KIMURA, T. *et al.* Distorted perovskite with  $e_g^1$  configuration as a frustrated spin system. *Physical Review B* **68**, 1-4 (2003).

150. ALONSO, J., MARTINEZ-LOPE, M. J., CASAIS, M. T. & FERNANDEZ-DIAZ, M. T. Evolution of the Jahn-Teller Distortion of  $MnO_6$  Octahedra in  $RMnO_3$  Perovskites (R= Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y) : A Neutron Diffraction Study. *Inorganic Chemistry* **39**, 917-923 (2000).
151. GOTO, T., KIMURA, T., LAWES, G., RAMIREZ, A. P. & TOKURA, Y. Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites. *Physical Review Letters* **92**, 1-4 (2004).
152. KIMURA, T. *et al.* Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature* **426**, 55-58 (2003).
153. LORENZ, B., WANG, Y. Q., SUN, Y. Y. & CHU, C. W. Large magnetodielectric effects in orthorhombic  $HoMnO_3$  and  $YMnO_3$ . *Physical Review B* **70**, 1-4 (2004).
154. OKUYAMA, D. *et al.* Magnetically driven ferroelectric atomic displacements in orthorhombic  $YMnO_3$ . *Physical Review B* **84**, 1-7 (2011).
155. AKEN, B. B. V., MEETSMA, A. & PALSTRA, T. T. M. Hexagonal  $YMnO_3$ . *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry* **C57**, 230-232 (2001).
156. GUPTA, H. C. & ASHDIR, P. Lattice dynamics of orthorhombic perovskite  $YMnO_3$ . *Physica B* **262**, 1-4 (1999).
157. WAIN TAL, A., CAPPONI, J. J., BERTAUT, E. F., CONTRÉ, M. & FRANÇOIS, D. Transformation sous haute pression de la forme ferroélectrique de  $MnHoO_3$  en une forme perovskite paraélectrique. *Solid State Communications* **4**, 125-127 (1966).
158. HUANG, Y. *et al.* Crystal and magnetic structure of the Orthorhombid perovskite  $YbMnO_3$ . *Chemistry of Materials* **18**, 2130-2134 (2006).
159. PRELLIER, W., SINGH, M. P. & MURUGAVEL, P. The single-phase multiferroic oxides : From bulk to thin film. *Journal of Physics Condensed Matter* **17**, R803-R832 (2005).
160. STAMPLER, E. S., SHEETS, W. C., PRELLIER, W., MARKS, T. J. & POEPELMEIER, K. R. Hydrothermal synthesis of  $LnMnO_3$  (Ln = Ho-Lu and Y) : Exploiting amphotericism in late rare-earth oxides. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 4375-4381 (2009).
161. POČUČA-NEŠIĆ, M. *et al.* Mechanochemical synthesis of yttrium manganite. *Journal of Alloys and Compounds* **552**, 451-456 (2013).
162. QUEZEL, S., ROSSAT-MIGNOD, J. & BERTAUT, E. F. Magnetic Structure of rare earth orthomanganites - 1.  $YMnO_3$ . *Solid State Communications* **14**, 941-945 (1974).
163. BRINKS, H. W., FJELLVÅG, H. & KJEKSHUS, A. Synthesis of Metastable Perovskite-type  $YMnO_3$  and  $HoMnO_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **129**, 334-340 (1997).
164. SALVADOR, P. A., DOAN, T.-D., MERCEY, B. & RAVEAU, B. Stabilization of  $YMnO_3$  in a Perovskite Structure as a Thin Film. *Chemistry of Materials* **10**, 2592-2595 (1998).
165. BOSAK, A. *et al.* Epitaxial phase stabilisation phenomena in rare earth manganites. *Thin Solid Films* **400**, 149-153 (2001).
166. NIKOLAEV, S. A., MAZURENKO, V. G. & RUDENKO, A. N. Influence of magnetic order on phonon spectra of multiferroic orthorhombic  $YMnO_3$ . *Solid State Communications* **164**, 16-21 (2013).

