

THÈSE

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

Structure de Recherche : Physique des Hautes Énergies-Modélisation et Simulation

Discipline : Physique

Spécialité : Physique-mathématique et physique des matériaux

Présentée et Soutenue le : 03/05/2025 par :

Zakaria EL MGHABAR

Étude des comportements critiques et effets de compensation dans les nanostructures magnétiques par simulation Monte Carlo

Devant le JURY :

Driss BENCHEKROUN	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ain Chock - Casablanca	Président
Rajae SEBIHI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Examineur/Rapporteur
Mohamed BENNAI	PES, Université Hassan II, Faculté des Sciences Ben M'Sick - Casablanca	Examineur/Rapporteur
Rachid AHL LAAMARA	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences - Rabat	Examineur/Rapporteur
Anouar ELIDRYSY	Dr, Université Hassan II, Ecole Normale Supérieure - Casablanca	Invité
Said HARIR	PES, CRMEF de Casablanca-Settat	Co-Directeur de Thèse
Lalla Btissam DRISSI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Directrice de Thèse

Année Universitaire : 2024 - 2025

Dédicaces

À

mes parents

*Pour tous leurs sacrifices, leurs soutiens,
leurs encouragements et leurs amours qui ont été la raison
de ma réussite.*

Que Dieu leur accorde une bonne santé et une longue vie.

À

mes amies

*Pour leur disponibilité à entendre mes frustrations et les
sources de mon stress.*

Avec tous mes souhaits de bonheur et de réussite dans leur vie.

À

tous ceux que j'aime et qui m'aiment

*Qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de mes
sentiments les plus affectueux.*

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été menés au sein du **Laboratoire de Physique des Hautes Énergies, Modélisation et Simulation (LPHE-MS)** à la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction du Professeur **El Hassan SAIDI**, chef de structure, et des Professeurs **Said HARIR** et **Lalla Btissam DRISSI**, qui m'ont accompagné tout au long de cette recherche. Je tiens à rendre un hommage particulier à Monsieur le Professeur **El Hassan SAIDI**, responsable du **LPHEM-MS (Laboratoire de Physique des Hautes Énergies, Modélisation et Simulation)** à la Faculté des Sciences de Rabat. J'ai eu l'immense honneur d'être l'un de ses étudiants et de bénéficier de son enseignement et de ses précieux conseils, qui ont marqué mon parcours académique.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à mon encadrante, Madame **Lalla Btissam DRISSI**, Professeure de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V. Son accompagnement bienveillant, sa disponibilité sans faille et ses conseils avisés ont joué un rôle déterminant dans l'aboutissement de cette thèse. Son engagement et sa générosité intellectuelle ont été d'une aide précieuse à chaque étape de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon co-encadrant, Monsieur **Said HARIR**, Professeur de l'Enseignement Supérieur au Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation (CRMEF) de Casablanca-Settat, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sous sa direction et pour ses précieux conseils tout au long de mon parcours doctoral. Son dynamisme, sa vision éclairée, sa rigueur scientifique et sa bienveillance ont été une source d'inspiration constante. Grâce à lui, j'ai acquis une méthodologie de travail rigoureuse, essentielle à la structuration et à la clarté de mes recherches. Je lui suis profondément reconnaissant pour son soutien indéfectible, tant sur le plan scientifique que personnel. Collaborer avec lui a été un privilège, et je ne pouvais espérer meilleur guide dans cette aventure académique.

Je souhaite adresser mes sincères et profonds remerciements à Monsieur **Driss BENCHEKROUN**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury. Son exigence scientifique et son engagement académique apportent une valeur inestimable à cette soutenance.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Madame **Rajae SBIHI**, Professeure Habilitée à la Faculté des Sciences de Rabat, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de faire partie du jury et d'assumer la responsabilité de rapporteure. Son expertise, sa bienveillance et le temps précieux qu'elle consacre à l'évaluation de ce travail me sont infiniment précieux.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur **Mohamed BENNAI**, Professeur de l'Ensei-

gnement Supérieur à la Faculté des Sciences Ben M'Sick - Casablanca, qui a accepté d'être l'un des rapporteurs externes de cette thèse. Ses remarques pertinentes et ses suggestions constructives ont grandement contribué à l'amélioration et à l'affinement de ce travail. Son accueil chaleureux, ses conseils avisés et son expertise scientifique ont été une source d'enrichissement pour moi.

Je tiens à remercier profondément Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V, pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et pour son rôle de rapporteur au sein de ce jury. Son exigence académique, sa rigueur et ses recommandations éclairées ont significativement contribué à la qualité finale de cette thèse. Ses encouragements constants m'ont donné la motivation et la confiance nécessaires pour mener ce projet à bien. Veuillez, Monsieur, recevoir l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime également mes sincères et chaleureux remerciements à Monsieur le Docteur **Anouar ELIDRYSY**, de l'École Normale Supérieure de Casablanca, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury. Je lui suis reconnaissant pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail ainsi que pour son accompagnement précieux. Son amitié et son empathie ont constitué un soutien inestimable tout au long de mon parcours doctoral.

RÉSUMÉ

Les nanomatériaux présentent des propriétés magnétiques uniques, suscitant un intérêt croissant grâce à la diversité de leurs applications potentielles dans des domaines variés, notamment en nanotechnologie. La présente thèse s'inscrit dans cette dynamique et vise à explorer les propriétés magnétiques de systèmes à spins mélangés de différentes géométries, à travers l'application de techniques computationnelles avancées. Afin d'atteindre les objectifs fixés, une approche méthodologique en deux volets a été adoptée : un premier volet axé sur les aspects théoriques et conceptuels, et un second orienté vers les applications pratiques. La partie théorique offre une vue d'ensemble sur le magnétisme, la structure des nanomatériaux ainsi que leurs caractéristiques magnétiques et hystérétiques. En parallèle, cette étude examine les différents modèles de spins ainsi que les outils numériques et théoriques couramment mobilisés dans le cadre de nos travaux. Sur le plan expérimental, nous avons focalisé notre analyse sur les caractéristiques physiques de plusieurs systèmes cibles. Tout d'abord, l'analyse a porté sur les propriétés magnétiques des nanotubes et nanofils à spins mélangés dotés d'une structure cœur-coquille (core-shell). À l'aide des simulations Monte Carlo et de la méthode du champ moyen, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée, notamment l'anisotropie cristalline, les interactions intra- et intercouches, le champ magnétique externe et la température. L'axe suivant s'est intéressé aux matériaux bidimensionnels, en analysant l'impact des interactions d'échange multi-corps dans des systèmes magnétiques. Un modèle ferrimagnétique d'Ising sur un réseau carré, intégrant des interactions à quatre spins ainsi qu'un couplage entre voisins de second ordre, a été examiné. Cette approche a permis de mettre en évidence le rôle essentiel de ces interactions sur la stabilité de l'état fondamental du système, ainsi que sur les phénomènes critiques et de compensation associés. Enfin, les propriétés magnétiques des boîtes quantiques à base de graphène bilayer de forme diamant, dopées avec des impuretés magnétiques, ont été étudiées. L'analyse a permis d'évaluer l'effet de la densité de dopage sur la température critique de compensation et le champ coercitif. L'étude de l'effet magnétocalorique a révélé que certaines configurations optimisent les performances pour des applications potentielles en réfrigération magnétique, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour le développement de technologies de refroidissement écoénergétiques.

Mots-clés : Magnétisme, Hystérésis, Nanomatériaux, Simulation Monte Carlo, Nanoparticules, Nanofils, Nanotubes, cœur-coquille, Graphène, Température de compensation.

ABSTRACT

Nanomaterials exhibit unique magnetic properties, generating increasing interest thanks to the wide range of their potential applications in various fields, particularly in nanotechnology. This thesis is part of this dynamic and aims to explore the magnetic properties of mixed-spin systems with different geometries, through the application of advanced computational techniques. To achieve the set objectives, a two-pronged methodological approach has been adopted : the first focusing on theoretical and conceptual aspects, and the second oriented towards practical applications. The theoretical part provides an overview of magnetism, the structure of nanomaterials, as well as their magnetic and hysteretic characteristics. In parallel, this study examines the various spin models and the numerical and theoretical tools commonly used in our work. On the experimental side, our analysis focused on the physical characteristics of several target systems. First, we investigated the magnetic properties of mixed-spin nanotubes and nanowires with a core-shell structure. Using Monte Carlo simulations and the mean field method, the influence of several parameters was studied, including crystalline anisotropy, intra- and interlayer interactions, external magnetic field, and temperature. The next axis focused on two-dimensional materials, analyzing the impact of multi-body exchange interactions in magnetic systems. A ferrimagnetic Ising model on a square lattice, incorporating four-spin interactions and second-neighbor coupling, was examined. This approach highlighted the essential role of these interactions in the stability of the system's ground state, as well as in associated critical and compensation phenomena. Finally, the magnetic properties of diamond-shaped bilayer graphene quantum dots doped with magnetic impurities were studied. The analysis evaluated the effect of doping density on the compensation critical temperature and coercive field. The study of the magnetocaloric effect revealed that certain configurations optimize performance for potential applications in magnetic refrigeration, thereby opening new perspectives for the development of energy-efficient cooling technologies.

Keywords : Magnetism, Hysteresis, Nanomaterials, Monte Carlo Simulation, Nanoparticles, Nanowires, Nanotubes, Core-shell, graphyne, Compensation Temperature.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	i
Résumé	iii
Abstract	iv
Table des figures	ix
Liste des tableaux	xiv
Introduction Générale	1
I Magnétisme à l'échelle nanométrique	7
1 Généralités sur le magnétisme	8
1.1 Origines du magnétisme	8
1.2 Typologie des matériaux magnétiques	10
1.2.1 Magnétisme non ordonné	10
1.2.2 Magnétisme ordonné	13
2 Magnétisme et hystérésis des systèmes nanométriques	16
2.1 Interactions d'échanges magnétiques	16
2.1.1 Interaction directe	16
2.1.2 Interaction indirecte	18
2.2 Anisotropies magnétiques	22
2.2.1 Anisotropie magnétocristalline	22
2.2.2 Anisotropie de forme	23
2.2.3 Anisotropie de surface	23
2.2.4 Anisotropie des contraintes	24
2.3 Organisation des domaines magnétiques	25
2.4 Propriétés hystérétiques	28
2.4.1 Cycles d'hystérésis	28
2.4.2 Propriétés hystérétiques des matériaux magnétiques durs et doux	29
3 Morphologie des systèmes nanométriques	30

3.1	Nanomatériaux à zéro dimension (0D)	31
3.2	Nanomatériaux unidimensionnels (1D)	31
3.3	Nanomatériaux bidimensionnels (2D)	33
3.4	Nanomatériaux tridimensionnels (3D)	34
4	Transition de phase et phénomènes critiques	35
4.1	Transitions de phase et leurs classifications	35
4.2	Phénomènes Critiques	38
4.2.1	Comportement Critique	38
4.2.2	Exposants critiques et universalité	39
4.3	Températures de transition	40
4.4	Classification de Néel	43
II	Modèles de spin et simulation numérique	45
1	Modèles de systèmes de spin	46
1.1	Modèle d'Ising	46
1.2	Modèle de Potts	47
1.3	Modèle de Blume-Emery-Griffiths	47
1.4	Modèle Ashkin-Teller	48
1.5	Modèles de spin continu	49
2	Principes des méthodes de Monte Carlo	50
2.1	Généralités	50
2.2	Équation maîtresse et estimateur	51
2.3	Concept de la simulation de Monte Carlo	52
2.4	Conditions aux bords	55
2.5	Temps d'équilibre et mesure des erreurs	57
3	Algorithmes de simulation	58
3.1	Algorithme de Metropolis	58
3.2	Algorithme du bain thermique (heat bath algorithm)	60
3.3	Algorithmes d'amas	61
3.3.1	Algorithme de Swendsen-Wang	61
3.3.2	Algorithme de Wolff	63
3.3.3	Algorithme de Niedermayer	64
3.4	Algorithme de Kawasaki	66
4	Effets de taille finie	67
5	Approches analytiques des modèles de spins	70
5.1	Approximation de champ moyen	70
5.2	Méthode de l'amas fini	72
5.3	Théorie du champ effectif	74
III	Comportement Magnétique des Nanomatériaux coeur-coquille (core-shell) :	
	Cas des Nanofils et Nanotubes	77
1	Généralités sur les nanostructures coeur-coquille	79
2	Contribution 1 : Étude comparative de la théorie du champ moyen et des simulations de Monte Carlo des propriétés magnétiques dans un nanotube ferrimagnétique à spins mixtes (3/2, 2) avec une structure cœur-coquille.(Ferroelectrics 615.1 (2023) : 223-240)	83
2.1	Cadre théorique et modèle	83

2.2	Propriétés magnétiques et diagrammes de phase	86
2.3	Comportement d'hystérésis magnétique	93
2.4	Conclusion	95
3	Contribution 2 : Comportements de compensation et propriétés magnétiques d'un nanofil ferrimagnétique à spins mixtes (1,2) avec une structure cœur-coquille. (SPIN (2010-3247) 15.1 (2025))	96
3.1	Cadre théorique et modèle	96
3.2	Diagrammes de phases à l'état fondamental	97
3.3	Effet de taille finie	98
3.4	Effets des couplages d'échange (J_{int} et J_s) et des anisotropies cristallines (D_s et D_c) sur les magnétisations	99
3.5	Diagrammes de phases	102
3.6	Conclusion	104
4	Contribution 3 : Effets de la dilution de surface sur les propriétés magnétiques et les phénomènes de compensation des nanotubes ferrimagnétiques à cœur-coque (Fe^{2+} , Fe^{3+}) : une étude par simulation Monte Carlo (In Journal of Low Temperature Physics 2025)	104
4.1	Cadre théorique et modèle	104
4.2	Résumé de la publication	106

IV Comportement magnétique et magnétocalorique des nanomatériaux bidimensionnels 107

1	Généralités sur l'effet magnétocalorique	108
2	Étude des phénomènes critiques et de compensation dans des systèmes bidimensionnels à spins mixtes avec interactions d'échange multiples	113
2.1	Exploration des effets des interactions d'échange multiples dans les modèles magnétiques complexes	114
2.2	Contribution 4 : Étude Monte Carlo des Comportements Critiques et de Compensation d'un Système Ising à Spins Mixtes (1, 3/2) avec des sous-Réseaux Interpénétrés (J. Supercond. Nov. Magn, 35(12), 3671–3681.)	117
2.2.1	Présentation du système étudié	117
2.2.2	Influence des couplages d'échange étendus sur les comportements magnétiques du système	118
2.3	Conclusion	126
3	Propriétés magnétiques et effet magnétocalorique dans les systèmes de graphène dopés par des impuretés magnétiques	127
3.1	Approches théoriques du magnétisme induit par défaut dans le graphène	128
3.2	Contribution 5 : Propriétés magnétiques et effet magnétocalorique des points quantiques bicouches de graphène en forme de diamant dopés avec des impuretés magnétiques : une étude Monte-Carlo (J. Magn. Magn. Mater. 608 (2024), 172443.)	130
3.2.1	Le cadre théorique	130
3.2.2	Propriétés magnétiques et diagrammes de phase	132
3.2.3	Comportement Hystérétiques	135
3.2.4	Effet magnétocalorique	135
3.3	Conclusion	139

TABLE DES MATIÈRES

Conclusion Générale	141
Bibliographie	145

TABLE DES FIGURES

I.1	Moment cinétique lié (a) au mouvement orbital et (b) au spin de l'électron [1].	9
I.2	Illustration du matériau diamagnétique : (a) sans champ appliqué, (b) avec champ magnétique externe.	11
I.3	Comportement d'un matériau diamagnétique : (a) aimantation en fonction du champ externe, (b) susceptibilité en fonction de la température. [2].	11
I.4	Illustration du matériau paramagnétique : (a) sans champ appliqué, (b) avec champ magnétique externe H	12
I.5	Les différentes catégories de magnétisme ordonné.	13
I.6	Schéma illustrant les configurations parallèle (a) et antiparallèle (b) des spins dans l'interaction de super-échange [1]	19
I.7	L'interaction à double échange. L'électron saute avec une mémoire de spin d'un noyau ionique localisé au suivant [1]	20
I.8	Interaction Dzyaloshinski-Moriya [3]	21
I.9	Fonction $F(\xi)$ de RKKY. Notez que $F(\xi)$ devient très grande lorsque $\xi < 4$ [1].	22
I.10	Illustration schématique des relations coercivité-taille des petites particules [4].	25
I.11	(a) Définition du système de coordonnées pour une particule fine et (b) dépendance angulaire de la barrière d'énergie en l'absence de champ externe (ligne continue) et sous l'effet d'un champ inférieur au champ coercitif (ligne pointillée) [5].	27
I.12	L'influence de la température sur l'état de la nanoparticule.	28
I.13	Boucle d'hystérésis et première courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique initialement démagnétisé.	28
I.14	Cycle d'hystérésis d'un alliage doux Fe-Ni (a) et d'un composé dur SmCo_5 (b). [6].	30
I.15	Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité confinée [7].	31
I.16	Nanotube de carbone de type fauteuil. [8].	32
I.17	Nanotube de carbone multiparois de type zigzag [8].	32
I.18	Éléments de structure du graphène (a) et du nitrure de bore (BN) (b) [8].	33
I.19	Représentation de deux types de fullerènes. (a) Structure du fullerène C_{60} . (b) Structure du fullerène C_{70} [9].	34
I.20	Diagramme de phase pression-température (P , T) de l'eau.	35
I.21	Diagramme de phase pour une transition ferromagnétique.	36

I.22	La susceptibilité magnétique diverge au point critique.	38
I.23	Variation thermique d'aimantation totale.	42
I.24	Comportement général de l'aimantation absolue des sous-réseaux de métaux de transition M_{TM} et de terres rares M_{RE} et , l'aimantation nette M_s et de la coercivité H_c , en fonction de la température [10].	43
I.25	Illustration des différentes dépendances entre la magnétisation ferrimagnétique et la température [11].	44
II.1	Conditions aux limites périodiques pour le modèle d'Ising à deux dimensions [12].	55
II.2	Conditions aux limites périodiques vis pour le modèle d'Ising à deux dimensions [13].	56
II.3	Conditions aux limites libres pour le modèle d'Ising à deux dimensions [13]. . . .	56
II.4	Interprétation graphique de l'algorithme de Metropolis [14].	59
II.5	Organigramme d'un programme Monte Carlo.	60
II.6	Représentation schématique de l'algorithme de Swendsen-Wang pour un modèle d'Ising : (a) configuration initiale des spins ; (b) amas formés ; (c) amas « décorés » [15].	62
II.7	Retournement d'un amas dans une simulation du modèle d'Ising. Les cercles noirs et blancs se réfèrent aux spins pointant vers le haut et vers le bas [13]. . .	64
II.8	Graphique d'échelle de taille finie pour un modèle d'Ising bidimensionnel [16]. .	68
II.9	Cumulant de Binder avec la température pour le modèle d'Ising bidimensionnel, indiquant une valeur critique $T_c = 2.269$ [17].	69
II.10	Cumulant de Binder pour $T_c = 2.269$ et $\nu = 1$, en fonction de la variable de mise en échelle $(T - T_c)L^{1/\nu}$ [17].	70
II.11	Représentation graphique de l'équation (2.60) en absence de champ magnétique h	72
III.1	Schéma de la nanoparticule cœur-coquille et du nanofil/nanorod cœur-coquille [18].	79
III.2	Représentations schématiques des diagrammes de bandes d'énergie et de la localisation des porteurs de charge dans différents types de structures cœur-coquille [18].	80
III.3	Schéma des différents mécanismes de formation des hétérostructures cœur-coquille. (a) Nucléation directe et croissance de la couche de coquille sur des cœurs pré-formés. (b) Croissance de la couche de coquille après activation chimique du cœur. (c) Remplacement redox sacrificiel de la région/surface externe du cœur. (d) Croissance auto-contrôlée en une seule étape du cœur et de la coquille [18]. .	81
III.4	Processus de fabrication de la nanoparticule cœur-coquille $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag-SiO}_2\text{-SnO}_2$. [19].	82
III.5	Un schéma illustratif d'un nanotube hexagonal à structure cœur-coquille : (a) vue tridimensionnelle, (b) coupe transversale. Les cercles noirs représentent les atomes magnétiques du cœur , et les cercles rouges symbolisent les atomes magnétiques de la coquille [20]	83
III.6	La représentation du diagramme de phase dans le plan $(J_s/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par MFA, (b) obtenu par MCS [20].	86
III.7	Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , ainsi que des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s , pour différentes valeurs de J_s/J_c . (a-b) Résultats obtenus par la MFA et (c-d) résultats obtenus par MCS [20].	87

III.8	La représentation du diagramme de phase dans le plan $(J_{\text{int}}/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par MFA, (b) obtenu par MCS [20].	88
III.9	Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , ainsi que des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s , pour différentes valeurs de J_{int}/J_c . (a-b) Résultats obtenus par la méthode MFA et (c-d) résultats obtenus par MCS [20].	89
III.10	Le diagramme de phase dans le plan $(D_s/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par la méthode MFA et (b) obtenu par la méthode MCS [20].	90
III.11	Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , ainsi que des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s , en fonction de la température, pour différentes valeurs de D_s : (a-b) Résultats obtenus par la méthode MFA et (c-d) résultats obtenus par la méthode MCS [20].	91
III.12	Le diagramme de phase dans le plan $(D_c/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par la méthode MFA et (b) obtenu par la méthode MCS [20].	92
III.13	Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s pour différentes valeurs de D_c . (a-b) Résultats obtenus par la méthode MFA et (c-d) résultats obtenus par la méthode MCS [20].	92
III.14	Boucles d'hystérésis avec différents couplages d'échange J_{int}/J_c pour le système total [20].	93
III.15	Boucles d'hystérésis avec différents couplages d'échange J_s/J_c pour le système total [20].	93
III.16	Boucles d'hystérésis avec différents couplages d'échange D_s/J_c . (a) pour le système total, (b) pour le cœur et la coquille [20].	94
III.17	Boucles d'hystérésis pour différentes températures T/J_c [20].	95
III.18	Une représentation schématique d'un nanofil hexagonal à structure cœur-coquille : (a) vue tridimensionnelle, (b) coupe transversale. Les cercles rouges représentent les atomes magnétiques du cœur, et les cercles bleus symbolisent les atomes magnétiques de la coquille [21].	96
III.19	Les configurations stables correspondant à l'état fondamental dans les plans suivants : (a) (J_{int}, h) pour $J_s = 0.1$ et $D_c = D_s = 0$, (b) (J_{int}, D) pour $J_s = 0.1$ et $h = 0$, (c) (J_s, h) pour $J_{\text{int}} = -0.1$ et $D_c = D_s = 0$, (d) (J_s, D) pour $J_s = 0.1$ et $h = 0$, (e) (D, h) pour $J_s = 0.5$ et $D_c = D_s = 0$, (f) (D_c, D_s) pour $J_{\text{int}} = -0.1$, $J_s = 0.5$ et $h = 0$ [21].	97
III.20	Comportement de la susceptibilité vis-à-vis de la température T pour $J_{\text{int}} = -0.1$, $J_s = 0.5$, $D_c = D_s = 0$ et pour différentes longueurs du nanofils [21].	98
III.21	(a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) magnétisations du cœur et de la coque m_c, m_s pour différentes valeurs de J_{int} avec $J_s = 0.1$, $D_c = D_s = 0$, et $h = 0$ [21].	99
III.22	(a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) magnétisations du cœur et de la coque m_c, m_s pour différentes valeurs de J_s avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = D_s = 0$, et $h = 0$ [21].	100
III.23	(a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) des magnétisations du cœur et de la coquille m_c, m_s considérées pour une gamme de D_c avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_s = -1$, $J_s = 0.5$, $h = 0$ [21].	100
III.24	(a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) des magnétisations du cœur m_c et de la coquille m_s considérées pour une gamme de D_s avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = -0.5$, $J_s = 0.5$, $h = 0$ [21].	101

III.25	Les diagrammes de phase dans les plans (J_{int}, T) , (J_s, T) , (D_s, T) et (D_c, T) respectivement : (a) avec $J_s = 0.1$, $D_c = D_s = 0$; (b) avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = D_s = 0$; (c) avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_s = -1$, $J_s = 0.5$; (d) avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = -0.5$, $J_s = 0.5$ [21].	103
III.26	Une représentation schématique d'un nanotube hexagonal à structure cœur-coquille : (a) vue tridimensionnelle, (b) coupe transversale. Les boules rouges représentent les atomes magnétiques (spin = 2) du cœur, et les boules bleues représentent les atomes magnétiques (spin $S = 5/2$) de la coquille, ainsi que les boules noires représentent les atomes non magnétiques en surface.	105
IV.1	(a) Schéma explicatif de la transformation adiabatique dans un matériau magnétique. (b) Graphiques illustrant la variation de l'entropie selon la température.	108
IV.2	Comparaison entre le système de refroidissement traditionnel et magnétique [22].	110
IV.3	Schéma de fonctionnement de la réfrigération magnétique. [22].	111
IV.4	Cycle magnétique de Brayton tracé sur un diagramme $(S - T)$ [22].	112
IV.5	La structure du cristal PbHPO_4 projeté sur le plan a-c [23].	115
IV.6	Modèle du pseudo-spin de l'acide squarique [24].	116
IV.7	Aimantation totale m_{tot} (a), Cumulant de Binder U_L (b), Susceptibilité magnétique χ_T (c), avec $J_4 = 0$, $J' = 0$ et $J'' = 0$. [25].	119
IV.8	Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle $J_2 - J_4$ [25].	120
IV.9	Aimantation totale (a) et Aimantations partielles (b) selon la température, avec $J' = 0$ et $J'' = 0$ [25].	120
IV.10	Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle $J_2 - J_4 - J'$ avec $J'' = 0$ [25].	121
IV.11	Aimantation totale (a) et Aimantations partielles (b) selon la température, avec $J'/ J_2 = 0.5$ et $J'' = 0$ [25].	121
IV.12	Influence de l'interaction à quatre spins sur la température critique de transition avec $J'/ J_2 = 0.5$ et $J'' = 0$ [25].	122
IV.13	Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle $J_2 - J_4 - J' - J''$ avec $J'' = 2$ [25].	122
IV.14	Aimantations partielles (a), aimantation totale (b) et susceptibilité magnétique (c) en fonction de la température, avec $J'/ J_2 = -1$ et $J''/ J_2 = 2$ [25].	123
IV.15	Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle $J_2 - J_4 - J' - J''$ avec $J' = -1$ [25].	124
IV.16	Aimantations partielles (a), aimantation totale (b) et susceptibilité magnétique (c) en fonction de la température, avec $J'/ J_2 = -1$ et $J_4/ J_2 = 0.1$ [25].	125
IV.17	Représentation du diagramme de phase dans le plan $(T/ J_2 , J_4/ J_2)$ pour $J'/ J_2 = -1$ et $J'' = 2$ (a), et dans le plan $(T/ J_2 , J''/ J_2)$ pour $J'/ J_2 = -1$ et $J_4/ J_2 = 0.1$ (b) [25].	126
IV.18	Illustration conceptuelle de certains défauts ponctuels dans le réseau de graphène. (a) Feuillet de graphène idéal avec des sous-réseaux A (marron) et B (marron foncé) mis en évidence. (b) Feuillet de graphène contenant des imperfections sélectionnées, remplaçant les atomes de carbone dans le sous-réseau A (rouge) et le sous-réseau B (vert) par des atomes d'impuretés [26].	128

IV.19	Schéma des différentes structures de points quantiques en graphène à bilayers en forme de diamant pour plusieurs tailles : $N = 140, 192$ et 248 respectivement. Les échanges de couplage sont notés J_1 et J_2 , correspondant aux interactions entre les atomes des premiers voisins proches et des deuxièmes voisins proches respectivement [27].	130
IV.20	(a)-(b) Comportement thermique des magnétisations et des susceptibilités magnétiques selon la taille du réseau; (c)-(d) Comportement thermique des magnétisations et des susceptibilités magnétiques en fonction de la concentration x [27].	133
IV.21	Diagrammes de phase : (a) dans le plan $(T_c/J_z, x)$ pour différentes valeurs de l'interaction J_1/J_z ; (b) dans le même plan pour différentes valeurs de l'interaction J_2/J_z ; (d) dans le plan $(T_c/J_z, D/J_z)$ pour diverses valeurs de la concentration x [27].	134
IV.22	Comportement hystérésis du système : (a) avec différentes proportions x , (b) pour différentes valeurs de T_c/J_z , (c) pour différentes valeurs de J_1/J_z , (d) pour différentes valeurs de J_2/J_z [27].	136
IV.23	La dépendance de $-\Delta S_m$ (a) et ΔT_{ad} (b) en fonction de T pour différents h avec $x = 0,8$ fixé [27].	137
IV.24	La dépendance de $-\Delta S_m^{\text{MAX}}$ (a) et du RCP (b) selon h pour diverses valeurs de x [27].	137
IV.25	Variations de $-\Delta S_m$ et ΔT_{ad} selon T pour diverses valeurs de h avec x fixé à $0,8$: (a) et (b) montrent les courbes pour diverses valeurs de J_1 , (c) et (d) montrent les courbes pour diverses valeurs de J_2 [27].	138
IV.26	L'influence de h sur le RCP (a) pour différents J_1/J_z ; (b) pour différents J_2/J_z avec x fixé à $0,8$ [27].	139

LISTE DES TABLEAUX

I.1	Exposants critiques et leurs définitions [28].	39
I.2	Exposants critiques pour différents modèles [29].	40

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis plusieurs décennies, les nanomatériaux occupent une place centrale dans la recherche scientifique en vertu de leurs propriétés physicochimiques uniques et de leurs innombrables applications potentielles. Leur réduction à des dimensions nanométriques, souvent inférieures à 100 nanomètres, révèle des comportements totalement inédits par rapport à leurs homologues macroscopiques. Ces nouvelles propriétés, fascinantes pour la recherche fondamentale, s'avèrent également essentielles au développement de technologies innovantes dans des domaines stratégiques. La configuration cristalline, les dimensions et la morphologie des nanomatériaux influencent directement leurs performances, rendant indispensable une maîtrise précise de ces paramètres pour garantir leur stabilité et maximiser leur efficacité dans diverses applications. Les nanomatériaux démontrent un potentiel remarquable dans des champs variés : ils sont utilisés dans les fluides magnétiques pour l'imagerie médicale ou pour la destruction ciblée des cellules cancéreuses par hyperthermie [30], ainsi que dans la catalyse avancée pour optimiser les réactions chimiques complexes [31]. De plus, ils trouvent des applications prometteuses dans les nano-biocapteurs, permettant une détection précise de biomolécules [32], et dans les systèmes de stockage d'informations à ultra-haute densité [33], essentiels aux technologies modernes d'enregistrement magnétique [34]. En outre, Ces matériaux interviennent de manière déterminante dans la conception d'aimants permanents et dans la mise au point d'agents de contraste destinés à améliorer la qualité de l'imagerie par résonance magnétique (IRM), consolidant ainsi leur importance dans des domaines tels que la biomédecine, l'électronique de pointe et les matériaux intelligents. Le domaine des nanotechnologies met en lumière des structures et des formes remarquables, principalement attribuées à l'effet de taille, un phénomène désormais bien établi. Cette particularité induit une augmentation significative du rapport surface/volume, conférant aux nanomatériaux des propriétés uniques. Ces matériaux se caractérisent par une organisation atomique et électronique qui varie en fonction de leur taille, les plaçant dans une zone de transition entre deux états de la matière : l'état atomique individuel et l'état solide massif. Parmi ces nanostructures, on distingue les nanofils, les nanotubes, les nanoparticules et les boîtes quantiques, réputés pour leurs performances exceptionnelles, notamment grâce à leurs propriétés physicochimiques modulables. Leur échelle nanométrique et leur structure unique permettent une personnalisation précise en fonction des besoins spécifiques. Par exemple, leur point de fusion est considérablement abaissé, leur conductivité électrique et thermique est modulable, et leur sensibilité optique exceptionnelle les rend indispensables dans de nombreuses applications. En outre, leurs propriétés électroniques et biologiques étendent considérablement

leurs domaines d'application, allant de l'électronique avancée aux innovations médicales. Ces caractéristiques confèrent aux nanostructures des performances nettement supérieures à celles des matériaux conventionnels à l'échelle macroscopique. Les matériaux ferromagnétiques bidimensionnels suscitent un engouement croissant, porté par leurs propriétés physiques exceptionnelles et leur capacité à répondre à des enjeux technologiques majeurs. Ces matériaux offrent des perspectives prometteuses dans des domaines variés, notamment la spintronique et les dispositifs électroniques avancés. L'un de leurs principaux atouts réside dans le contrôle précis de l'épaisseur, couche par couche, permettant d'ajuster leurs propriétés de manière spécifique selon les exigences des applications. L'anisotropie magnétique perpendiculaire des matériaux bidimensionnels est susceptible de jouer un rôle clé dans le développement de dispositifs spintroniques de nouvelle génération, où la maîtrise du spin électronique est essentielle. En associant ces matériaux à des propriétés magnétiques spécifiques, il devient possible de relever les défis actuels liés à la mémorisation et au traitement de l'information, tout en optimisant les performances en termes de vitesse et d'efficacité. Un autre avantage majeur des matériaux 2D réside dans leur capacité à protéger les interfaces entre différents matériaux, un facteur clé pour garantir la stabilité et les performances des dispositifs. Cette propriété intervient dans la minimisation des effets secondaires non souhaités, tels que les pertes de signal ou les dégradations aux interfaces, couramment rencontrées dans les technologies actuelles [35]. La recherche sur les cristaux bidimensionnels est restée longtemps en retrait, jusqu'à la découverte expérimentale du graphène en 2004. Bien que le graphène soit intrinsèquement non magnétique, il est possible de lui conférer des propriétés magnétiques par dopage. Ce procédé consiste à introduire des impuretés ou à modifier sa structure, créant ainsi des interactions magnétiques localisées et favorisant la formation de moments magnétiques au sein de sa structure. Ce phénomène constitue une avancée prometteuse pour étendre ses applications, notamment dans les technologies de pointe, où le contrôle du spin électronique est crucial. Dans le domaine de la spintronique, un concept innovant de mémoire à circuit de course a été proposé, exploitant les propriétés uniques des nanofils cylindriques pour coder l'information sous forme de domaines magnétiques. Ces domaines, séparés par des parois magnétiques, peuvent être déplacés efficacement par des courants électriques. En revanche, les nanobandes magnétiques bidimensionnelles (2D) présentent des limitations intrinsèques qui compromettent leur adéquation pour certaines applications. Lorsqu'un champ ou un courant dépasse un seuil critique, connu sous le nom de limite de Walker [3], les parois de domaine dans ces nanobandes deviennent dynamiquement instables. Cette instabilité se manifeste par des fluctuations périodiques de la structure magnétique, réduisant considérablement la mobilité des parois et, par conséquent, leurs performances. L'intégration des nanofils dans des réseaux tridimensionnels constitue une solution prometteuse, permettant d'atteindre une densité de stockage élevée dans un format compact et performant. Une alternative intéressante réside dans l'utilisation des nanotubes magnétiques, caractérisés par des domaines magnétiques disposés de manière azimutale autour du flux magnétique. Ces nanotubes, avec des parois de domaine mesurant quelques dizaines de nanomètres et des longueurs atteignant plusieurs dizaines de micromètres, optimisent l'organisation de l'information tout en augmentant la capacité de stockage dans des espaces réduits. Bien que les nanotubes magnétiques soient encore relativement peu explorés, ils représentent une avancée prometteuse dans divers domaines, notamment la biomédecine, la catalyse, les capteurs et le stockage de données. Dotés d'une géométrie cylindrique similaire à celle des nanofils, ils se distinguent par des propriétés magnétiques exceptionnelles, étroitement liées aux matériaux utilisés pour leur fabrication, tels que le fer (Fe), le nickel (Ni) et le cobalt (Co). Ces matériaux confèrent aux

nanotubes des caractéristiques remarquables, notamment une anisotropie magnétique élevée, une coercivité modulable et des mécanismes efficaces de renversement de l'aimantation.

L'analyse théorique des propriétés magnétiques des nanoparticules constitue une pierre angulaire de la physique de la matière condensée, mobilisant une variété de modèles théoriques et de méthodes d'approximation. Parmi ces outils, la théorie du champ effectif (EFT) se distingue par son application réussie au modèle d'Ising [36–38]. L'EFT offre une approche efficace qui combine la simplicité de la théorie du champ moyen (MFA) avec une précision significativement améliorée, tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Cette méthode se concentre sur un spin central dans un réseau, calculant sa valeur moyenne tout en maintenant les autres spins fixes, ce qui la rend particulièrement adaptée à la modélisation de systèmes désordonnés décrits par des variables discrètes. Grâce à cette approche, l'EFT permet de déterminer des propriétés fondamentales telles que la température de transition, la température de Curie, ainsi qu'une large gamme de caractéristiques magnétiques et thermodynamiques. La théorie du champ moyen (MFA), bien qu'elle repose sur des hypothèses simplifiées, reste un cadre théorique de premier plan pour l'étude des systèmes à corps en interaction. Cette méthode remplace les spins voisins d'un site donné par leur valeur moyenne, ce qui facilite le calcul de l'énergie associée à un spin unique. Relativement intuitive, la MFA est particulièrement efficace pour analyser les transitions de phase et les comportements magnétiques complexes des matériaux. Le groupe de renormalisation [39] constitue une autre méthode puissante et rigoureuse pour l'étude des phénomènes critiques. En simplifiant l'Hamiltonien d'un système tout en préservant l'invariance de la fonction de partition, cette technique permet d'explorer efficacement des systèmes complexes, tout en conservant leurs propriétés essentielles. Grâce à sa capacité à capturer les comportements critiques à différentes échelles, le groupe de renormalisation est un outil fondamental dans la compréhension des phénomènes universels.

Les progrès réalisés en modélisation atomique ont également permis le développement des calculs *ab-initio*, notamment ceux basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [40]. Cette méthode quantique, qui intègre les effets de corrélation électronique, s'est révélée indispensable pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes et des semi-conducteurs. Grâce à sa précision, la DFT s'est imposée comme un outil de référence dans l'exploration des matériaux à l'échelle nanométrique. Cependant, cette méthode présente certaines limitations. L'une des principales contraintes réside dans l'absence de connaissance exacte de la forme mathématique décrivant l'échange-corrélation, obligeant ainsi à recourir à des approximations. Bien que ces approximations soient efficaces dans de nombreux cas, elles ne sont ni uniformes ni universelles. En conséquence, elles peuvent parfois produire des résultats qualitativement inadéquats pour certaines classes de matériaux, ce qui limite l'applicabilité de la DFT à des systèmes complexes ou atypiques.

La méthode de Monte-Carlo, fondée sur l'algorithme de Metropolis [41, 42], constitue un outil numérique incontournable pour l'étude des systèmes physiques. Elle permet de modéliser avec une grande précision des comportements thermodynamiques complexes et se révèle particulièrement efficace dans l'analyse des transitions de phase au sein des systèmes de spins. En adoptant une approche probabiliste, cette méthode offre une compréhension approfondie des phénomènes critiques tout en permettant la simulation de configurations de systèmes à l'échelle atomique ou nanométrique. Grâce à sa flexibilité remarquable, elle trouve des applications dans une vaste gamme de domaines, allant de la physique des matériaux à la mécanique statistique. En outre, la méthode de Monte-Carlo excelle dans le traitement de systèmes avec des interactions complexes, notamment ceux marqués par des désordres et des fluctuations thermiques, ce qui la

rend essentielle pour l'étude des matériaux et des systèmes loin de l'équilibre. Ses nombreuses variantes, telles que Monte-Carlo statique, cinétique et quantique, offrent des possibilités d'application étendues. Par exemple, la variante statique est couramment utilisée pour modéliser des systèmes à l'équilibre ou stationnaires [13, 43], tandis que Monte-Carlo cinétique est particulièrement adaptée à l'étude de l'évolution temporelle des systèmes hors équilibre [44]. De son côté, Monte-Carlo quantique constitue une méthode puissante pour traiter les problèmes complexes liés aux systèmes quantiques à plusieurs corps en interaction, souvent inaccessibles par les approches analytiques classiques. En s'appuyant sur des techniques probabilistes, cette variante permet d'échantillonner efficacement les fonctions d'onde ou les densités de probabilité associées à l'équation de Schrödinger [45, 46]. La méthode Monte-Carlo trouve également des applications interdisciplinaires, couvrant des domaines aussi variés que la chimie computationnelle, la biophysique et les sciences des données. Sa capacité à résoudre des problèmes non linéaires et complexes, tout en intégrant des variables aléatoires dans des environnements multi-échelles, en fait une approche incontournable pour l'étude des systèmes complexes dans une grande variété de disciplines scientifiques.