- 
167. SMOLENSKII, G. A. & BOKOV, V. A. Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals. *Journal of Applied Physics* **35**, 915-918 (1964).
168. TOMCZYK, M., SENOS, M., VILARINHO, M. & MICHAEL, I. Origin of microcracking in  $YMnO_3$  ceramics. *Scripta Materialia* **66**, 288-291 (2012).
169. VARIGNON, J., PETIT, S. & LEPETIT, M.-B. First principles calculation of the phonons modes in the hexagonal  $YMnO_3$  ferroelectric and paraelectric phases. *arXiv/cond-mat.mtrl-sci/* **1203.1752**, 1-7 (2012).
170. LEVIN, I. *et al.* Oxygen-storage behavior and local structure in Ti-substituted  $YMnO_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **246**, 29-41 (2017).
171. TRUKHANOV, S. V. *et al.* Structure and magnetic properties of  $BaFe_{11.9}In_{0.1}O_{19}$  hexaferrite in a wide temperature range. *Journal of Alloys and Compounds* **689**, 383-393 (2016).
172. TRUKHANOV, A. V. *et al.* Magnetic properties and Mössbauer study of gallium doped M-type barium hexaferrites. *Ceramics International* **43**, 12822-12827 (2017).
173. TRUKHANOVA, S. V. *et al.* Coexistence of spontaneous polarization and magnetization in substituted M-type hexaferrites  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $x \leq 1.2$ ) at room temperature. *JETP Letters* **103**, 100-105 (2016).
174. TRUKHANOVA, A. V. *et al.* Multiferroic properties and structural features of M-type Al-substituted barium hexaferrites. *Physics of the Solid State* **59**, 737-745 (2017).
175. DONOHUE, P. C. & MCCANN, E. L. Novel perovskites  $M_2^{II}Ln^{III}Ru^V O_6$  as emission control catalysts. *Material Research Bulletin* **12**, 519-524 (1977).
176. KUZ'MIN, E. V., OVCHINNIKOV, S. G. & SINGH, D. J. Frustrated Antiferromagnetism in the  $Sr_2YRuO_6$  Double Perovskite. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **96**, 1124-1130 (2003).
177. DOW, J. D. & HARSHMAN, D. R. High-Temperature Superconductivity superconductivity. *Brazilian Journal of Physics* **33**, 681-685 (2003).
178. BLACKSTEAD, H. A. *et al.* Magnetically ordered Cu and Ru in  $Ba_2GdRu_{1-u}Cu_uO_6$  and in  $Sr_2YRu_{1-u}Cu_uO_6$ . *Physical Review B* **63**, 214412 (2001).
179. HARSHMAN, D. R. *et al.* Location of the superconducting hole condensate in  $Sr_2YRu_{1-u}Cu_uO_6$  by  $\mu^+SR$ . *Physica B : Condensed Matter* **289-290**, 360-364 (2000).
180. HARSHMAN, D. R. *et al.* Spin-glass behavior, spin fluctuations, and superconductivity in  $Sr_2Y(Ru_{1-u}Cu_u)O_6$ . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **67**, 054509 (2003).
181. DEMARCO, M. *et al.* Temperature dependence of the hyperfine magnetic field in  $SrRuO_3$  measured by the  $^{99}Ru$  Mössbauer effect. *Physical Review B* **62**, 14297-14300 (2000).
182. RAO, S. M. *et al.* Magnetic and superconducting properties of doped and undoped double Perovskite  $Sr_2YRuO_6$ . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **24**, 1249-1262 (2011).
183. RAO, S. M. *et al.* Growth of big single crystals of  $Sr_2YRu_{1-x}Cu_xO_6$  from high temperature solutions. *Crystal Research and Technology* **41**, 859-864 (2006).