Étant donné l'impact majeur des recherches sur les propriétés magnétiques dans le champ de la physique de la matière condensée, ce mémoire de thèse se propose d'examiner les développements récents dans ce secteur, en mettant l'accent sur les nouvelles techniques et découvertes qui façonnent et redéfinissent les perspectives actuelles. L'objectif est d'approfondir la compréhension des phénomènes magnétiques dans quelques nanostructures tout en soulignant les avancées théoriques et expérimentales qui ouvrent de nouvelles avenues pour des applications technologiques innovantes. La présente recherche s'organise selon les points suivants : La première partie de ce travail se concentre sur l'aspect théorique et conceptuel du magnétisme. Dans le premier chapitre, nous proposons une introduction détaillée aux principes fondamentaux du magnétisme, en explorant les différentes classifications des matériaux magnétiques et leurs propriétés spécifiques. Nous nous intéressons particulièrement aux caractéristiques des nanomatériaux magnétiques, en mettant en évidence leurs comportements uniques à l'échelle nanométrique. Ce chapitre aborde également les transitions de phase, en soulignant les mécanismes de passage entre différents états magnétiques, ainsi que la classification de Néel, qui permet de mieux comprendre la structure et le comportement des systèmes magnétiques à faible dimension. Nous approfondissons également l'étude des cycles d'hystérésis, afin de mieux comprendre les processus dynamiques qui influent sur les matériaux magnétiques.

Dans le deuxième chapitre, nous abordons les différents modèles de spins, en distinguant les approches classiques des approches quantiques, afin de mieux comprendre les bases théoriques des systèmes magnétiques. Nous introduisons également les principes fondamentaux de la méthode de Monte-Carlo (MC), un outil numérique crucial pour étudier les propriétés thermodynamiques et magnétiques des matériaux. Ce chapitre examine également les différentes méthodes algorithmiques employées pour produire des états du modèle d'Ising, en insistant tout particulièrement sur l'algorithme de Metropolis. Nous concluons cette section en présentant une vue d'ensemble des méthodes théoriques pertinentes à notre domaine de recherche, en soulignant leur rôle dans l'analyse des systèmes que nous étudions.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'attention est portée sur la présentation de nos contributions et à l'analyse détaillée des résultats obtenus. Plus précisément, le troisième chapitre met en lumière nos recherches sur les propriétés magnétiques de nanostructures hexagonales d'Ising présentant une architecture cœur-coquille. Dans la première section, une étude approfondie est menée sur les nanotubes ferrimagnétiques hexagonaux à structure cœur-coquille avec

des spins mixtes $(2, 3/2)$. Nous comparons les résultats obtenus par simulations Monte-Carlo (MCS) avec ceux issus de l'approximation du champ moyen (MFA). La deuxième section examine les nanofils ferrimagnétiques hexagonaux à spins mixtes $(1, 2)$, en mettant en évidence l'influence des interactions magnétiques et de l'anisotropie cristalline sur leurs propriétés magnétiques. La dernière section examine l'impact de la dilution de surface et de la concentration d'impuretés non magnétiques sur les propriétés magnétiques, les températures critiques et les courbes d'hystérésis d'un nanotube ferrimagnétique hexagonal Ising à structure cœur-coquille. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de certains matériaux bidimensionnels à travers deux contributions distinctes. La première contribution porte sur une analyse approfondie du modèle d'Ising ferromagnétique à spins mélangés $(3/2$ et $1)$, incluant une interaction à quatre spins ainsi qu'un couplage entre seconds voisins sur un réseau carré. Cette étude repose sur des simulations Monte-Carlo, permettant d'explorer avec précision les propriétés physiques et magnétiques du système. L'objectif principal est d'examiner l'impact de l'interaction à quatre spins ainsi que du couplage entre seconds voisins sur les diagrammes de phase et les comportements d'aimantation. La seconde contribution examine les propriétés magnétiques des points quantiques bilayers en graphène de forme diamant, dopés avec des impuretés magnétiques. En utilisant des simulations Monte-Carlo, nous analysons l'influence de la concentration d'atomes magnétiques sur les magnétisations, les susceptibilités et les diagrammes de phase. Nous étudions également l'effet du dopage, de la température et des couplages d'échange sur les cycles d'hystérésis, ainsi que l'effet magnétocalorique du système.

Le présent manuscrit s'achève par une conclusion globale qui récapitule les points essentiels développés tout au long de l'étude. Nous y proposons également plusieurs pistes prometteuses pour des travaux futurs.

Liste des Contributions

Durant la réalisation de cette thèse, nous avons eu l'opportunité de publier plusieurs travaux scientifiques contribuant à l'avancement du domaine étudié. Une présentation de ces travaux est proposée ci-après.

- **Z. Elmghabar, A. Elidrysy, S. Harir, L. B. Drissi**, *Monte Carlo Study of Critical and Compensation Behaviors of Mixed Spin- $(1, 3/2)$ Ising System with Interpenetrating Sublattices*, J. Supercond. Nov. Magn. **35**, 3671–3681 (2022).
- **Z. Elmghabar, S. Harir, L. B. Drissi**, *Magnetic Properties and Hysteresis Loops of Mixed Spin- $(3/2, 2)$ in Core-Shell Hexagonal Nanotube : Comparative Study of Mean-Field Theory and Monte Carlo Simulation*, Ferroelectrics **615**(1), 223–240.
- **Z. Elmghabar, A. Elidrysy, S. Harir, L. B. Drissi**, *Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of Diamond-Shaped Graphene Bilayer Quantum Dots Doped with Magnetic Impurities : A Monte Carlo Study*, J. Magn. Magn. Mater. **608** (2024) : 172443.
- **Z. Elmghabar, A. Elidrysy, A. Azdough, S. Harir, L. B. Drissi**, *Critical and Compensation Behaviors of a Mixed Spin- $(1, 2)$ Ising Model : Core-Shell Structure Case*, SPIN (2010-3247), 2025, vol. 15, no 1.

- **Z. Elmghabar, A. Elidrysy, S. Harir, L. B. Drissi**, *Surface Dilution Effects on Magnetic Properties and Compensation Phenomena of (Fe^{II} , Fe^{III}) Core-Shell Ferromagnetic Nanotubes : A Monte Carlo Study*, Submitted (2025).
- **A. Azdough, S. Harir, A. Elidrysy, Z. Elmghabar, A. El Ghazrani, R. Ahl Laamara**, *Magnetic Properties of a Square Lattice Ising Ferromagnetic System for different Spins with Monte Carlo Simulation*, In *SPIN*. World Scientific Publishing Company (2025, February).

Liste des Communications

- **Communication par affiche** intitulée “*Monte Carlo Study of Critical and Compensation Behaviors of Mixed Spin-(1,3/2) Ising System with Interpenetrating Sublattices*”, présentée lors des Journées Nationales des Jeunes Docteurs et Jeunes Chercheurs (JNDJC-2022), du 24 au 26 novembre 2022 à la Faculté des Sciences de Rabat.
- **Communication orale** intitulée “*Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of Diamond-Shaped Graphene Bilayer Quantum Dots Doped with Magnetic Impurities : A Monte Carlo Study*”, présentée lors des Journées Nationales des Jeunes Docteurs et Jeunes Chercheurs (JNDJC-2024), du 26 au 27 décembre 2024 à la Faculté des Sciences de Rabat.
- **Communication orale** intitulée “*Monte Carlo Study of Critical and Compensation Behaviors of Mixed Spin-(1,3/2) Ising System with Interpenetrating Sublattices*”, présentée lors des Journées Doctorales du Centre d’Études Doctorales en Sciences et Technologies, du 15 au 20 mai 2023.
- **Communication par affiche** intitulée “*Magnetic Properties in a Hexagonal Ferrimagnetic Nanowire with Core-Shell Structure*”, présentée lors des Journées Nationales des Jeunes Docteurs et Jeunes Chercheurs (JNDJC-2023), du 21 au 22 juillet 2023 à la Faculté des Sciences de Rabat.

CHAPITRE I

MAGNÉTISME À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

Depuis l'Antiquité, le magnétisme a captivé l'esprit humain, avec des découvertes et des applications pratiques qui ont évolué au fil des siècles. Les premières mentions de propriétés magnétiques remontent à la Grèce antique, où des pierres trouvées près de Magnésie, une région du nord de la Grèce, étaient connues pour attirer le fer [47]. Ces pierres, composées de magnétite (FeO), ont marqué le début de l'étude du magnétisme. La première application pratique du magnétisme fut la boussole, développée par les Chinois dès le VII^e siècle pour la navigation terrestre et maritime [48]. Une avancée majeure s'est produite en 1820, lorsque Hans Christian Ørsted découvrit que les courants électriques peuvent influencer les aiguilles des boussoles, établissant le lien entre électricité et magnétisme [49]. Cette découverte a jeté les bases de l'électromagnétisme, une discipline scientifique qui serait par la suite unifiée par Michael Faraday en 1831. Faraday démontra qu'un champ magnétique variable pouvait induire un courant électrique, fondant ainsi la théorie de l'induction électromagnétique [50]. Dans les années 1820, William Sturgeon fabriqua le premier électro-aimant [51], et dans les années 1930, Francis Bitter développa des aimants stables et puissants pour les expériences scientifiques et les applications industrielles [52]. Le terme "hystérésis" a été introduit pour la première fois par James Alfred Ewing en 1878. Il mena des expériences pionnières sur le magnétisme pour décrire le retard entre l'application et la réponse d'un champ magnétique dans un matériau. Le magnétisme, fascinant les scientifiques et le grand public depuis des siècles, englobe aujourd'hui une vaste gamme de phénomènes physiques et trouve des applications dans divers domaines de la science et de la technologie [1].

À l'échelle nanométrique, les propriétés magnétiques des matériaux deviennent particulièrement sensibles aux variations externes telles que les champs magnétiques appliqués. Les nanoparticules présentent des comportements magnétiques uniques en raison de leur petite taille, limitant parfois le nombre d'atomes qui influencent l'alignement des moments magnétiques. Ainsi, même de faibles champs magnétiques peuvent induire des changements significatifs dans l'organisation des spins magnétiques au sein des nanoparticules, modifiant leurs propriétés magnétiques observables. Outre l'impact des champs magnétiques appliqués, les interactions atomiques jouent un rôle crucial dans la détermination de l'état magnétique des nanoparticules à cette échelle. Ces interactions peuvent être renforcées ou affaiblies en fonction de la distance

entre les atomes et des effets de surface. Par exemple, les interactions d'échange, telles que le superéchange, médiées par des ions non-magnétiques entre ions magnétiques adjacents, sont essentielles pour stabiliser les arrangements magnétiques dans les nanostructures. De même, l'interaction RKKY, influencée par les porteurs de charge libres présents dans les matériaux contenant des impuretés magnétiques, joue un rôle déterminant dans la configuration des spins à l'échelle nanométrique.

Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie des propriétés physiques fondamentales des nanomatériaux magnétiques. Il explore les principes généraux du magnétisme, la morphologie spécifique des nanomatériaux, ainsi que leurs caractéristiques magnétiques, hystérétiques et thermodynamiques. Une attention particulière est accordée aux transitions de phase, avec une introduction à la classification de Néel des aimantations et une discussion sur quelques applications des nanomatériaux dans divers domaines. Dans la première section, nous examinons le magnétisme à l'échelle macroscopique et atomique, en définissant les différents types de magnétisme. La deuxième section est consacrée aux caractéristiques magnétiques et hystérétiques des nanomatériaux, incluant les domaines magnétiques, les interactions, les anisotropies et les cycles d'hystérésis. La troisième section met en lumière la morphologie des nanomatériaux. Enfin, la dernière section analyse en détail les différents types de transitions de phase, avec un accent particulier sur les phénomènes critiques dans les systèmes magnétiques. Une attention spécifique est également accordée à certaines températures de transition.

1 Généralités sur le magnétisme

1.1 Origines du magnétisme

L'explication de la dynamique de la structure magnétique d'un matériau est un phénomène complexe, en partie encore inexploré. Ce n'est qu'avec le développement des modèles microscopiques de la matière et l'examen approfondi à l'échelle atomique que des avancées majeures ont été effectuées. Ces modèles ont permis de comprendre progressivement comment l'agencement des atomes et la structure cristalline globale influencent les propriétés magnétiques des matériaux.

Si l'on considère un atome isolé, c'est-à-dire non soumis à un champ magnétique extérieur ni à l'interaction d'échange avec ses voisins proches, le magnétisme est principalement dû à son moment magnétique intrinsèque. Ce moment magnétique atomique résulte de la contribution combinée du moment magnétique du noyau et de celui des électrons. Cependant, dans la plupart des matériaux, l'influence du moment magnétique du noyau est négligeable par rapport à celle des électrons, car le noyau est beaucoup plus lourd et génère un champ beaucoup plus faible.

Le moment magnétique électronique, quant à lui, trouve son origine dans deux facteurs principaux. D'une part, il provient du mouvement orbital des électrons dans le champ du noyau, générant un courant circulaire qui induit un champ magnétique. Ce moment magnétique orbital est noté $\mathbf{L}$, et il est directement lié au moment cinétique orbital de l'électron. D'autre part, le moment magnétique résulte également du spin de l'électron, une propriété quantique intrinsèque à chaque particule, qui crée un autre moment magnétique. Ce moment magnétique associé au spin est noté $\mathbf{S}$, comme le montre la Figure I.1. Ainsi, le moment magnétique total d'un électron est la somme des contributions de son moment orbital $\mathbf{L}$ et de son moment de spin $\mathbf{S}$, souvent exprimée sous la forme du moment magnétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

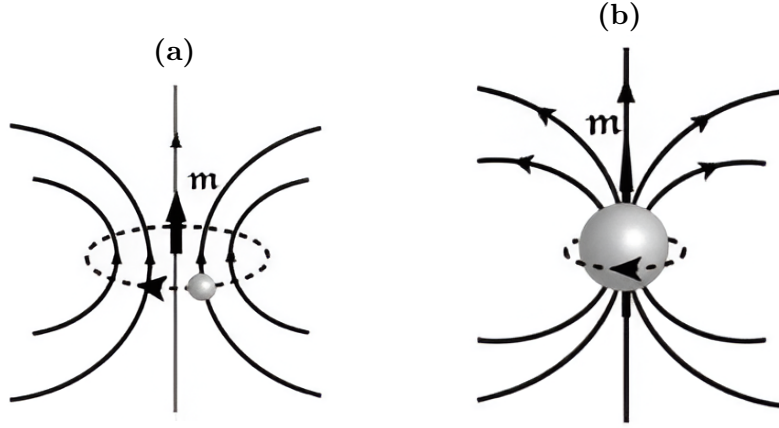


Figure I.1 – Moment cinétique lié (a) au mouvement orbital et (b) au spin de l'électron [1].

Par conséquent, les moments magnétiques d'origine orbitale et de spin s'expriment selon les relations suivantes :

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \quad (1.1)$$

$$\vec{\mu}_S = -2\mu_B \vec{S} \quad (1.2)$$

Le magnéton de Bohr, noté μ_B , sert d'unité pour exprimer le moment magnétique. Le moment magnétique total de l'électron i , noté $\vec{\mu}_i$, s'écrit alors comme :

$$\vec{\mu}_i = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (1.3)$$

La contribution du noyau au moment magnétique résultant de l'atome est extrêmement faible, de l'ordre de $5 \times 10^{-27} \text{ A.m}^2$, en comparaison avec celle de l'ensemble de l'atome, qui avoisine 10^{-23} A.m^2 . En raison de cette grande différence d'échelle, le moment magnétique nucléaire est souvent considéré comme négligeable. Il n'a un rôle significatif que dans des contextes spécifiques, comme l'étude de la structure hyperfine des niveaux d'énergie atomiques. Dans ces cas, bien que sa contribution reste minime, elle peut provoquer de faibles perturbations du système, révélées lors d'analyses très précises de la répartition des niveaux d'énergie et de leurs interactions [1, 53]. Les grandeurs magnétiques fondamentales qui décrivent ce comportement incluent le vecteur d'aimantation $\mathbf{M}$, qui représente le moment magnétique par unité de volume. Il est défini par :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i \quad (1.4)$$

La susceptibilité magnétique χ d'un matériau mesure sa réponse magnétique à un champ magnétique externe $\mathbf{H}$. C'est une valeur distinctive des comportements magnétiques, qui dépend essentiellement de la température, de l'état d'aimantation et de la structure cristalline. Elle est définie comme la dérivée de l'aimantation $\mathbf{M}$ par rapport au champ magnétique appliqué $\mathbf{H}$:

$$\chi = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \quad (1.5)$$

En se basant sur la susceptibilité magnétique déterminée, un matériau peut présenter trois formes principales de magnétisme : le ferromagnétisme, le paramagnétisme et le diamagnétisme [54–56]. Parmi celles-ci, le ferromagnétisme se décline en divers états, incluant le ferromagnétisme classique, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Chacune de ces manifestations magnétiques réagit de manière distincte à l'exposition d'un champ magnétique externe, influençant ainsi les propriétés magnétiques globales observées du matériau. La section qui suit porte sur l'analyse des différentes classes de matériaux magnétiques ainsi que sur l'étude de leurs propriétés spécifiques.

1.2 Typologie des matériaux magnétiques

Pour comprendre les propriétés magnétiques d'un matériau, il faut d'abord comprendre comment ses atomes sont ordonnés afin de déterminer le moment magnétique que chacun possède, puis examiner les interactions de ces moments pour déterminer comment ils s'agencent. À l'échelle microscopique, les moments magnétiques adoptent une orientation déterminée, ce qui peut se faire soit indépendamment, soit sous l'influence d'un champ magnétique externe.

En général, les matériaux magnétiques se classent en deux catégories principales : ceux qui manifestent un magnétisme non coopératif, dans lesquels les moments magnétiques ne sont pas ordonnés, tels que les matériaux diamagnétiques, paramagnétiques et superparamagnétiques [1, 6], et ceux qui présentent un magnétisme coopératif, où les moments magnétiques des atomes ou molécules s'orientent de manière ordonnée, souvent sous l'influence des interactions de couplage entre électrons non appariés. Parmi ces derniers, on retrouve les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques, les ferrimagnétiques et d'autres formes de magnétisme ordonné [1, 57].

1.2.1 Magnétisme non ordonné

Le magnétisme non ordonné, également appelé magnétisme non coopératif, se caractérise par l'absence d'interactions magnétiques à longue portée entre les moments magnétiques des atomes. Ce manque de couplage entraîne l'impossibilité pour les moments magnétiques d'un matériau de s'aligner spontanément, ce qui empêche l'apparition d'une aimantation macroscopique. Dans ce cas, chaque moment magnétique agit indépendamment des autres, ce qui entraîne une absence de structure magnétique ordonnée à l'échelle macroscopique. Lorsque les moments magnétiques des atomes sont dilués et éloignés les uns des autres dans le réseau cristallin, le matériau devient paramagnétique. En revanche, une substance diamagnétique se forme lorsque ses atomes ne possèdent pas de moment magnétique.

❖ Diamagnétisme

L'absence de moments magnétiques permanents est une caractéristique des composés diamagnétiques. Cela découle de l'appariement des électrons dans ces matériaux, où les moments magnétiques associés aux spins et aux orbitales se neutralisent mutuellement. En effet, les électrons dans ces matériaux occupent des niveaux d'énergie de manière à ce que leurs moments magnétiques s'annulent, rendant l'ensemble du matériau sans moment magnétique net. Sous l'effet d'un champ magnétique appliqué à un matériau diamagnétique, une réponse induite se manifeste sous la forme d'un faible moment magnétique opposé. Ce phénomène est attribuable aux courants induits dans les électrons orbitaux, une manifestation conforme à la loi de Lenz en électromagnétisme. En effet, le champ magnétique externe crée des mouvements dans les

électrons qui génèrent des courants de sorte que le champ magnétique généré dans le matériau agit en sens inverse du champ externe, comme présenté sur la Figure. I.2.



Figure I.2 – Illustration du matériau diamagnétique : (a) sans champ appliqué, (b) avec champ magnétique externe.

La susceptibilité magnétique (χ) des matériaux diamagnétiques est toujours négative et très faible, généralement de l'ordre de $\chi \approx -10^{-6}$ [58]. La température a une influence négligeable sur cette susceptibilité, ce qui signifie que l'effet diamagnétique est stable et ne varie pas avec les changements de température. En conséquence, les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique externe. À la différence des matériaux paramagnétiques et ferromagnétiques, dont la susceptibilité est fortement influencée par la température, les matériaux diamagnétiques conservent un comportement magnétique stable, indépendamment des conditions thermiques, comme le montre la Figure I.3.

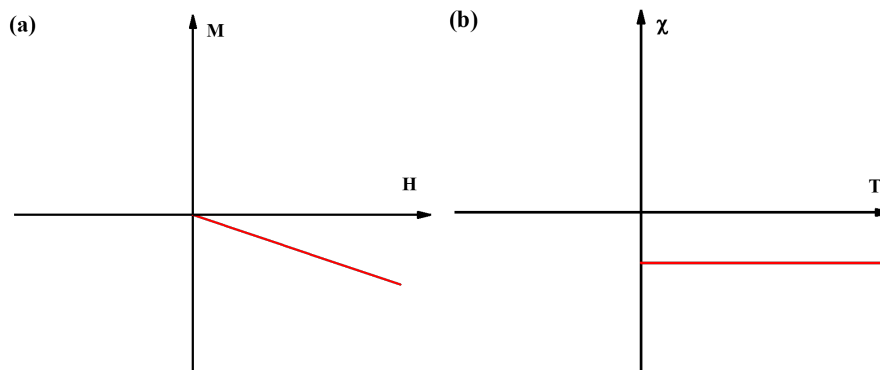


Figure I.3 – Comportement d'un matériau diamagnétique : (a) aimantation en fonction du champ externe, (b) susceptibilité en fonction de la température. [2].

❖ Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques se caractérisent par leur capacité à développer un moment magnétique aligné avec un champ magnétique externe, bien que cet effet soit généralement faible et temporaire. Contrairement aux matériaux diamagnétiques, où les moments magnétiques s'annulent entre eux, ce type de matériau contient des atomes ou des ions dont les orbitales, incomplètement remplies, abritent des électrons non appariés. Ces électrons peuvent s'aligner momentanément dans l'orientation du champ magnétique externe, comme illustré à la Figure I.4. En l'absence de ce champ, le matériau paramagnétique ne présente pas d'aimantation macroscopique, ce qui montre que ces matériaux sont composés de moments magnétiques

atomiques permanents. Cependant, à la différence des matériaux diamagnétiques, l'orientation de ces moments est distribuée de manière aléatoire dans la matière.

Cette propriété se traduit par une susceptibilité magnétique positive, bien que relativement faible (de l'ordre de $\chi \approx 10^{-4}$ à 10^{-2}), dont l'intensité décroît à mesure que la température augmente, tout comme l'aimantation. En effet, les agitations thermiques accrues, dues à l'augmentation de la température, perturbent l'alignement des moments magnétiques face au champ magnétique externe.



Figure I.4 – Illustration du matériau paramagnétique : (a) sans champ appliqué, (b) avec champ magnétique externe H .

Les propriétés magnétiques des matériaux paramagnétiques sont intimement liées à la température, car elles dépendent directement de l'alignement des spins électroniques. À des températures plus basses, l'agitation thermique étant réduite, les moments magnétiques des atomes ou ions tendent à s'aligner plus facilement parallèlement au champ magnétique externe, renforçant ainsi l'aimantation globale du matériau. Cependant, à mesure que la température augmente, l'agitation thermique devient plus intense, perturbant cet alignement et causant un désalignement progressif des moments magnétiques. Ce phénomène de désalignement à haute température diminue l'aimantation et, par conséquent, la susceptibilité magnétique du matériau.

Les travaux de Pierre Curie ont mis en évidence une relation inverse entre la susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques et la température. Cette relation est décrite par la loi de Curie [59] :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.6)$$

La constante C représente la constante de Curie, tandis que T correspond à la température absolue. Selon la loi de Curie, la susceptibilité magnétique décroît lorsque la température s'élève, cela s'expliquant par une agitation thermique croissante.

Cependant, cette loi n'est cependant pertinente que dans un cadre spécifique, et elle a été généralisée dans un cadre plus large par la loi de Curie-Weiss. Cette dernière prend en compte les interactions magnétiques internes dans le matériau paramagnétique, modifiant ainsi la relation température-susceptibilité. La loi de Curie-Weiss est exprimée comme suit [60] :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.7)$$

Dans cette version, θ , la constante de Weiss, représente une température hypothétique liée aux interactions entre les moments magnétiques dans le matériau. La valeur de θ peut changer de signe en fonction du type d'interactions présentes. Ce modèle plus général rend compte des effets d'interaction entre les moments magnétiques, qui influencent le comportement du matériau

à proximité de la température critique, renforçant ou atténuant l'alignement magnétique en fonction de la nature des interactions.

1.2.2 Magnétisme ordonné

Le magnétisme ordonné se manifeste sous certaines conditions spécifiques, qui dépendent notamment du degré d'occupation des couches électroniques et de l'alignement des spins électroniques. Les échanges entre moments magnétiques élémentaires, souvent appelées « champ moléculaire » selon la théorie de Weiss (1907) [61], jouent un rôle central dans ce phénomène. Weiss a proposé que ce champ magnétique fictif soit proportionnel à l'aimantation moyenne, offrant ainsi une approximation pratique des interactions interatomiques de Coulomb.

En 1928, Heisenberg a approfondi cette notion en introduisant le concept d'énergie d'échange, basé sur le principe de l'indiscernabilité des électrons et le principe de Pauli. D'après le modèle de Heisenberg, l'énergie d'échange entre deux atomes possédant des moments de spin $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$, est donnée par l'équation suivante [46] :

$$E_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \cdot S_i \cdot S_j \quad (1.8)$$

L'intégrale d'échange, notée J_{ex} , joue un rôle déterminant dans le comportement magnétique des matériaux. Si J_{ex} est positif, l'énergie d'échange est minimisée par un alignement parallèle des spins, favorisant un alignement des moments magnétiques. En revanche, lorsque J_{ex} est négatif, l'énergie la plus basse correspond à un alignement antiparallèle des spins.

Ces forces d'échange, qu'elles soient positives ou négatives, diminuent rapidement avec la distance entre les atomes, expliquant ainsi pourquoi l'alignement des spins est plus marqué dans des structures cristallines compactes où les atomes sont proches les uns des autres.

Deux cas principaux peuvent se présenter selon la valeur de l'énergie d'échange :

- Lorsque l'énergie d'échange est minimale avec des moments magnétiques alignés dans la même direction, on parle de ferromagnétisme.
- Lorsque les moments magnétiques sont antiparallèles, l'énergie d'échange est maximale, on distingue l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme, comme illustré par la Figure 1.5.

Ainsi, la formation d'un état magnétique ordonné est liée à la minimisation de l'énergie magnétique par l'alignement optimal des spins électroniques, régissant la transition entre différents types de magnétisme coopératif.

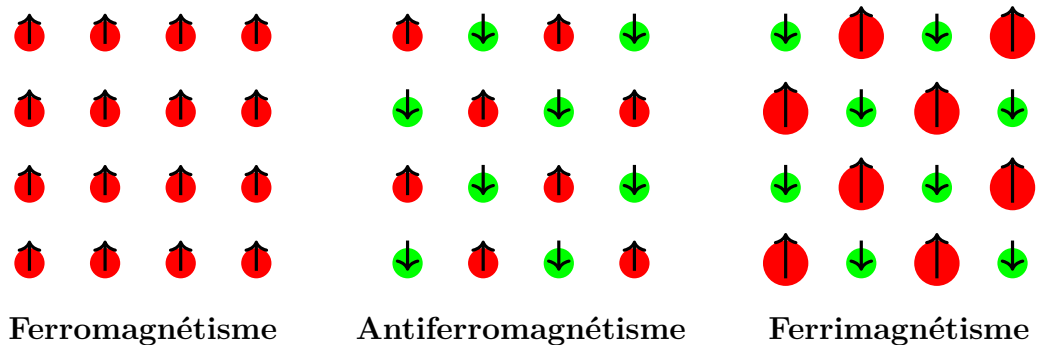


Figure 1.5 – Les différentes catégories de magnétisme ordonné.

❖ Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques se distinguent par de fortes interactions magnétiques entre les moments magnétiques atomiques, qui tendent à s'aligner spontanément de manière parallèle. Cette propriété unique permet à ces matériaux de conserver une aimantation nette, appelée aimantation spontanée (M_s), même lorsque aucun champ magnétique externe n'est présent. Ce phénomène est principalement dû à une intégrale d'échange positive (J_{ex}), comme mentionné précédemment, qui favorise l'alignement parallèle des spins électroniques.

Chaque matériau ferromagnétique possède une température critique spécifique, connue sous le nom de température de Curie (T_c). Au-delà de cette température, le matériau perd ses propriétés ferromagnétiques et devient paramagnétique. À la température de Curie, l'agitation thermique est suffisamment intense pour perturber l'alignement des spins, éliminant ainsi l'aimantation spontanée.

En dessous de T_c , ils gardent une aimantation spontanée, y compris sans influence magnétique extérieure. Cette organisation des moments magnétiques se manifeste au sein de régions distinctes, appelées domaines magnétiques, où les spins sont alignés grâce aux interactions d'échange. La susceptibilité magnétique (χ) dans ces matériaux est extrêmement élevée, bien qu'elle soit influencée par la température et l'intensité du champ magnétique externe. Elle peut atteindre des valeurs remarquables, de l'ordre de 10^3 à 10^5 , reflétant la forte réponse des matériaux ferromagnétiques à un champ magnétique externe.

Au-delà de la température de Curie, ces matériaux perdent leur aimantation spontanée et adoptent un comportement paramagnétique. Dans cet état, les moments magnétiques ne sont plus alignés de manière cohérente en l'absence d'un champ magnétique externe. La susceptibilité magnétique χ suit alors la loi de Curie-Weiss, décroissant inversement avec l'augmentation de la température. Elle devient généralement beaucoup plus faible lorsque la température est inférieure au seuil critique T_c et se décrit par la formule :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (1.9)$$

La constante C caractérise le matériau selon Curie, T est la température mesurée en kelvins, et T_c correspond au seuil critique connu sous le nom de température de Curie.

Parmi les exemples classiques d'éléments ferromagnétiques, on trouve le fer (Fe) avec une température de Curie de 770 °C, le nickel (Ni) avec une température de Curie de 358 °C, et le cobalt (Co) avec une température de Curie de 1131 °C. Ces métaux de transition, ainsi que leurs alliages, doivent leurs propriétés ferromagnétiques à la présence d'une sous-couche électronique 3d ou 4d incomplète, qui joue un rôle déterminant dans ces caractéristiques.

❖ Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques se différencient par un arrangement dans lequel les moments magnétiques des atomes voisins s'alignent de manière antiparallèle, ce qui annule l'aimantation macroscopique. Cette disposition est due à des interactions d'échange négatives ($J_{\text{ext}} < 0$), où l'énergie d'échange est minimisée lorsque les spins sont opposés.

L'antiferromagnétisme apparaît essentiellement en dessous d'une température critique donnée, connue sous le nom de température de Néel T_N [62, 63], en hommage à Louis Néel, qui a décrit ce phénomène. En dessous de T_N , les moments magnétiques s'alignent de manière ordonnée et antiparallèle, entraînant une absence d'aimantation nette à l'échelle macroscopique, bien

qu'un ordre magnétique à courte portée soit présent. Ce comportement résulte de la tendance des moments magnétiques à s'aligner de façon opposée dans l'objectif de rendre l'énergie du système la plus faible possible.

Au-dessus de la température de Néel, les matériaux antiferromagnétiques adoptent un comportement de type paramagnétique. L'augmentation de l'agitation thermique perturbe l'alignement antiparallèle des moments magnétiques, provoquant une désorganisation des spins et une perte d'ordre magnétique. Dans cette zone de températures, la susceptibilité magnétique est faible et positive. Elle augmente légèrement avec la température jusqu'à T_N , puis diminue. Au-delà de cette température, la susceptibilité magnétique χ obéit à la loi de Curie-Weiss. La relation entre la susceptibilité magnétique χ et la température T au-dessus de T_N est donnée par :

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \quad (1.10)$$

Dans cette relation, C correspond à la constante de Curie, T désigne la température en kelvins, et Θ représente la constante de Weiss spécifique à chaque matériau. Cette formule illustre que la susceptibilité magnétique décroît inversement avec la croissance de la température au-delà de T_N , analogue au comportement des matériaux paramagnétiques.

Un exemple classique de matériau antiferromagnétique est l'oxyde de manganèse (MnO), où les ions Mn^{2+} présentent des moments magnétiques opposés dans des plans alternés du réseau cristallin. D'autres exemples incluent l'oxyde de nickel (NiO) et le fer(III) oxyde (Fe_2O_3) dans certaines de ses formes polymorphes.

❖ *Ferrimagnétisme*

Le ferrimagnétisme se distingue de l'antiferromagnétisme par la différence d'amplitude entre les moments magnétiques. Dans ces matériaux, les moments des sous-réseaux s'alignent en sens opposé, mais avec des spins inégaux [6, 63, 64], comme illustré à la Figure I.5. Étant donné que le moment magnétique d'un groupe magnétique est supérieur à celui de l'autre, les moments ne s'annulent pas totalement, ce qui permet au matériau ferrimagnétique de maintenir une aimantation résiduelle. Ce concept fut introduit par Louis Néel en 1948. Dans son modèle de champ moléculaire, Néel a proposé que ces sous-réseaux, notés M_A et M_B , possèdent des moments d'aimantation distincts, expliquant ainsi le comportement magnétique des ferrites.

À l'échelle macroscopique, Une aimantation spontanée apparaît dans les matériaux ferrimagnétiques dès que la température est inférieure à leur température de Curie, similaire à celle des matériaux ferromagnétiques, bien que généralement plus faible. Cette similitude a longtemps entraîné une confusion entre ferrimagnétisme et ferromagnétisme. Toutefois, une particularité propre aux matériaux ferrimagnétiques est la présence d'une température spécifique, dite température de compensation T_{com} . À cette température, l'aimantation spontanée du matériau devient nulle en raison d'une compensation exacte entre les moments magnétiques des sous-réseaux. En d'autres termes, à T_{com} , les moments magnétiques des groupes magnétiques s'annulent parfaitement, conduisant à une absence d'aimantation nette.

En général, ces matériaux sont des oxydes ou des céramiques isolantes. L'exemple le plus connu est la magnétite (Fe_3O_4), une ferrite largement étudiée et utilisée. D'autres ferrites magnétiques possèdent une structure cubique de type spinelle, représentée par la formule MFe_2O_4 , où M peut être un métal de transition tel que le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le zinc (Zn) ou le magnésium (Mg).

Une autre classe importante de ferrites est constituée des ferrites hexagonales, comme la ferrite de baryum ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) et la ferrite de strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Ces ferrites hexagonales sont magnétiquement dures, ce qui les rend particulièrement adaptées pour des applications nécessitant des matériaux pour aimants permanents.

2 Magnétisme et hystérésis des systèmes nanométriques

2.1 Interactions d'échanges magnétiques

2.1.1 Interaction directe

Dans les matériaux isolants, l'interaction d'échange entre électrons appartenant à des atomes différents est souvent plus faible que celle observée à l'intérieur d'un même atome, où s'applique la première règle de Hund [65]. Cette interaction provient de la répulsion coulombienne entre électrons et s'explique par le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons de spin identique ne peuvent partager le même état quantique au même endroit. De ce fait, il existe une différence d'énergie selon que les spins des électrons voisins sont parallèles ($\uparrow_i\uparrow_j$) ou antiparallèles ($\uparrow_i\downarrow_j$), ce qui est à l'origine du champ effectif.

Pour comprendre ce phénomène de manière qualitative, examinons deux atomes voisins, chacun possédant un électron. La fonction d'onde $\psi(1, 2)$ des deux électrons peut être décrite comme la combinaison de deux parties indépendantes : une orbitale $\phi(r_1, r_2)$, qui est formée par la superposition de deux orbitales atomiques localisées centrées sur des atomes différents, et une fonction d'onde de spin $\chi(1, 2)$. Selon le principe de l'antisymétrie de la fonction d'onde des fermions (tels que les électrons), cette fonction d'onde globale ψ doit être antisymétrique lorsqu'on échange les positions des deux électrons, c'est-à-dire que [1] :

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1) \quad (1.11)$$

Deux cas distincts se présentent alors selon l'orientation des spins. Si les deux spins sont parallèles, alors $\chi(1, 2)$ est symétrique. Pour que la fonction d'onde totale $\psi(1, 2)$ reste antisymétrique, l'orbitale $\phi(r_1, r_2)$ doit être antisymétrique. Cette antisymétrie dans l'orbitale spatiale signifie que les électrons ont une probabilité plus élevée d'être éloignés l'un de l'autre, car la fonction d'onde ϕ atteint des valeurs faibles (proches de zéro) lorsque les électrons sont proches l'un de l'autre. En conséquence, les électrons restent principalement localisés sur leurs atomes respectifs, ce qui minimise l'interaction électrostatique répulsive entre eux.

En revanche, si les spins des deux électrons sont antiparallèles, alors la fonction d'onde de spin $\chi(1, 2)$ est antisymétrique. Pour maintenir l'antisymétrie de la fonction d'onde totale $\psi(1, 2)$, l'orbitale $\phi(r_1, r_2)$ doit être symétrique. Une orbitale symétrique signifie que les électrons peuvent se rapprocher davantage l'un de l'autre, car la fonction d'onde ϕ prend des valeurs significatives lorsque les électrons sont proches. En conséquence, il y a une plus grande probabilité de trouver les électrons proches l'un de l'autre, ce qui peut augmenter l'interaction électrostatique répulsive entre eux.

Prenons l'exemple de la molécule d'hydrogène, constituée de deux atomes d'hydrogène, chacun possédant un électron de valence occupant une orbitale 1s, notée $\psi_i(r_i)$. L'étude de cette molécule, à travers l'équation de Schrödinger, permet de mieux saisir le phénomène d'interaction d'échange entre les deux électrons. [66] :

$$H(r_1, r_2)\Psi(r_1, r_2) = \epsilon\Psi(r_1, r_2) \quad (1.12)$$

Où l'Hamiltonien H est :

$$H(r_1, r_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + V(r_1, r_2) \quad (1.13)$$

En traitant la répulsion coulombienne entre les deux électrons comme une petite perturbation :

$$V(r_1, r_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (1.14)$$

avec $|r_1 - r_2|$ étant la distance entre les deux électrons.

On distingue deux types d'orbitales moléculaires : les orbitales liantes ϕ_s (symétriques) et les orbitales antiliantes ϕ_a (antisymétriques), définies comme suit. [1] :

$$\phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \quad (1.15)$$

$$\phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \quad (1.16)$$

Les fonctions d'onde spatiales des électrons ψ_1 et ψ_2 sont associées à des états de spin singulet ou triplet :

Pour l'état triplet ($S = 1$) :

$$\chi_s = |\uparrow_1\uparrow_2\rangle \quad (1.17)$$

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\uparrow_2\rangle) \quad (1.18)$$

$$\chi_s = |\downarrow_1\downarrow_2\rangle \quad (1.19)$$

Pour l'état singulet ($S = 0$) :

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle) \quad (1.20)$$

Les fonctions d'onde totales antisymétriques sont obtenues en combinant les orbitales moléculaires avec les fonctions de spin :

$$\Psi_I = \phi_s(r_1, r_2)\chi_a(1, 2) \quad (1.21)$$

$$\Psi_{II} = \phi_a(r_1, r_2)\chi_s(1, 2) \quad (1.22)$$

Dans le cas où les deux électrons forment un état triplet, leur fonction d'onde spatiale présente une antisymétrie, ce qui empêche les électrons de se retrouver au même endroit. Par contre, lorsque les spins sont antiparallèles, on parle de l'état singulet, les électrons peuvent se trouver au même endroit car la fonction d'onde spatiale est symétrique [1].

Les énergies des états singulet et triplet peuvent être calculées comme suit :

$$\epsilon_{I,II} = \int \phi_{s,a}^*(r_1, r_2) H(r_1, r_2) \phi_{s,a}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (1.23)$$

Puisque l'énergie de l'état triplet ϵ_{II} dépasse celle de l'état singulet ϵ_I dans la molécule d'hydrogène, l'intégrale d'échange J est définie par :

$$J = \frac{\epsilon_I - \epsilon_{II}}{2} \quad (1.24)$$

et l'énergie de l'interaction d'échange est donnée par :

$$\epsilon = -\frac{2J}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.25)$$

où

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} [(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2] \quad (1.26)$$

L'écart énergétique entre les états singulet et triplet s'élève à $2J$, où J désigne l'intégrale d'échange définie comme suit :

$$J = \int \psi_1^*(r_0) \psi_2^*(r) H(r, r_0) \psi_1(r) \psi_2(r_0) d^3r d^3r_0 \quad (1.27)$$

Pour la molécule d'hydrogène, l'état singulet est plus stable, donc J est négatif. Dans un atome isolé, l'orthogonalité des orbitales entraîne une valeur positive de J . L'Hamiltonien de Heisenberg peut alors s'exprimer par :

$$H = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.28)$$

Les opérateurs $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ désignent les spins, et le signe de J indique si l'interaction est ferro- ($J > 0$) ou antiferromagnétique ($J < 0$).