184. BERNARDO, P. L., GHIVELDER, L., AMORIM, H. S., NEUMEIER, J. J. & GARCÍA, S. Magnetic structure driven by monoclinic distortions in the double perovskite  $Sr_2YRuO_6$ . *New Journal of Physics* **17**, 103007 (2015).
185. GALSTYAN, E., XUE, Y. Y., ILIEV, M. N., SUN, Y. & CHU, C. W. Origin of the Superconductivity in the  $Y$ - $Sr$ - $Ru$ - $O$  and  $Y$ - $Sr$ - $Cu$ - $O$  Systems. *Physical Review B* **76**, 014501 (2007).
186. BATTLE, P., GOODENOUGH, J. & PRICE, B. The crystal structures and magnetic properties of  $Ba_2LaRuO_6$  and  $Ca_2LaRuO_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* **46**, 234-244 (1983).
187. BATTLE, P. D. & MACKLIN, W. J. The Crystal and Magnetic Structures of  $Ca_2YRuO_6$  and the Electronic Properties of the Series  $M_2^+X^{3+}Ru^{5+}O_6$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $X = La, Y$ ). *Journal of Solid State Chemistry* **54**, 245-250 (1984).
188. BATTLE, P. & JONES, C. W. The crystal and magnetic structures of  $Sr_2LuRuO_6$ ,  $Ba_2YRuO_6$ , and  $Ba_2LuRuO_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* **78**, 108-116 (1989).
189. BATTLE, P. & JONES, C. W. The crystal and magnetic structures of  $Ca_2NdRuO_6$ ,  $Ca_2HoRuO_6$ , and  $Sr_2ErRuO_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* **90**, 302-312 (1991).
190. IZUMIYAMA, Y. *et al.* Magnetic and neutron diffraction studies of the ordered perovskite  $Ba_2NdRuO_6$ . *Journal of Materials Chemistry* **10**, 2364-2367 (2000).
191. IZUMIYAMA, Y. *et al.* Magnetic properties of the antiferromagnetic double perovskite  $Ba_2PrRuO_6$ . *Journal of Physics Condensed Matter* **13**, 1303-1313 (2001).
192. IZUMIYAMA, Y. *et al.* Magnetic and calorimetric studies on ordered perovskite  $Ba_2ErRuO_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* **169**, 125-130 (2002).
193. HINATSU, Y. & DOI, Y. Structures and magnetic properties of double perovskites  $A_2LnMO_6$  and 6H-perovskites  $Ba_3LnRu_2O_9$  ( $A = Sr, Ba$ ;  $Ln = Y, \text{lanthanides}$ ;  $M = Nb, Ta, Ru$ ). *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **76**, 1093-1113 (2003).
194. DOI, Y. & HINATSU, Y. Crystal structures and magnetic properties of ordered perovskites  $Sr_2LnRuO_6$  ( $Ln = Eu-Lu$ ). *Journal of Physics : Condensed Matter* **11**, 4813-4820 (1999).
195. DOI, Y., HINATSU, Y., OIKAWA, K., SHIMOJO, Y. & MORII, Y. Magnetic and neutron diffraction study of the ordered perovskite  $Sr_2HoRuO_6$ . *Journal of Materials Chemistry* **10**, 797-800 (2000).
196. TREIBER, V. U. & KEMMLER-SACK, S. Uber Verbindungen des types  $Ba_2B^IIIOs^VO_6$ . *journal of inorganic and general chemistry* **478**, 223-232 (1981).
197. WAKESHIMA, M., HINATSU, Y. & OHYAMA, K. Physical properties of double perovskite-type barium neodymium osmate  $Ba_2NdOsO_6$ . *Journal of Solid State Chemistry* **197**, 236-241 (2013).
198. BINDER, K. & HEERMANN, D. W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Springer, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010).
199. HAW, S. C. *et al.* Electronic structure and crystal structure of multiferroic  $o-YMnO_3$  at high temperature. *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 82-85 (2013).

- 
200. UUSI-ESKO, K., MALM, J., IMAMURA, N., YAMAUCHI, H. & KARPPINEN, M. Characterization of  $R\text{MnO}_3$  ( R = Sc , Y , Dy-Lu ) : High-pressure synthesized metastable perovskites and their hexagonal precursor phases. *Materials Chemistry and Physics* **112**, 1029-1034 (2008).
201. MOMMA, K. & IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272-1276 (2011).
202. High-temperature thermoelectric properties of  $\text{Sr}_2\text{RuYO}_6$  and  $\text{Sr}_2\text{RuErO}_6$  double perovskites influenced by structure and microstructure. **57**, 108-115 (2009).
203. MILLER, R. G. The Jackknife—A review. *Biometrika* **61**, 1-15 (1974).
204. TRUKHANOV, S. V., TROYANCHUK, I. O., FITA, I. M., SZYMCZAK, H. & BÄRNER, K. Comparative study of the magnetic and electrical properties of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  manganites depending on the preparation conditions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **237**, 276-282 (2001).
205. TRUKHANOV, S. V. *et al.* Magnetic properties of  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  anion-deficient manganite under hydrostatic pressure. *JETP Letters* **83**, 33-36 (2006).
206. TRUKHANOVA, S. V., TRUKHANOVA, A. V., VASILIEV, A. N. & SZYMCZAK, H. Frustrated exchange interactions formation at low temperatures and high hydrostatic pressures in  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ . *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **111**, 209-214 (2010).
207. TRUKHANOV, S. V., TRUKHANOV, A. V., VASILIEV, A. N., BALAGUROV, A. M. & SZYMCZAK, H. Magnetic state of the structural separated anion-deficient  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  manganite. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **113**, 819-825 (2011).
208. TRUKHANOV, S. V. *et al.* Phase separation and size effects in  $\text{Pr}_{0.70}\text{Ba}_{0.30}\text{MnO}_{3+\delta}$  perovskite manganites. *Journal of Physics Condensed Matter* **19**, 266214 (2007).
209. DOROSHEV, V. D. *et al.* Self-doped lanthanum manganites as a phase-separated system : Transformation of magnetic, resonance, and transport properties with doping and hydrostatic compression. *Journal of Applied Physics* **104**, 1-13 (2008).
210. TRUKHANOV, S. V. *et al.* Study of A-site ordered  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  manganite properties depending on the treatment conditions. *Journal of Physics Condensed Matter* **17**, 6495-6506 (2005).
211. TRUKHANOV, S. V., TRUKHANOV, A. V., SZYMCZAK, H., SZYMCZAK, R. & BARAN, M. Thermal stability of A-site ordered  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$  manganites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 675-681 (2006).
212. FOLCKE, E. *et al.* Investigation of the magnetic properties of FeAu nanoclusters in a W matrix : Evidence for exchange-bias phenomenon. *Journal of Applied Physics* **113**, 183903 (2013).
213. CHEN, J. Y., THIYAGARAJAH, N., XU, H. J. & COEY, J. M. D. Perpendicular exchange bias effect in sputter-deposited  $\text{CoFe}/\text{IrMn}$  bilayers. *Applied Physics Letters* **104**, 152405 (2014).