L'Hamiltonien de Heisenberg prend en compte la somme des interactions entre toutes les paires de spins du réseau :

$$H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.29)$$

Selon la théorie du champ moléculaire, la constante de Weiss n_W est liée à la constante d'échange de Heisenberg J . En supposant qu'un moment $g\mu_B S_i$ interagit avec un champ effectif $H^i = n_W n_g \mu_B S$, l'Hamiltonien du modèle de Heisenberg, limité aux voisins proches, s'écrit :

$$H_i = -2 \left[\sum_j J S_j \right] S_i \approx -\mu_0 H^i n_g \mu_B S_i \quad (1.30)$$

2.1.2 Interaction indirecte

Seuls les électrons localisés, responsables du moment magnétique d'un atome, sont concernés par les mécanismes d'échange direct mentionnés précédemment. Cependant, le système contient également de nombreux autres électrons, tels que ceux des atomes diamagnétiques ou les électrons de conduction. Dans ces cas, les électrons du réseau magnétique peuvent interagir par le biais d'un échange indirect. Cet échange, connu sous le nom de super-échange dans les

matériaux isolants [57], se produit principalement via les électrons des orbitales p des atomes voisins.

Le super-échange, tout comme l'échange direct, peut favoriser un alignement ferromagnétique ou antiferromagnétique des moments magnétiques. La force et le signe de cet échange peuvent être estimés à l'aide des règles de Goodenough-Kanamori [67]. En général, l'échange ferromagnétique tend à être plus faible que l'échange antiferromagnétique.

Dans les métaux, un autre type d'échange indirect se produit. Le processus appelé RKKY (interaction de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) peut survenir lorsque des électrons magnétiques interagissent avec les électrons de conduction [68–70].

❖ Interaction de super-échange

L'oxyde de manganèse (MnO) est un exemple de solide ionique antiferromagnétique. Les ions d'oxygène servent de médiateurs pour une interaction de super-échange indirect, qui peut être décrite par le modèle hamiltonien de Heisenberg. En raison de la règle de Hund [57, 65], chaque ion Mn^{2+} de ce matériau possède cinq électrons occupant les orbitales de la couche d , avec une orientation identique de leurs spins. En revanche, tous les électrons des ions O^{2-} sont situés dans les orbitales p , avec des spins orientés dans des directions antiparallèles. Entre atomes de manganèse voisins, les spins peuvent s'orienter de deux façons distinctes : soit dans la même direction, ce qui engendre un ordre ferromagnétique, soit dans des directions opposées, menant à une configuration antiferromagnétique.

Comme illustré sur la Figure I.6, la configuration antiparallèle (b) est moins énergétique que la configuration parallèle (a) dans le cas d'une seule orbitale $3d$ occupée ou d'une configuration à demi-remplie (Fe^{3+} , Mn^{2+}). Cela s'explique par le fait que deux électrons des orbitales $2p$ de l'oxygène peuvent alors se délocaliser dans les orbitales $3d$ inoccupées.

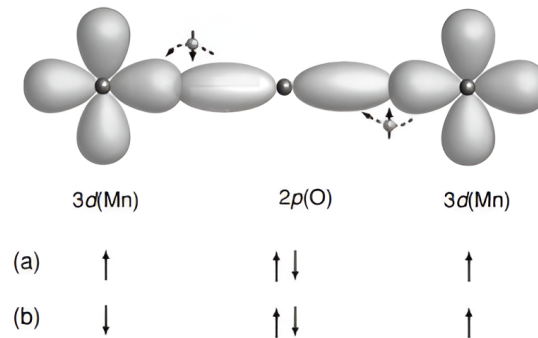


Figure I.6 – Schéma illustrant les configurations parallèle (a) et antiparallèle (b) des spins dans l'interaction de super-échange [1] .

❖ Interaction de double échange

Le mécanisme de double échange intervient dans les systèmes $3d$ contenant à la fois des électrons localisés et des électrons délocalisés. Contrairement au super-échange, qui agit entre ions de valence identique, le double échange repose sur un transfert effectif d'électrons entre ions de valences différentes, ce qui conditionne la nature de l'interaction magnétique. En particulier, cette interaction se produit entre un ion ayant un électron de valence supplémentaire par rapport

à l'autre ion, ce qui crée des conditions propices à la réalisation du double échange. Un exemple classique de matériau où cette interaction est observée est le manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, comme illustré dans la Figure I.7. Dans ce composé les ions Mn^{4+} et Mn^{3+} (correspondant aux configurations d^3 et d^4) coexistent sur des sites octaédriques. Les états de valence de ces ions sont déterminés par les états de charge des autres ions présents dans le composé, à savoir La^{3+} , Ca^{2+} et O^{2-} . Les électrons du cœur d^3 pour les ions coordonnés octaédriquement sont localisés dans une bande t_{2g} étroite, tandis que le quatrième électron d des ions Mn^{3+} occupe une bande e_g plus large, hybridée avec les orbitales d'oxygène, lui permettant de se déplacer d'un cœur d^3 à un autre.

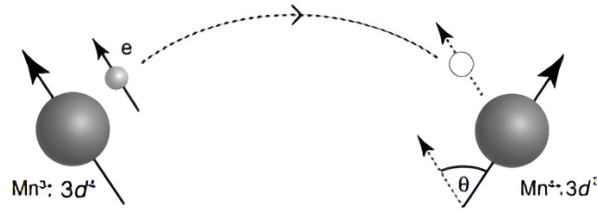


Figure I.7 – L'interaction à double échange. L'électron saute avec une mémoire de spin d'un noyau ionique localisé au suivant [1] .

Les configurations $d_i^3 d_j^4$ et $d_i^4 d_j^3$ sur des sites adjacents i et j sont pratiquement dégénérées. Sur chaque site, il existe un couplage d'échange de Hund très fort (environ 2 eV) entre les électrons t_{2g} et e_g . Les électrons peuvent se déplacer librement si les spins des cœurs sont parallèles, mais s'ils sont antiparallèles, une grande barrière énergétique due à l'interaction de la règle de Hund empêche ce mouvement [1].

❖ Échange antisymétrique

Certains matériaux à faible symétrie présentent un couplage antisymétrique faible, appelé interaction de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [71], qui peut être représentée par l'Hamiltonien suivant :

$$H = -\mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (1.31)$$

où D est le vecteur de Dzyaloshinskii, qui se situe selon une direction de haute symétrie et couple les deux spins voisins non équivalents, $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_j$, de manière perpendiculaire, comme illustré dans la Figure I.8. Il s'agit d'un effet d'ordre supérieur qui intervient entre des ions déjà couplés par un superéchange, avec un rapport $|D/J| \approx 10^{-2}$. Dans un antiferromagnétique, les spins peuvent être inclinés d'environ 1° par rapport à l'axe antiferromagnétique. L'échange antisymétrique explique pourquoi certains antiferromagnétiques possédant une structure cristalline uniaxiale, comme le MnF_2 , le MnCO_3 , et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, peuvent présenter un faible moment ferromagnétique. Dans la littérature ancienne, ce phénomène était souvent appelé "ferromagnétisme parasite", car il était attribué à des impuretés ferromagnétiques. Cependant, il s'agit en réalité d'un ferromagnétisme intrinsèque faible. Un moment magnétique ne se manifeste que lorsque la direction antiferromagnétique est orthogonale à la direction cristalline possédant une symétrie particulière, le long duquel le vecteur D est contraint de se trouver. Ce moment disparaît lorsque ces axes deviennent parallèles [1].

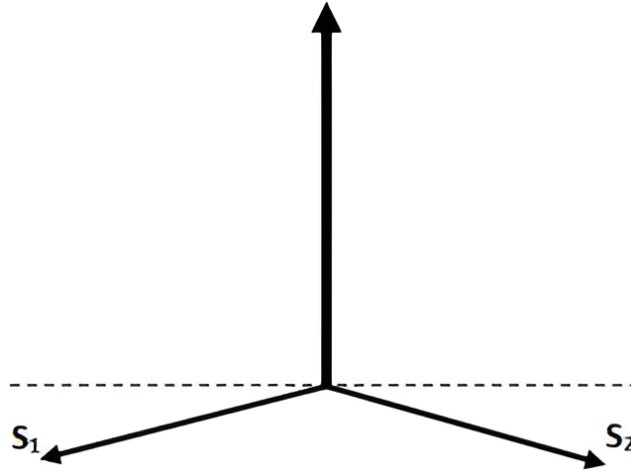


Figure I.8 – Interaction Dzyaloshinski-Moriya [3] .

❖ Interaction RKKY

Dans les terres rares, les spins associés aux moments magnétiques localisés proviennent des électrons de la couche 4f, plutôt que de ceux de la couche 3d. Cependant, le modèle « s-d », qui décrit les interactions entre les électrons de conduction et les spins localisés dans les métaux de transition, ce modèle reste également pertinent pour ces matériaux. Les moments localisés dans la couche 4f interagissent via les électrons de la bande de conduction 5d/6s. L'interaction sur site entre un spin de cœur S et un spin d'électron de conduction s est donnée par $-J_{sf}\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}$, où $J_{sf} \approx 0,2 \text{ eV}$.

Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida ont montré qu'une seule impureté magnétique crée une polarisation de spin non uniforme et oscillante dans la bande de conduction, qui décroît comme r^{-3} . Cette polarisation de spin est liée aux oscillations de Friedel de la densité de charge autour de l'impureté, dont la longueur d'onde est π/k_F . Cela conduit à un couplage oscillatoire à longue portée entre les spins de noyau.

Pour les électrons libres, la polarisation est proportionnelle à la fonction RKKY :

$$F(\xi) = \frac{\sin \xi - \xi \cos \xi}{\xi^4} \quad (1.32)$$

où $\xi = 2k_F r$ et k_F représente le vecteur d'onde de Fermi. Cette variation périodique de la polarisation de spin résulte du potentiel différent ressenti par les électrons de conduction $\uparrow$ et $\downarrow$ au niveau du site du moment local. Le premier zéro de $F(\xi)$ se trouve à $\xi = 4,5$, comme illustrée à la Figure I.9 .

Le couplage effectif entre deux spins localisés est approximativement donné par :

$$J_{\text{eff}} \approx \frac{9\pi J_{sf}^2 \nu^2 F(\xi)}{64E_F} \quad (1.33)$$

où ν représente la proportion d'électrons de conduction attribuée à chaque atome et E_F est l'énergie de Fermi. Comme le vecteur d'onde de Fermi est d'environ $0,1 \text{ nm}^{-1}$, le signe de J_{eff} fluctue à l'échelle des nanomètres. Lorsque seul le couplage ferromagnétique entre les plus proches voisins est important, la température de Curie peut être déduite. L'interaction RKKY, dans la limite de faible densité d'électrons, est équivalente au modèle s-d avec couplage ferromagnétique.

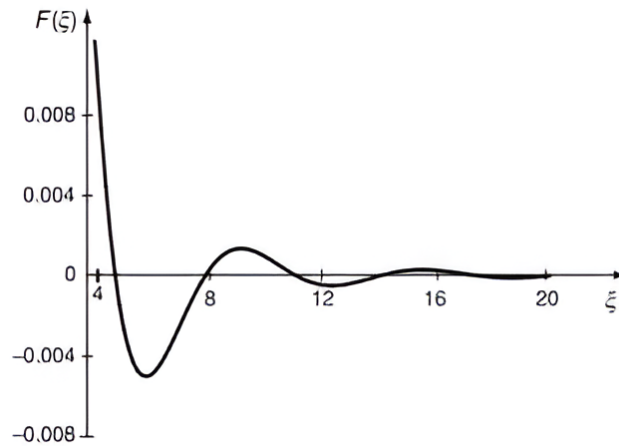


Figure I.9 – Fonction $F(\xi)$ de RKKY. Notez que $F(\xi)$ devient très grande lorsque $\xi < 4$ [1].

2.2 Anisotropies magnétiques

Lorsqu'une propriété physique d'un matériau dépend de la direction, on dit que cette propriété présente une anisotropie. La préférence pour que la magnétisation se situe dans une direction particulière au sein d'un échantillon est appelée anisotropie magnétique. Un paramètre décrivant le processus de magnétisation pourrait être la perméabilité ou la susceptibilité. Ainsi, en général, ces paramètres dépendent de la direction dans laquelle le champ est appliqué au matériau. L'anisotropie magnétique peut avoir pour origine la forme de l'échantillon, la symétrie des cristaux, les contraintes mécaniques ou l'ordre orienté des paires atomiques [72].

L'anisotropie magnétique a plusieurs origines et manifestations. Celles-ci incluent l'anisotropie de forme, l'anisotropie d'échange, l'anisotropie de contrainte, l'anisotropie de surface, l'anisotropie induite par un champ magnétique, et enfin, l'anisotropie magnétocristalline. Pour les aimants permanents et les matériaux magnétiques durs actuels, ce dernier point est particulièrement crucial [1, 9].

2.2.1 Anisotropie magnétocristalline

On parle d'anisotropie magnétique lorsqu'un matériau présente une énergie différente selon la direction prise par son aimantation intrinsèque. Cette composante d'énergie est appelée énergie d'anisotropie magnétique. En général, l'énergie d'anisotropie reflète la symétrie cristalline du matériau, et on parle alors d'anisotropie magnétocristalline. Elle résulte de l'interaction électrostatique entre la distribution de charges environnantes et les orbitales électroniques magnétiques de l'atome concerné.

L'exemple le plus simple d'anisotropie magnétocristalline est l'anisotropie uniaxiale. Un cas typique est celui du cobalt hexagonal, qui présente une anisotropie uniaxiale avec un axe facile de magnétisation, c'est-à-dire la direction préférée pour la magnétisation, alignée parallèlement à l'axe c du cristal à température ambiante. Lorsque la magnétisation s'écarte de l'axe c , l'énergie d'anisotropie augmente initialement avec l'angle θ (l'angle entre l'axe c et le vecteur de magnétisation). Cette énergie atteint un maximum lorsque $\theta = 90^\circ$, puis diminue à nouveau à mesure que θ approche 180° , revenant ainsi à sa valeur initiale. En d'autres termes, l'orientation de la magnétisation selon l'axe c , qu'elle soit vers le haut ou vers le bas, est énergétiquement

favorable pour le système. [73, 74].

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline pour un système présentant une anisotropie uniaxiale peut être exprimée en développant l'énergie en série de puissances de $\sin^2 \theta$:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\phi + \dots \quad (1.34)$$

où K_1, K_2, K_3 , etc., sont les constantes d'anisotropie exprimées en J.m^{-3} , et ϕ est l'angle azimutal de la magnétisation dans le plan perpendiculaire à l'axe c .

Pour certains cristaux tétragonaux, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline peut être décrite par l'expression suivante :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi \quad (1.35)$$

2.2.2 Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme est un phénomène où les propriétés magnétiques d'un matériau dépendent de sa forme géométrique. En d'autres termes, le comportement d'un matériau aimanté soumis à un champ extérieur peut être influencé par sa géométrie. Pour illustrer cela, considérons deux types de systèmes : un système sphérique et un système non sphérique.

Dans un système non sphérique, tel qu'un ellipsoïde, la magnétisation a tendance à s'aligner le long de la plus grande dimension du matériau. Par exemple, dans un ellipsoïde prolate (où l'axe majeur est plus long que les axes mineurs), la magnétisation préfère s'orienter le long de cet axe pour minimiser l'énergie magnétostatique [74].

À l'inverse, dans un ellipsoïde oblate (où l'axe mineur est plus court que les axes majeurs), la magnétisation est contrainte de rester orientée selon l'axe mineur, et l'effet dipolaire intervient plus intensément. Ainsi, la configuration en domaine unique n'existe que pour des particules de très petite taille. Ces observations mènent au concept d'anisotropie de forme, ou d'anisotropie de champ démagnétisant. En effet, dans tout système non sphérique présentant une aimantation résultante non nulle, l'aimantation tend à s'aligner le long de la plus grande dimension.

Par ailleurs, l'anisotropie de forme peut être exprimée en termes d'énergie magnétostatique, laquelle dépend de l'orientation de la magnétisation par rapport à la géométrie du matériau. Cette énergie peut être exprimée par l'équation :

$$E_d = \frac{\mu_0 M_s^2}{2} (N_a - N_c) \sin^2 \theta = K_f \sin^2 \theta \quad (1.36)$$

où M_s est la magnétisation de saturation, N_a et N_c sont les coefficients de champ démagnétisant dans les directions des axes mineurs et majeurs respectivement, et θ est l'angle que fait la magnétisation avec l'axe majeur.

La constante d'anisotropie de forme, K_f , peut s'exprimer comme suit :

$$K_f = \frac{\mu_0 M_s^2}{2} (N_a - N_c) \quad (1.37)$$

2.2.3 Anisotropie de surface

C'est en 1956 que Néel a mis en évidence une forme particulière d'anisotropie magnétocristalline, propre aux structures de faibles dimensions telles que les films minces et les nanoparticules, aujourd'hui connue sous le nom d'anisotropie de surface. Elle provient principalement

du mécanisme à ion unique, c'est-à-dire de l'interaction des atomes de surface avec le champ cristallin produit par leur environnement anisotrope. Cette asymétrie, due à la symétrie brisée en surface, apparaît principalement dans la monocouche superficielle, mais peut aussi affecter les premières couches atomiques en induisant une relaxation perpendiculaire à la surface [67].

L'énergie d'anisotropie totale d'un film mince est la somme des contributions volumétriques et de surface. Elle peut être exprimée ainsi [65] :

$$E_a = K_{\text{eff}} \sin^2 \theta \quad (1.38)$$

où

$$K_{\text{eff}} = K_v + \frac{K_s}{t} \quad (1.39)$$

est la somme de la contribution volumétrique K_v et de la contribution de surface $\frac{K_s}{t}$, avec t étant l'épaisseur du film.

Néel a estimé l'anisotropie de surface avec une magnitude de $K_s \approx 1 \text{ mJ/m}^2$. Pour des films très minces, cette anisotropie de surface peut imposer une direction de magnétisation perpendiculaire si l'épaisseur est inférieure à environ un nanomètre. Pour des films plus épais, l'anisotropie est dominée par les termes volumétriques, mais pour des films plus fins, les contributions de surface peuvent devenir significatives. Par exemple, un film de Ni sur Cu montre que, pour des épaisseurs inférieures à 5 nm, la contribution de la surface et de la tension épitaxiale peut inverser l'anisotropie habituelle, conduisant à une anisotropie de plan facile.

Dans certaines configurations, l'effet de l'anisotropie liée aux interfaces peut devenir prédominant, surpassant aussi bien l'interaction dipolaire que l'anisotropie magnétique classique observée dans les structures massives. Pour un métal de transition, l'anisotropie de surface peut représenter une énergie par atome de surface K_s beaucoup plus grande que l'énergie d'interaction dipolaire ou l'anisotropie volumétrique.

2.2.4 Anisotropie des contraintes

L'anisotropie des contraintes se réfère à l'effet des contraintes mécaniques sur le comportement magnétique des matériaux d'un matériau, en particulier dans les films minces et les nanoparticules. Ces contraintes peuvent résulter du processus de dépôt ou des différences d'expansion thermique entre le substrat et le film magnétique. En d'autres termes, les déformations induites par ces contraintes influencent directement les caractéristiques magnétiques du matériau [67].

L'énergie liée à l'anisotropie provoquée par les contraintes mécaniques s'écrit :

$$E_\sigma = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad (1.40)$$

où λ_s est le coefficient de dilatation anisotrope et σ représente la contrainte mécanique appliquée au matériau.

Les contraintes mécaniques peuvent avoir des effets variés sur l'anisotropie magnétique, en fonction des signes de λ_s et σ . Par exemple, une contrainte de compression épitaxiale, telle qu'une compression de 2 %, appliquée à un matériau avec un certain module d'élasticité, peut modifier l'anisotropie magnétique du film mince.

En ce qui concerne les films minces, l'anisotropie des contraintes peut surpasser l'anisotropie de surface lorsque l'épaisseur du film est suffisamment réduite, généralement entre 1 et 10 nm.

2.3 Organisation des domaines magnétiques

Les effets magnétiques résultent des mouvements de particules possédant à la fois une masse et des charges électriques, telles que les électrons, les trous, les protons, ainsi que les ions positifs et négatifs. Lorsqu'une particule chargée électriquement est en rotation, elle crée un dipôle magnétique, appelé magnéton. Dans les matériaux ferromagnétiques, les magnétons se regroupent en régions appelées domaines magnétiques. Un domaine magnétique, également connu sous le nom de domaine de Weiss, désigne un volume de matériau ferromagnétique où tous les magnétons sont alignés dans la même direction grâce aux forces d'échange.

Ces domaines sont influencés par plusieurs types d'énergies, comme détaillé dans la partie précédente : l'énergie d'échange agit pour aligner les moments magnétiques dans une même direction ; l'anisotropie magnétocristalline guide ces moments selon une orientation particulière, désignée comme l'axe d'aimantation facile ; enfin, l'énergie d'interaction dipolaire cherche à diminuer l'aimantation au sein du matériau.

L'organisation interne des domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique détermine la dépendance de son comportement magnétique en fonction de sa taille. En dessous d'une certaine dimension critique, le matériau adopte un état monodomaine. Le magnétisme des particules fines découle des effets de taille, basés sur la structure des domaines magnétiques. Ainsi, l'état de plus basse énergie libre des particules ferromagnétiques présente une aimantation uniforme pour les particules plus petites qu'une certaine taille critique, tandis que les particules plus grandes affichent une aimantation non uniforme. Les premières sont appelées particules monodomaines, tandis que les secondes sont désignées comme particules multidomaines [4].

Selon la théorie des domaines magnétiques, la taille critique du monodomaine est influencée par plusieurs facteurs, notamment la valeur de la saturation magnétique, la force de l'anisotropie cristalline, les forces d'échange, l'énergie de surface ou des parois de domaine, ainsi que la forme des particules. La réaction des matériaux ferromagnétiques à un champ appliqué est bien décrite par une boucle d'hystérésis, caractérisée par deux paramètres principaux : la rémanence et la coercitivité. Cette dernière est liée à l'épaisseur de la courbe.

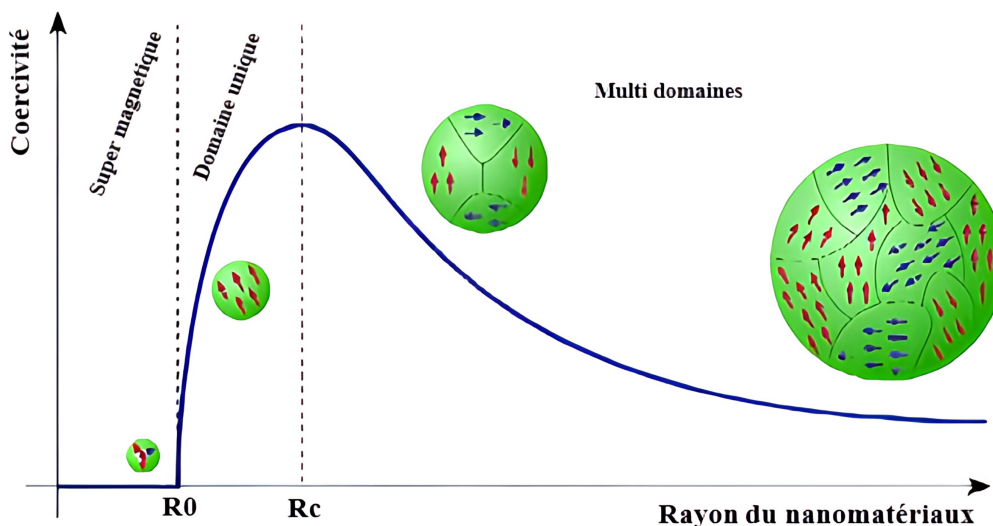


Figure I.10 – Illustration schématique des relations coercitivité-taille des petites particules [4].

En ce qui concerne les particules fines, la coercitivité est l'une des propriétés les plus intéressantes, et elle dépend fortement de la taille des particules. Lorsque la taille des particules

diminue, la coercitivité augmente jusqu'à atteindre un pic, puis décroît progressivement pour devenir nulle, comme le montre la Figure I.10. Il a été observé expérimentalement que la dépendance de la coercitivité par rapport à la taille peut être approximativement exprimée par la relation suivante [75] :

$$H_c = a + \frac{b}{R} \quad (1.41)$$

où a et b sont des constantes, bien que cette relation n'ait pas de fondement théorique.

Lorsque les particules monodomaines deviennent plus petites qu'un diamètre critique R_c , leur coercitivité diminue en raison des effets thermiques, selon la relation :

$$H_c = g - \frac{h}{R^{3/2}} \quad (1.42)$$

où g et h sont des constantes. À cette échelle, les particules acquièrent des propriétés superparamagnétiques, car les fluctuations thermiques deviennent suffisamment puissantes pour démagnétiser spontanément un ensemble préalablement saturé. Cela entraîne une coercitivité et une hystérésis nulles. Les nanoparticules deviennent magnétiques en présence d'un champ magnétique externe, mais redeviennent non magnétiques lorsque ce champ est retiré, évitant ainsi tout comportement magnétique actif en l'absence de champ appliqué.

On peut estimer la taille R_0 qui marque la transition des nanoparticules sphériques du superparamagnétisme au régime monodomaine en utilisant l'équation suivante :

$$R_0 = \left(\frac{6k_B T_B}{K} \right)^{1/3} \quad (1.43)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, K est une constante d'anisotropie, et T_B est la température de blocage.

La première hypothèse de la théorie superparamagnétique est que tous les moments magnétiques à l'intérieur de la particule tournent de manière cohérente. Cela signifie que le moment magnétique net de la particule peut être représenté par un seul vecteur classique, dont la magnitude est donnée par

$$\mu = \mu_{at} N \quad (1.44)$$

où μ_{at} représente le moment magnétique d'un atome individuel, et N correspond au nombre total d'atomes magnétiques constituant la particule.

Pour modéliser le comportement de ces particules, on fait l'hypothèse d'une anisotropie uniaxiale effective K . Cette anisotropie crée une barrière d'énergie E_B pour le vecteur de magnétisation, proportionnelle à KV , où V est le volume de la nanoparticule. Cette barrière d'énergie détermine la stabilité des états magnétiques de la particule, qui peut être exprimée par l'équation suivante [5] :

$$E_B = KV \sin^2(\theta) - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (1.45)$$

où θ (ou α) est l'angle entre le moment magnétique de la particule (ou le champ magnétique appliqué) et l'axe facile de magnétisation, comme illustré dans la Figure I.11(a). KV représente la barrière d'énergie qui sépare les deux états d'équilibre de la particule lorsque le champ appliqué est nul, c'est-à-dire $\theta = 0$ et $\theta = \pi$. H est le champ magnétique appliqué.

En l'absence de perturbation externe, la particule peut présenter deux états d'équilibre distincts pour son moment magnétique, comme illustré à la Figure I.11(b). Le processus de relaxation de la magnétisation dans ces particules suit généralement une loi de type Arrhenius :

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.46)$$

La magnétisation initiale M_0 décroît selon une loi exponentielle, caractérisée par un temps de relaxation τ , lequel dépend de la barrière d'énergie et de la température, conformément à la distribution de Boltzmann :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.47)$$

Dans cette équation, k_B est la constante de Boltzmann, et τ_0 est le temps intrinsèque de retournement de l'aimantation, qui est inversement proportionnel à la fréquence de tentative de saut du moment magnétique de la particule entre les directions opposées de l'axe facile de magnétisation. Les valeurs de τ_0 peuvent être déterminées expérimentalement et calculées théoriquement, et se situent généralement entre 10^{-9} et 10^{-10} secondes.

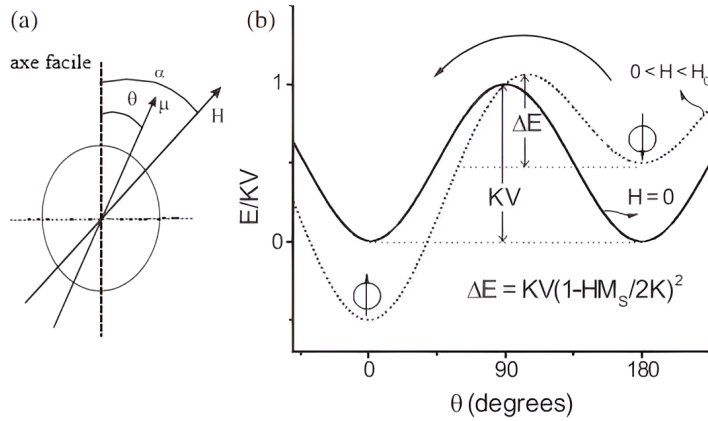


Figure I.11 – (a) Définition du système de coordonnées pour une particule fine et (b) dépendance angulaire de la barrière d'énergie en l'absence de champ externe (ligne continue) et sous l'effet d'un champ inférieur au champ coercitif (ligne pointillée) [5].

En présence d'un champ magnétique, la barrière d'énergie totale E_B est modifiée et s'exprime conformément à l'équation mentionnée précédemment, mais la barrière d'énergie de la loi d'Arrhenius est inférieure à KV . Le comportement magnétique et le phénomène de relaxation observé dépendent fortement de la valeur du temps d'acquisition de la mesure caractéristique τ_m de la technique expérimentale utilisée par rapport au temps de relaxation intrinsèque du système τ , associé à la barrière d'énergie. Si $\tau_m \gg \tau$, la relaxation est plus rapide que l'orientation de la magnétisation observée dans cette fenêtre temporelle, permettant au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Les nanoparticules sont alors considérées comme étant dans le régime superparamagnétique. En revanche, si $\tau \gg \tau_m$, la relaxation du système se fait très lentement, et l'on peut observer des propriétés quasi-statiques, comme dans les systèmes magnétiques ordonnés. Ces nanoparticules se trouvent alors dans le régime dit bloqué, comme l'indique la Figure I.12.

La température qui sépare ces deux régimes est appelée température de blocage T_B et dépend du temps de mesure caractéristique τ_m (défini par $\tau_m = \tau$). T_B est associée à la barrière d'énergie, ce qui explique pourquoi elle augmente avec la taille des particules. L'expression de cette relation se présente sous la forme de l'équation suivante [76] :

$$T_B = \frac{E_B}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (1.48)$$

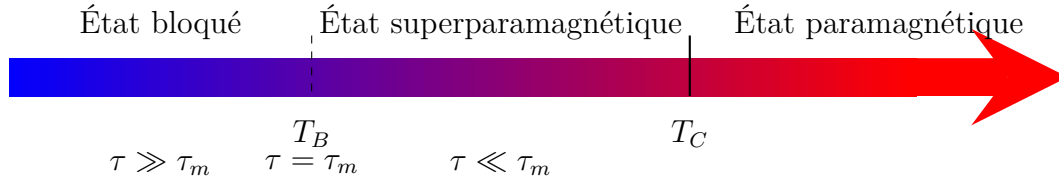


Figure I.12 – L'influence de la température sur l'état de la nanoparticule.

2.4 Propriétés hystérétiques

2.4.1 Cycles d'hystérésis

Les comportements des matériaux face aux champs magnétiques appliqués conditionnent largement leurs propriétés magnétiques. Cette dépendance résulte du réarrangement des parois des domaines magnétiques au sein du matériau et se manifeste particulièrement dans les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques [6].

La relation entre la magnétisation d'un matériau et le champ magnétique appliqué est souvent représentée par des boucles d'hystérésis, où la magnétisation est tracée sur l'axe vertical et le champ magnétique sur l'axe horizontal. Initialement, lorsque le champ magnétique augmente, la magnétisation du matériau croît lentement. Cette augmentation initiale provient de la réorientation progressive des domaines magnétiques dans la direction du champ externe.

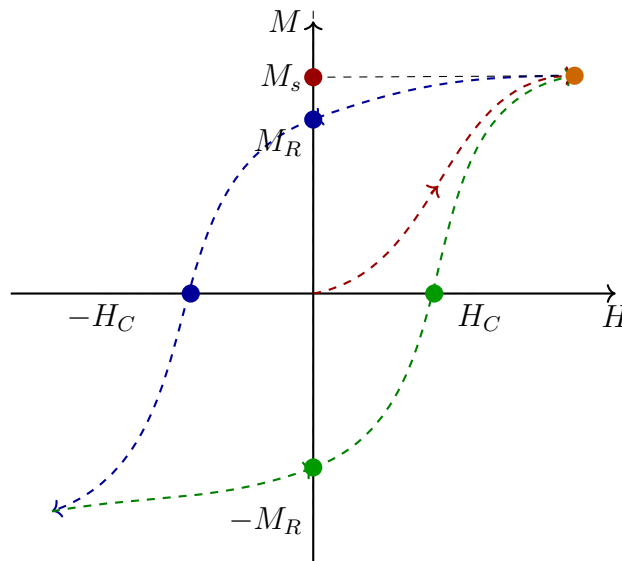


Figure I.13 – Boucle d'hystérésis et première courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique initialement démagnétisé.

Cependant, lorsqu'une intensité critique du champ magnétique est atteinte, le comportement du matériau devient irréversible. En d'autres termes, après avoir atteint cette intensité, la magnétisation ne revient pas complètement à zéro lorsque le champ est retiré. Ce phénomène, connu sous le nom d'hystérésis, indique que les changements de magnétisation ne suivent plus directement les variations du champ magnétique appliqué. Ainsi, même après la suppression du champ, le matériau conserve une magnétisation résiduelle, appelée magnétisation rémanente.

L'hystérésis se manifeste par un décalage entre la courbe de magnétisation et les variations du champ magnétique. En effet, lorsque le champ est complètement éliminé, le matériau garde une magnétisation résiduelle, reflétant l'impact de l'hystérésis sur la réponse magnétique du matériau. Une boucle d'hystérésis complète est obtenue en variant le champ magnétique depuis une valeur maximale dans une direction jusqu'à une valeur maximale dans la direction opposée, puis en revenant à la valeur initiale, comme illustré à la Figure 1.13.

Examinons quatre des paramètres d'hystérésis les plus significatifs pour caractériser les matériaux magnétiques :

- **Magnétisation à saturation (M_s)** : La magnétisation maximale est atteinte sous l'effet d'un champ magnétique intense. Lorsque ce dernier est retiré, la magnétisation ne revient pas complètement à zéro, indiquant que le matériau conserve une mémoire partielle de son exposition au champ.
- **Magnétisation rémanente (M_R)** : La magnétisation résiduelle dans le matériau après le retrait du champ magnétique maximal. Ce paramètre est crucial pour les applications de mémoire magnétique, où il est essentiel que le matériau conserve l'information même après la suppression du champ.
- **Coercivité de saturation (H_c)** : Le champ magnétique inverse nécessaire pour ramener la magnétisation à zéro. Ce champ, mesuré en présence du champ appliqué, reflète la résistance du matériau à la démagnétisation. Les matériaux à forte coercivité sont utilisés dans les aimants permanents.
- **Coercivité de rémanence (H_{cr})** : Le champ magnétique inverse nécessaire pour éliminer complètement la magnétisation rémanente. Ce paramètre mesure la difficulté de démagnétiser entièrement le matériau.

2.4.2 Propriétés hystérétiques des matériaux magnétiques durs et doux

Les matériaux magnétiques se divisent principalement en deux catégories : les matériaux dits magnétiques durs et ceux appelés magnétiques doux. Chacune de ces catégories possède des caractéristiques distinctes qui influencent leur comportement magnétique et leurs applications [6, 75].

Les matériaux magnétiques doux se distinguent par des boucles d'hystérésis étroites, indiquant une faible coercitivité (H_c). Ces matériaux sont conçus pour permettre une variation rapide et aisée de leur aimantation en réponse à un champ magnétique appliqué. Leur faible énergie d'hystérésis durant les cycles de magnétisation et de démagnétisation en fait des matériaux particulièrement efficaces. Ils atteignent rapidement la magnétisation de saturation (M_s), signifiant que la majorité des moments magnétiques atomiques s'alignent avec le champ appliqué.

Ces matériaux sont principalement utilisés pour guider et concentrer le flux magnétique, notamment dans les transformateurs, inducteurs et dispositifs électromagnétiques. Ils peuvent également être utilisés comme amplificateurs de signal, où des variations rapides de magnétisation sont nécessaires. Pour optimiser leurs performances, les matériaux doux doivent présenter

une perméabilité différentielle maximale et une boucle d'hystérésis aussi étroite que possible, ce qui minimise les pertes d'énergie magnétique. Pour cela, le matériau doit avoir une anisotropie intrinsèque très faible, permettant aux moments magnétiques de s'orienter facilement sous l'effet du champ magnétique.

Idéalement, ces matériaux possèdent de nombreuses parois de domaines hautement mobiles, permettant des changements rapides de magnétisation même sous l'effet de faibles champs. La nucléation des domaines inverses commence dès que le champ appliqué s'inverse, contribuant ainsi à la rapidité des réponses magnétiques. Un exemple classique de matériau doux est l'alliage fer-nickel, dont la coercitivité varie entre $10^1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ et $10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, comme le montre la Figure I.14.

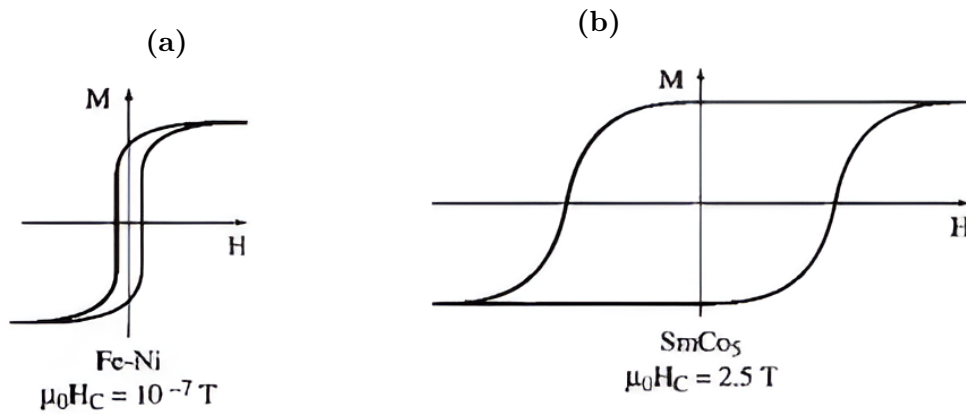


Figure I.14 – Cycle d'hystérésis d'un alliage doux Fe-Ni (a) et d'un composé dur SmCo₅ (b). [6].

D'autre part, les matériaux magnétiques durs se caractérisent par des boucles d'hystérésis larges et une haute coercitivité, ce qui signifie qu'ils nécessitent un champ coercitif élevé pour inverser leur aimantation. Cela les rend particulièrement efficaces dans des applications où une forte résistance à la démagnétisation est requise. Les matériaux magnétiques durs sont couramment employés dans la conception d'aimants permanents, qui trouvent des applications dans les moteurs électriques, les générateurs, les haut-parleurs et les disques durs. La capacité de maintenir une aimantation stable en fait un choix privilégié pour les dispositifs où la démagnétisation serait problématique. Pour un matériau dur, une forte anisotropie uniaxiale est nécessaire, ce qui contribue à sa résistance à l'inversion de l'aimantation. Un exemple typique de matériau dur est l'aimant SmCo₅, dont la coercitivité varie entre $10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ et $2 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$.

3 Morphologie des systèmes nanométriques

Les nanomatériaux se répartissent en quatre types distincts selon leur degré de confinement spatial, comme le montre la Figure I.15. Les nanomatériaux zéro-dimensionnels, dont toutes les dimensions sont à l'échelle nanométrique, en sont un exemple typique, représenté par les nanoparticules. Les nanomatériaux unidimensionnels, quant à eux, possèdent une seule dimension à l'échelle nanométrique, comme c'est le cas pour les nanobâtonnets et les nanofils. Les nanomatériaux bidimensionnels sont caractérisés par deux dimensions à l'échelle nanométrique. Parmi ces nanomatériaux, on trouve les nanofeuilles, les nanoplaques et les nanorevêtements. Enfin, les nanomatériaux tridimensionnels présentent des dimensions supérieures à 100 nm dans

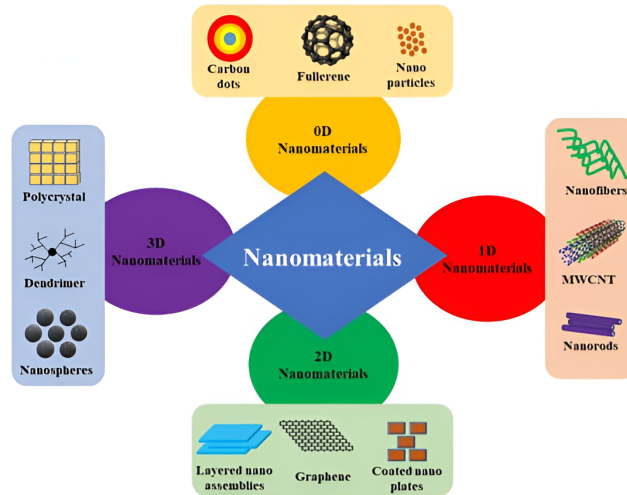


Figure I.15 – Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité confinée [7].

les trois directions, et les électrons ne sont confinés dans aucune direction. Les nanofleurs, les nanocubes, les nanocages et les faisceaux de nanofils, ainsi que d'autres auto-assemblages de nanomatériaux de dimensions inférieures, en sont des exemples typiques [8].