214. BARNSELY, L. C. *Exchange Bias in Manganese Alloys with Mixed Magnetic Behaviour*  
thèse de doct. (School of Biomolecular et Physical Sciences, Griffith University, 2012).

## Résumé

Le développement des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique s'est accru dernièrement dû à la diversité croissante des méthodes numériques. Parmi ces matériaux à intérêt technologique, les pérovskites constituent une part importante due à leurs propriétés physiques et chimiques remarquables. Au sein de la variété d'applications possibles, ils peuvent être utilisés comme des diélectriques et piézoélectriques pour des dispositifs électroniques, des mémoires magnétiques, des composants pour les cellules photovoltaïques, etc.

Cette présente thèse s'intéresse à l'étude des propriétés magnétiques des composés à structure pérovskite. Dans un premier temps, nous avons analysé les diagrammes de l'état fondamental en variant les différents paramètres physiques. En second lieu, nous avons fait appel aux simulations Monte Carlo pour enquêter sur les comportements thermiques des aimantations et susceptibilités, des cycles d'hystérèse ainsi que l'effet de variation du champ cristallin et du couplage d'interaction d'échange. Ce mémoire aborde un état des connaissances détaillées des pérovskites ainsi que leurs divers propriétés et applications, et plus précisément l'impact du magnétisme sur ces composés. On présente aussi nos propres résultats issus des études des différentes propriétés magnétiques concernant la pérovskite simple  $\text{YMnO}_3$  et les pérovskites doubles  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuOsO}_6$ .

**Mots-clés :** Pérovskites, Propriétés Magnétiques, Diagramme de Phase, Modèle d'Ising, Cycles d'Hystérèse, Simulations Monte Carlo

## Abstract

The development of modeling techniques of materials on an atomic scale expanded lately. It is due to the increasing number of numerical approaches. Among these materials of a technological interest, we found that the perovskites represent a significant proportion thanks to their outstanding physical and chemical properties. Out of a selection of possible applications, these components can be used as dielectrics and piezoelectrics for electronic devices and sensors, magnetic memory, components for solar cells to name a few.

This current thesis focuses on the study of magnetic properties of perovskite structures. Firstly, we have analyzed ground state phase diagrams while varying various physical parameters. Afterwards, on the presence of temperature, relying on Monte Carlo simulations, an inquiry was conducted on the thermal behavior of magnetizations and susceptibilities, hysteresis loops along with the effect of varying the other physical parameters namely the crystal field and the exchange coupling interaction. Overall, this thesis covers a detailed knowledge of perovskite family as well as their numerous properties and applications, especially the numerical approach adopting Monte Carlo. Lastly, we presented our results emanated from the study of different magnetic properties regarding the simple perovskite  $\text{YMnO}_3$  and the double ones  $\text{Sr}_2\text{YRuO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuOsO}_6$ .

**Key Words:** Perovskites, Magnetic properties, Ground state phase diagrams, Hysteresis cycles, Monte Carlo Simulations