3.1 Nanomatériaux à zéro dimension (0D)

Les nanomatériaux à zéro dimension (0D) sont des matériaux dont toutes les dimensions se situent à l'échelle nanométrique. Ces dernières décennies ont été marquées par des progrès significatifs dans ce domaine. Les propriétés structurales de ces matériaux, telles qu'un rapport surface/volume élevé et une taille extrêmement réduite, permettent d'obtenir des sites actifs enrichis par unité de masse [7]. Des exemples de nanomatériaux 0D incluent les points quantiques de carbone (CQD), les points quantiques de graphène (GQD), les points quantiques inorganiques (IQD), ainsi que les points polymères (Pdot) et les nanoparticules de métaux nobles. La réduction des dimensions confère à ces matériaux des caractéristiques innovantes par rapport à leurs homologues en vrac. En règle générale, les nanomatériaux 0D se présentent sous des formes sphériques ou quasi-sphériques, avec un diamètre inférieur à 100 nm [77].

3.2 Nanomatériaux unidimensionnels (1D)

Les nanomatériaux unidimensionnels (1D) se caractérisent par un rapport élevé entre la longueur et le diamètre, ce qui leur permet de modifier efficacement leurs propriétés électriques, mécaniques, chimiques et magnétiques [7]. Ces matériaux se distinguent également par leur grande cristallinité, leur uniformité remarquable et leur facilité de dispersion, surpassant ainsi les performances de leurs équivalents en vrac. En outre, les nanomatériaux 1D possèdent une surface spécifique élevée et présentent une flexibilité face aux modifications de volume.

Par exemple, les nanotubes de carbone à paroi unique, illustrés à la Figure I.16, sont constitués d'atomes hybridés sp^2 et présentent des nanostructures poreuses particulièrement intéressantes pour diverses applications. Ces nanotubes présentent une aire superficielle étendue et une densité réduite, les rendant particulièrement appropriés pour le stockage de l'hydrogène [78]. En raison de ces propriétés, les chercheurs se sont intensément concentrés sur les nanomatériaux unidimensionnels à base de carbone, tels que les nanotubes, les nanobâtonnets et les nanofils.

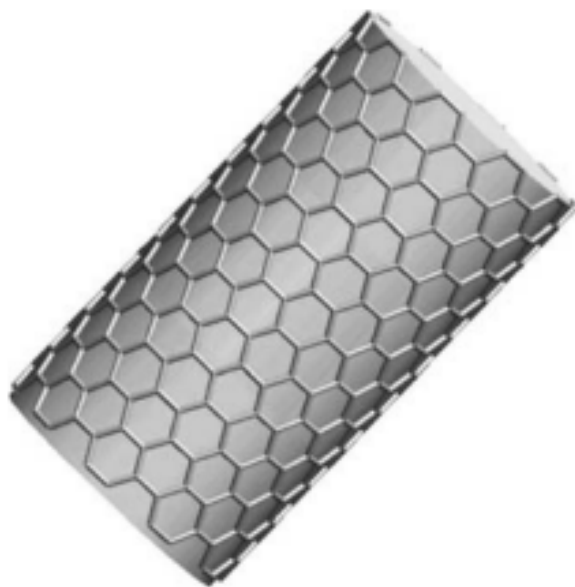


Figure I.16 – Nanotube de carbone de type fauteuil. [8].

Des études ont montré que les nanotubes fabriqués à partir de matériaux inorganiques sont prometteurs pour le stockage réversible de l'hydrogène. Contrairement aux nanotubes de carbone purs, qui présentent une faible capacité de sorption d'hydrogène, ces matériaux inorganiques peuvent considérablement améliorer cette capacité [79]. Dans le cas des nanotubes, l'hydrogène peut être stocké non seulement dans les cavités internes et externes des tubes, mais aussi dans les espaces interstitiels entre les nanotubes [80]. Pour augmenter la capacité de stockage d'hydrogène des nanotubes de carbone, il est possible de modifier leur structure afin d'accroître leur activité. Cette modification entraîne une élévation de la porosité ainsi qu'un accroissement de l'aire de surface des nanotubes. Grâce à l'optimisation de ces caractéristiques, les nanotubes de carbone s'imposent comme des candidats prometteurs pour les dispositifs de stockage de l'hydrogène.

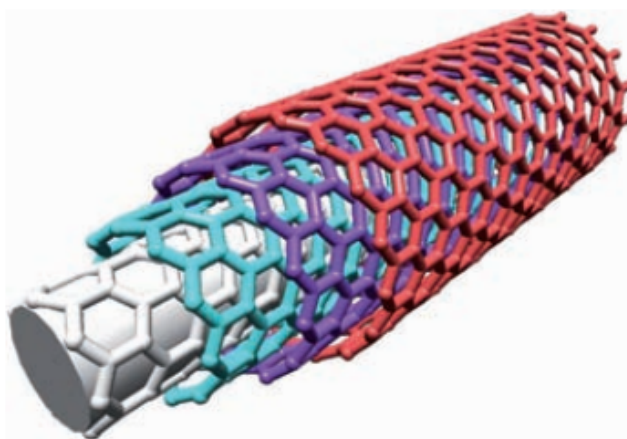


Figure I.17 – Nanotube de carbone multiparois de type zigzag [8].

Les revêtements des nanotubes se composent d'une série de couches enroulées, formant ainsi une structure concentrique où chaque couche enveloppe la précédente, créant une configuration cœur-coquille, Comme représenté dans la Figure I.17. Cette architecture peut être parfaitement

observée par microscopie électronique, qui met en évidence les différentes couches enroulées de manière régulière. Ce type de revêtement améliore les propriétés magnétiques des nanotubes. Les revêtements peuvent être classés en deux catégories : magnétiques ou non-magnétiques [81]. Dans le cas d'un revêtement non-magnétique, la valeur de l'aimantation de saturation des petites nanoparticules sera nécessairement réduite. En revanche, un revêtement magnétique peut entraîner une interaction à l'interface cœur-coquille, modifiant l'anisotropie et affectant la boucle d'hystérésis. Ce processus est communément identifié comme "polarisation d'échange", résulte principalement du couplage d'interface entre deux types de couches différentes, telles que les couches ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques [82].

3.3 Nanomatériaux bidimensionnels (2D)

Les nanomatériaux bidimensionnels (2D) se distinguent par leurs structures planaires, constituées de couches atomiques maintenues ensemble par des interactions interatomiques de faible intensité. Leur robustesse mécanique et leur flexibilité exceptionnelle résultent des liaisons covalentes solides présentes dans le plan ainsi que de leur faible épaisseur atomique [7]. Grâce à leur malléabilité, ces matériaux en couches peuvent être transformés en nanosheets et nanoplates. Les nanomatériaux 2D ultraminces, possédant des dimensions transversales de quelques centaines de nanomètres et une épaisseur d'environ 5 nm, offrent des caractéristiques exceptionnelles [83]. Leur grande surface spécifique, associée à des propriétés chimiques et physiques anisotropes, les rend particulièrement adaptés à une multitude d'applications et favorise le développement de technologies émergentes en électronique, l'optoélectronique, du stockage et de la conversion d'énergie, ainsi que des capteurs [83]. Parmi les exemples représentatifs des nanomatériaux bidimensionnels (2D), on trouve les nanofilms, les nanocouches et les nanorevêtements.

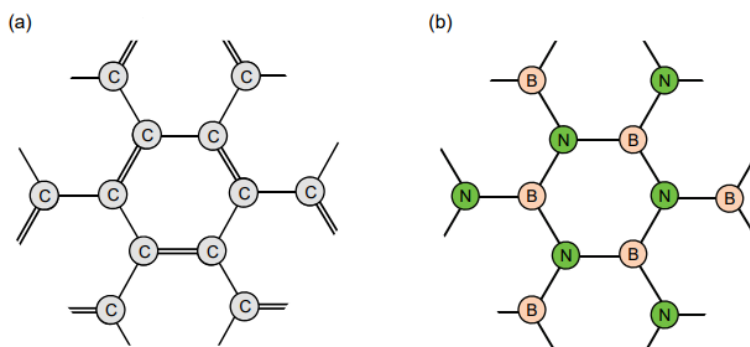


Figure I.18 – Éléments de structure du graphène (a) et du nitrure de bore (BN) (b) [8].

Un exemple emblématique de matériau bidimensionnel est le graphène [76]. Une seule couche d'atomes de carbone organisée en un réseau hexagonal ordonné. Depuis sa découverte, Le graphène est devenu un sujet majeur d'étude en raison de ses propriétés extraordinaires. Il présente une conductivité électrique et thermique exceptionnellement élevée, une grande résistance mécanique, et une flexibilité remarquable. Ces caractéristiques découlent de la structure unique du graphène, où chaque atome de carbone forme des liaisons covalentes fortes avec trois atomes de carbone voisins, laissant un quatrième électron se délocaliser librement à travers la couche, comme indiqué dans la Figure I.18(a). Le graphène est souvent considéré comme un composé aromatique bidimensionnel en raison de ses liaisons covalentes qui forment une structure plane

infinie, similaire à celle du benzène, mais étendue sur deux dimensions. Cette configuration confère au graphène une stabilité chimique et des propriétés électroniques uniques, permettant le transport balistique des électrons sur de longues distances sans dispersion, ce qui est rare dans d'autres matériaux.

Le nitrure de bore (BN) présente une structure isostructurale avec le graphite, mais avec une différence notable : dans le BN, seules des liaisons simples sont observées, comme illustré dans la Figure I.18(b). Cette caractéristique confère au BN des propriétés isolantes, en raison de l'absence d'électrons libres, rendant ces deux matériaux complémentaires dans leurs applications respectives. Par exemple, le BN est fréquemment utilisé dans des applications nécessitant un matériau isolant thermique ou électrique, tandis que le graphène est préféré pour ses propriétés conductrices.

3.4 Nanomatériaux tridimensionnels (3D)

Un ensemble de nanostructures constitutives 0D, 1D ou 2D peut être agencé et organisé pour créer des nanomatériaux tridimensionnels (3D) dont les trois dimensions sont supérieures à 100 nm. Diverses morphologies complexes peuvent émerger selon les conditions de croissance. Les nanomatériaux 3D autoportants peuvent prendre la forme de cubes, de sphères, de mousses, de dendrites hiérarchiques, de nanobâtonnets entrelacés, etc. [7]. Parmi les exemples bien connus de nanomatériaux tridimensionnels, les fullerènes occupent une place prépondérante, en particulier les C60 et C70, comme le montre la Figure I.19. Le C60, souvent appelé « molécule de football », est composé de 60 atomes de carbone disposés en 12 pentagones et 20 hexagones, formant ainsi une structure sphérique. En revanche, le C70 a une forme légèrement allongée, comprenant 70 atomes de carbone, avec une structure similaire mais intégrant des arrangements distincts de pentagones et d'hexagones [8, 84].

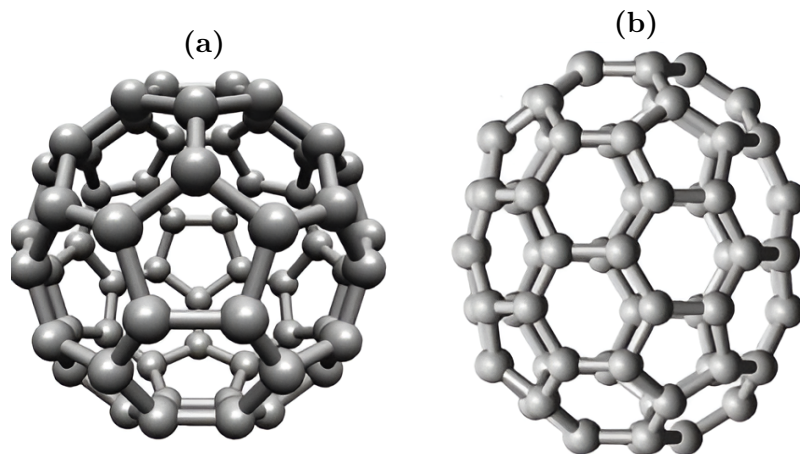


Figure I.19 – Représentation de deux types de fullerènes. (a) Structure du fullerène C60. (b) Structure du fullerène C70 [9].

Bien que les nanomatériaux tridimensionnels (3D) puissent avoir des dimensions dépassant l'échelle nanométrique, ils se distinguent des matériaux massifs de plusieurs façons, notamment en bénéficiant de l'effet de confinement quantique propre à leurs nanostructures individuelles. De plus, ils conservent les avantages liés à leurs dimensions spatiales supérieures, tels que l'effet de diffusion de la lumière, ce qui n'est pas applicable aux objets strictement nanométriques. Les

nanostructures tridimensionnelles à coques creuses, telles que les microsphères mésoporeuses, peuvent servir de supports à diverses nanopoudres ou nanomatériaux. Leur capacité à héberger de grandes quantités de médicaments les rend particulièrement adaptées aux applications thérapeutiques [85]. De nombreux nanomatériaux 3D présentent un potentiel d'application considérable grâce à leur morphologie unique. Par exemple, les structures mésoporeuses et les microsphères creuses dotées de nanostructures constitutives contrôlées sont prometteuses pour le stockage et la transformation efficace de l'énergie.

4 Transition de phase et phénomènes critiques

4.1 Transitions de phase et leurs classifications

Les caractéristiques macroscopiques d'un système physique peuvent être fortement influencées par les variations de température, de densité et de pression. Dans la vie courante, nous sommes familiers avec les différents états ou phases d'un corps pur, chaque phase étant caractérisée par des propriétés physiques uniformes, tels que les états gazeux, liquide et solide. À une pression donnée, la transition d'une phase à une autre s'effectue brusquement lorsqu'une température seuil bien définie est atteinte. Par exemple, l'eau bout à 100°C sous pression atmosphérique. En modifiant l'un ou l'autre de ces paramètres, le système peut subir une transformation de phase, passant de l'état solide à l'état liquide ou gazeux. Ce phénomène courant illustre une transition de phase, comme le montre la Figure I.20, un concept que l'on peut étendre à d'autres exemples, tels que la transition d'un métal de l'état conducteur à l'état supraconducteur, ou de l'hélium de l'état fluide à l'état superfluide.

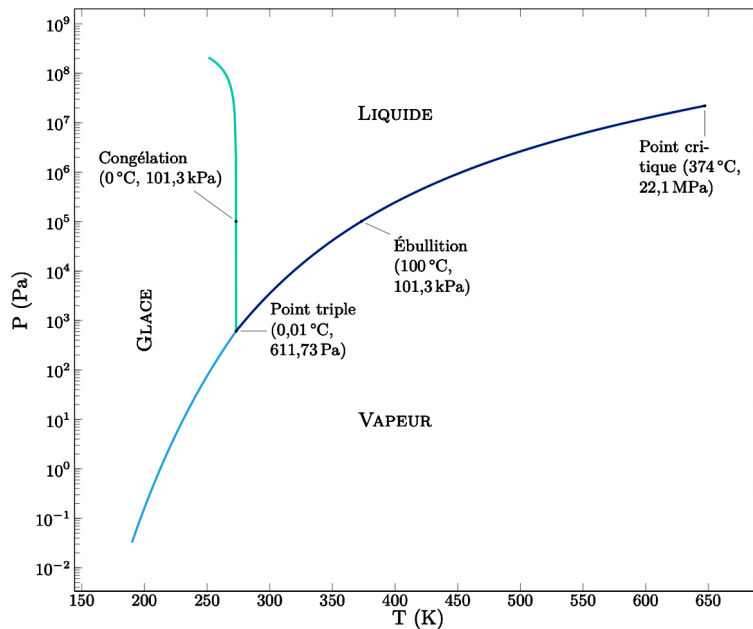


Figure I.20 – Diagramme de phase pression-température (P, T) de l'eau.

D'une manière générale, l'apparence macroscopique d'un corps est déterminée par deux facteurs principaux : les forces intermoléculaires et l'agitation thermique. Les forces intermoléculaires, qui peuvent être attractives ou répulsives, tendent à organiser les particules en structures particulières, tandis que l'agitation thermique, due à la température, tend à désorganiser les

particules. L'équilibre entre ces deux facteurs stabilise le corps dans un état statistique moyen, ou phase, d'énergie totale minimale. Les forces impliquées dans les transitions de phase peuvent être internes au corps, telles que les interactions entre les particules (forces de Van der Waals, liaisons covalentes, etc.), ou externes, comme les influences telles qu'un champ magnétique ou un champ électrique. Selon les circonstances, l'état d'énergie minimum peut correspondre à différentes situations : les particules disposent d'une grande liberté de mouvement les unes par rapport aux autres, comme dans un gaz, ou être fixées les unes aux autres, formant des structures rigides comme dans un solide.

Dans les matériaux magnétiques, la transition ferromagnétique est un phénomène par lequel un matériau ferromagnétique perd ses propriétés magnétiques et devient paramagnétique lorsqu'il est chauffé dès que la température excède une valeur critique, connue sous le nom de température de Curie (T_C). Cette transformation est due à l'incapacité de l'interaction d'échange qui aligne les spins des électrons à surmonter l'agitation thermique.

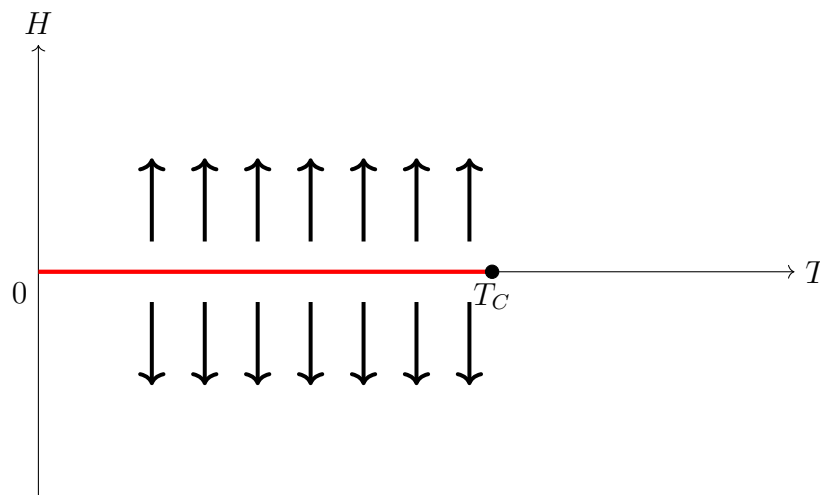


Figure I.21 – Diagramme de phase pour une transition ferromagnétique.

En dessous de T_C , les moments magnétiques des atomes dans le matériau s'alignent spontanément, ce qui crée une magnétisation nette. Cependant, lorsque la température dépasse cette valeur critique, l'énergie thermique provoque un désordre dans les moments magnétiques, entraînant une transition vers l'état paramagnétique, où le matériau n'affiche une aimantation que sous l'influence d'un champ magnétique externe. Comparé à celui d'un fluide, le diagramme de phase d'un matériau ferromagnétique présente une structure plus simple, comme illustré dans la Figure I.21. Dans le plan associant le champ magnétique H et la température T , on observe un segment de droite situé sur l'axe $H = 0$, avec un point d'arrêt correspondant à la température critique T_C . Dans le régime thermique au-delà de T_C , le matériau devient paramagnétique, présentant des moments magnétiques désordonnés et aucune magnétisation nette. À T_C , le matériau change d'état magnétique caractérisée par une divergence de la susceptibilité magnétique, tandis que la magnétisation disparaît de manière continue à mesure que la température se rapproche de T_C par en dessous. En revanche, lorsque la température est inférieure à T_C , le matériau redevient ferromagnétique, les moments magnétiques s'alignant spontanément et générant ainsi une magnétisation nette, même sans champ externe [86].

Le domaine des transitions de phase se distingue par sa richesse et sa complexité, alliant une grande diversité et des propriétés critiques et magnétiques communes. Cette variété a rapidement conduit à la nécessité de la classer. Il existe plusieurs types de transitions de

phase, notamment celles définies par les approches d'Ehrenfest et de Landau.

❖ *Classification d'Ehrenfest*

Paul Ehrenfest, physicien du début du XX^e siècle, a proposé une méthode pour classifier les transitions de phase basée sur la continuité des potentiels thermodynamiques μ et de ses dérivées par rapport à la température. Cette classification se concentre sur le comportement des dérivées de μ lorsqu'une substance passe d'une phase à une autre.

Ainsi, une transition est dite de premier ordre si la première dérivée de μ par rapport à T est discontinue. Cela implique la présence de chaleur latente, comme dans le cas de la fusion (solide à liquide), de l'ébullition (liquide à gaz) ou de la sublimation (solide à gaz). À l'inverse, les transitions de phase du second ordre se distinguent par la continuité des potentiels thermodynamiques ainsi que de leurs dérivées premières. En revanche, certaines dérivées secondes par rapport aux variables d'état deviennent nulles ou divergent asymptotiquement à l'approche du point critique. C'est le cas, par exemple, lors de la transition entre les phases ferromagnétique et paramagnétique.

Cette typologie présente l'avantage de souligner les analogies entre des phénomènes physiques variés tels que le magnétisme, la ferroélectricité, la supraconductivité ou encore la transition liquide-gaz au point critique. Toutefois, elle reste circonscrite à une approche purement thermodynamique de ces transitions. Si cette perspective soit indéniablement pertinente, elle demeure néanmoins insuffisante pour une compréhension complète des transitions de phase. Par exemple, cette classification a montré certaines limites pratiques. Les dérivées de μ peuvent diverger sans être discontinues. Dans le modèle d'Ising d'un ferromagnétisme bidimensionnel, la capacité calorifique spécifique diverge logarithmiquement aux abords de la température critique T_c , sans discontinuité proprement dite. Ehrenfest aurait classé cette transition comme de troisième ordre, ce qui ne permet pas une interprétation précise des phénomènes expérimentaux [87, 88].

❖ *Classification de Landau*

En 1937, Lev Landau a développé une théorie innovante pour classifier les transitions de phase, basée sur les concepts de changement de symétrie et de paramètre d'ordre. Selon Landau, certaines transitions de phase, dépourvues de chaleur latente, s'accompagnent typiquement d'un changement dans la symétrie du système. Toutefois, ce schéma ne s'applique pas à la transition critique entre liquide et gaz, qui constitue une exception à cette règle. Par exemple, dans un matériau magnétique, au-dessus de sa température de Curie, le matériau ne possède pas de moment magnétique permanent (état paramagnétique). Lorsque la température descend en dessous de ce seuil, le matériau développe une aimantation spontanée stable dans une direction donnée, caractéristique de l'état ferromagnétique. En deçà de la température critique, l'état d'ordre magnétique du matériau rompt la symétrie initiale, limitant l'invariance du système aux seules rotations autour de la direction privilégiée de l'aimantation.

Landau a proposé le concept de paramètre d'ordre afin de caractériser les variations de symétrie au cours des transitions de phase [88]. C'est une grandeur physique qui prend la valeur zéro dans la phase présentant la plus grande symétrie (ou le plus grand désordre) et une valeur non nulle dans la phase où la symétrie est réduite (ou l'ordre est plus marqué).

Grâce aux concepts précédents, Landau distingue deux catégories de transitions de phase :

- **Transitions sans paramètre d'ordre :** Dans ce cas, les groupes de symétrie des deux phases ne présentent pas une relation d'inclusion mutuelle. Ces transitions sont toujours de premier ordre et impliquent la présence de chaleur latente.
- **Transitions avec paramètre d'ordre :** Ici, le groupe de symétrie associé à la phase présentant une symétrie réduite est contenu en tant que sous-ensemble dans celui correspondant à la phase plus symétrique. Si le paramètre d'ordre présente une discontinuité lors de la transition, alors celle-ci est qualifiée de transition de premier ordre. Si le paramètre d'ordre change continuellement, la transition est de second ordre et ne présente pas de chaleur latente. [88].

4.2 Phénomènes Critiques

4.2.1 Comportement Critique

Les phénomènes critiques sont des manifestations anormales qui apparaissent autour d'un point critique où deux ou plusieurs phases d'un matériau deviennent indistinguables. Ces phénomènes sont observés dans divers systèmes physiques, notamment les matériaux magnétiques et les changements de phase liquide-vapeur.

Dans les matériaux magnétiques, lorsque la température est abaissée vers la température critique T_c , la magnétisation du matériau reste nulle jusqu'à ce que la température atteigne ce point critique. Juste au-dessus de T_c , l'application d'un champ magnétique externe de faible intensité h provoque une augmentation rapide de la magnétisation. La susceptibilité magnétique, qui mesure la réponse du matériau au champ externe, devient très grande près de T_c , indiquant une forte sensibilité à des perturbations externes minimales. Exactement à la température critique, la relation entre la magnétisation et le champ externe change, la magnétisation augmente suivant une relation de type puissance, définie par un exposant caractéristique $m \propto h^{(1/\delta)}$ (avec $1/\delta \neq 1$). Cela conduit à une divergence de la susceptibilité magnétique $\chi \propto h^{(1/\delta-1)}$ à mesure que le champ externe devient négligeable, comme représenté par la Figure I.22.

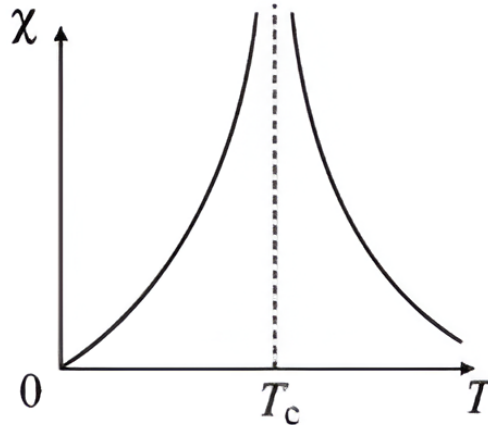


Figure I.22 – La susceptibilité magnétique diverge au point critique.

Les phénomènes critiques se caractérisent également par d'importantes fluctuations dans l'alignement des spins, qui deviennent significatives à la fois sur les plans spatial et temporel. Ces fluctuations reflètent la nature instable du système à proximité du point critique [28].

Des phénomènes similaires se produisent près du point critique des transitions liquide-vapeur. Lorsque la température et la pression sont augmentées le long de la courbe de coexis-

tence, la différence de densité entre le liquide et la vapeur diminue jusqu'à ce qu'ils deviennent indistinguables au point critique. À des températures juste en dessous de ce point, de grandes régions de basse densité apparaissent dans le liquide et de grandes régions de haute densité apparaissent dans la vapeur, entraînant des fluctuations de densité importantes. Ces fluctuations peuvent être visibles sous forme de régions nuageuses dans le fluide, un effet typique observé à proximité du point critique. Les singularités dans les propriétés physiques, telles que la variance de densité par unité de volume, sont des signatures distinctives des phénomènes critiques. Ces singularités traduisent la présence de fluctuations de grande échelle qui deviennent infinies à la température critique, illustrant la transition entre phases indistinguables dans le système.

4.2.2 Exposants critiques et universalité

Le degré de singularité ou de divergence des quantités physiques à proximité de la température critique se décrit à l'aide d'exposants dits critiques ($\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta, \eta, \nu, \dots$). Les expériences démontrent que ces quantités physiques exhibent généralement des singularités en loi de puissance en fonction de la différence entre les paramètres de contrôle, tels que la température, et leurs valeurs critiques. Notons cette différence par t et considérons-la comme une quantité sans dimension. Par exemple, $t = \frac{T-T_c}{T_c}$, où T_c désigne la température critique [28, 88].

Les exposants critiques pour les matériaux magnétiques simples sont définis dans le tableau I.1. Ces exposants, notés $\gamma, \alpha, \beta, \eta, \nu$, etc., occupent une place essentielle dans l'étude et l'interprétation des transitions de phase. Par exemple, l'exposant γ décrit la divergence de la susceptibilité à proximité du point critique, tandis que α caractérise la singularité de la capacité thermique. De plus, l'exposant β quantifie la façon dont l'aimantation tend vers zéro à mesure que la température approche T_c .

Exposant	Définition	Signification
α	$C_v(T) \sim T - T_c ^{-\alpha}$	Chaleur spécifique
β	$M(T) \sim T - T_c ^\beta$	Aimantation
γ	$\chi(T) \sim T - T_c ^{-\gamma}$	Susceptibilité
δ	$M(T_c, B) \sim B^{1/\delta}$	Aimantation vs champ magnétique à T_c
ν	$\xi \sim T - T_c ^{-\nu}$	Longueur de corrélation
η	$g(R) \sim R^{-(d-2+\eta)}$	Fonction de corrélation (d dimensionnalité)

Tableau I.1 – Exposants critiques et leurs définitions [28].

Il est essentiel de souligner que les exposants critiques dans les conditions de températures élevées ($t > 0$) et de basse température ($t < 0$) prennent généralement les mêmes valeurs. Cette symétrie apparente n'est cependant pas triviale et nécessite une validation expérimentale dans chaque cas spécifique. Cette observation illustre la cohérence des comportements critiques sous différentes conditions thermodynamiques, ce qui en fait un phénomène central dans l'étude des transitions de phase.

Les exposants critiques ne sont pas indépendants les uns des autres. Des lois d'échelle établissent des relations simples entre eux, permettant de calculer la valeur d'un exposant à

partir des autres. Ces relations sont données par [89] :

$$\alpha = 2 - vd \quad (1.49)$$

$$\beta = 1/2v(d - 2 + \eta) \quad (1.50)$$

$$\gamma = v(2 - \eta) \quad (1.51)$$

$$\delta = d + 2 - \eta/d - 2 + \eta \quad (1.52)$$

L'universalité est un concept clé dans la théorie des phénomènes critiques, signifiant que les exposants critiques sont les mêmes pour de larges classes de systèmes physiques, indépendamment des détails microscopiques spécifiques de chaque système. Autrement dit, des matériaux différents ayant des interactions microscopiques variées peuvent partager les mêmes valeurs d'exposants critiques lorsqu'ils relèvent d'une même catégorie d'universalité.

Cette universalité implique que les systèmes présentant la même dimensionnalité spatiale, le même type de symétrie du paramètre d'ordre, et subissant le même type de transition de phase auront des exposants critiques identiques. Par exemple, tous les systèmes tridimensionnels qui passent d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique lors d'une transition de phase partagent les mêmes exposants critiques, comme illustré dans le tableau 1.2.

Modèles	α	β	γ	δ	ν	η
2D Ising	0	1/8	7/4	15	1	1/4
3D Ising	0.1	0.33	5/4	4.8	0.63	0.04
3D Heisenberg	-0.12	0.36	1.39	4.8	0.71	0.04
3D XY	0.01	0.34	1.3	4.8	0.66	0.04

Tableau 1.2 – Exposants critiques pour différents modèles [29].

De plus, les transitions de phase dans des systèmes avec une symétrie scalaire, comme les liquides, diffèrent de celles avec une symétrie vectorielle, comme les systèmes magnétiques. Cette propriété simplifie l'étude des transitions de phase en permettant de généraliser les résultats obtenus pour un système particulier à d'autres systèmes de la même classe d'universalité. Cela réduit le nombre de variables nécessaires pour décrire le comportement critique des systèmes, rendant possible l'utilisation de modèles théoriques plus simples et plus généraux pour comprendre des phénomènes complexes.

4.3 Températures de transition

Les températures de transition magnétique représentent des seuils critiques où les propriétés magnétiques des matériaux subissent des transformations profondes. Elles sont essentielles pour comprendre et manipuler le comportement des matériaux dans divers secteurs, couvrant la physique des matériaux ainsi que la conception et l'ingénierie des dispositifs magnétiques. Ces transitions magnétiques, telles que la température de Curie et la température de Néel, marquent des points clés où un matériau passe d'un état magnétique ordonné à un état désordonné.

❖ Température de Curie

La température de Curie, notée T_C , correspond au seuil critique à partir duquel un matériau ferromagnétique cesse de présenter une aimantation spontanée et adopte un comportement pa-

ramagnétique. Ce phénomène marque une transition de phase magnétique essentielle, résultant de la désorganisation des moments magnétiques au niveau atomique.

Dans un matériau ferromagnétique, lorsque la température est inférieure à celle de Curie, les moments magnétiques des atomes s'orientent de façon parallèle, créant une aimantation nette. Cette orientation parallèle résulte de l'interaction d'échange entre les spins électroniques, qui favorise un état d'énergie plus basse lorsque les spins voisins sont alignés. Ce phénomène confère au matériau la capacité de maintenir une aimantation résiduelle, même sans l'application d'un champ magnétique externe. Cependant, lorsque la température s'élève progressivement, l'agitation thermique des atomes devient plus intense. À la température de Curie, cette agitation est suffisante pour surmonter l'interaction d'échange, entraînant un désalignement progressif des moments magnétiques.

Lorsque la température excède cette limite, toute forme d'ordre magnétique est perdue, et le matériau passe de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, où les moments magnétiques perdent leur alignement et se réorientent de façon aléatoire sous l'influence des fluctuations thermiques. La transition à la température de Curie est une transition continue de phase, marquée par une variation continue des propriétés thermodynamiques du matériau. Un pic caractéristique dans la capacité calorifique se manifeste à ce point, reflétant l'énergie nécessaire pour désorganiser les moments dipolaires magnétiques lors de la transition.

En dessous de T_C , l'aimantation spontanée $M_s(T)$ décroît progressivement à mesure que la température se rapproche de T_C , pour finalement chuter brusquement à zéro lorsque T_C est atteinte. Cette aimantation est également réversible, c'est-à-dire qu'elle peut être restaurée en refroidissant le matériau en dessous de T_C [67].

Les températures de Curie varient selon les matériaux. Par exemple, le fer a une température de Curie de 1044 K, le cobalt de 1388 K, et le nickel de 628 K [90]. Ces températures élevées expliquent pourquoi ces métaux conservent leurs propriétés magnétiques dans des conditions ambiantes. Le cobalt, avec sa température de Curie la plus élevée parmi les métaux courants, est souvent utilisé dans des applications où une stabilité magnétique à haute température est requise, comme dans les aimants permanents et certains dispositifs électroniques.

❖ Température de Néel

La température de Néel, notée T_N , représente le seuil en dessous duquel un matériau antiferromagnétique adopte un ordre magnétique structuré. Dans ce type de matériau, les moments magnétiques portés par les atomes ou ions adjacents s'orientent de manière antiparallèle, c'est-à-dire qu'ils s'alignent en directions opposées. Cette disposition annule le moment magnétique global du matériau, le rendant non magnétique à l'échelle macroscopique, contrairement aux matériaux ferromagnétiques qui conservent une aimantation nette.

Lorsque la température d'un matériau antiferromagnétique devient supérieure à sa température de Néel, l'agitation thermique devient suffisamment intense pour désorganiser les moments magnétiques, les rendant alors désordonnés, à l'instar d'un matériau paramagnétique. En revanche, lorsque la température descend en dessous de T_N , l'énergie thermique diminue, permettant à l'interaction d'échange entre les spins des atomes de devenir dominante. Cela entraîne l'alignement des moments magnétiques en paires opposées, établissant ainsi l'ordre antiferromagnétique.

La transition à la température de Néel est une transition de phase de second ordre, semblable à celle observée à la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques. Toutefois, cette transition à T_N se distingue par un changement plus subtil des propriétés thermodynamiques

du matériau. À ce stade, la capacité calorifique du matériau présente une anomalie, signalant la formation de l'ordre antiferromagnétique. Les températures de Néel varient considérablement selon les matériaux. Par exemple, le manganèse (MnO) possède une température de Néel d'environ 116 K, tandis que le nickel (II) oxyde (NiO) affiche une température de Néel d'environ 525 K [91]. Certains matériaux complexes, comme les oxydes de terres rares, présentent des températures de Néel encore plus élevées.

❖ Température de compensation

La température de compensation, notée T_{comp} , constitue une propriété clé des matériaux ferrimagnétiques. Elle représente une température spécifique en dessous de laquelle l'aimantation nette d'un matériau ferrimagnétique devient nulle, même si les moments magnétiques individuels des sous-réseaux demeurent non nuls. Ce phénomène est dû à la nature particulière de l'interaction d'échange entre les sous-réseaux magnétiques inégaux, généralement notés A et B, qui composent le matériau.

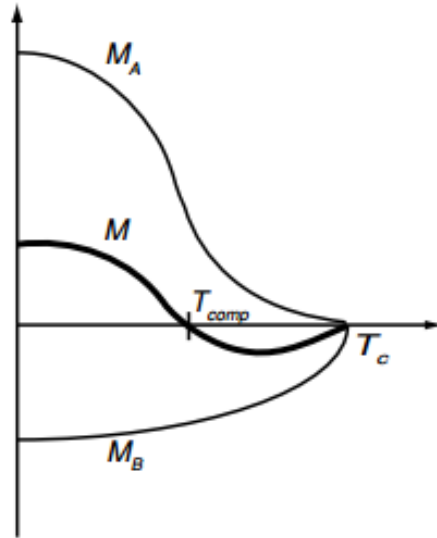


Figure I.23 – Variation thermique d'aimantation totale.

Dans les matériaux ferrimagnétiques, les moments magnétiques des sous-réseaux A et B sont alignés de manière antiparallèle, c'est-à-dire dans des directions opposées. Cependant, ces sous-réseaux possèdent des magnitudes différentes, ce qui entraîne une aimantation nette du matériau. À mesure que la température varie, les moments magnétiques des sous-réseaux évoluent différemment en raison de leurs propriétés distinctes. À ce point spécifique, les moments magnétiques des sous-réseaux présentent des magnitudes égales tout en étant orientés dans des directions opposées. Ce phénomène entraîne une annulation parfaite de l'aimantation totale du matériau, comme illustré dans la Figure I.23. Ce point de compensation peut être déterminé par l'observation du croisement des intensités des aimantations des sous-réseaux A et B. Mathématiquement, à T_{comp} , les conditions suivantes doivent être respectées :

$$|m_A(T_{\text{comp}})| = |m_B(T_{\text{comp}})| \quad (1.53)$$

$$\text{sign}(m_A(T_{\text{comp}})) = -\text{sign}(m_B(T_{\text{comp}})) \quad (1.54)$$

Cela signifie qu'à cette température, les magnitudes des moments magnétiques des deux sous-réseaux sont égales, mais leurs directions opposées s'annulent, supprimant ainsi toute aimantation nette.

L'une des technologies qui bénéficient directement de la maîtrise de cette température est l'enregistrement magnéto-optique. Cette méthode de stockage utilise les propriétés magnétiques des matériaux pour stocker des informations, et la température de compensation y joue un rôle central. En effet, les matériaux employés pour cette technologie sont souvent des alliages amorphes composés d'éléments de terres rares (RE) et de métaux de transition (TM), reconnus pour leur comportement ferrimagnétique bien adapté à ce type d'applications. Dans ces matériaux, les sous-réseaux de RE et de TM possèdent des moments magnétiques qui sont alignés de manière antiparallèle, c'est-à-dire en sens opposé, comme illustré à la Figure I.24.

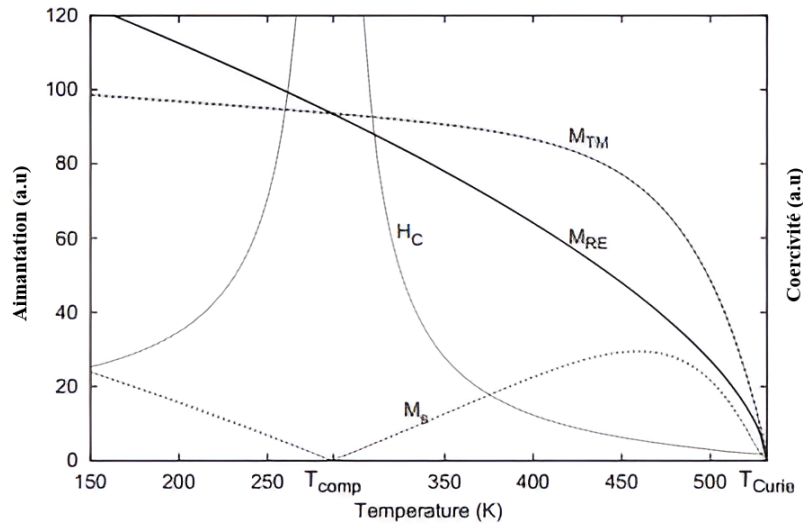


Figure I.24 – Comportement général de l'aimantation absolue des sous-réseaux de métaux de transition M_{TM} et de terres rares M_{RE} et , l'aimantation nette M_s et de la coercivité H_c , en fonction de la température [10].

À la température de compensation T_{comp} , les contributions magnétiques des sous-réseaux s'opposent de manière égale, entraînant une annulation de l'aimantation nette du matériau. Cette annulation est particulièrement importante car elle coïncide avec un pic de coercivité, la force requise pour modifier l'aimantation du matériau. Cela favorise la création de petits domaines magnétiques stables, rendant ainsi le matériau extrêmement résistant aux changements d'aimantation provoqués par des champs magnétiques externes [10].

4.4 Classification de Néel

La classification de Néel, appliquée aux profils d'aimantation des matériaux ferrimagnétiques, permet de catégoriser les différentes réponses de l'aimantation. Ces catégories comprennent les types Q, P, N, L et M. De plus, Strečka a identifié d'autres types d'aimantation [11], tels que les types R, S et W. Ces profils sont cruciaux pour comprendre le comportement des ferrimagnétiques sous diverses conditions thermiques et se déclinent en plusieurs types distincts, chacun caractérisé par une courbe spécifique, comme l'illustre la Figure I.25.

- **Profil Q** : Cette courbe montre une baisse progressive de l'aimantation à mesure que la température s'élève. La chute de l'aimantation est particulièrement abrupte à proximité

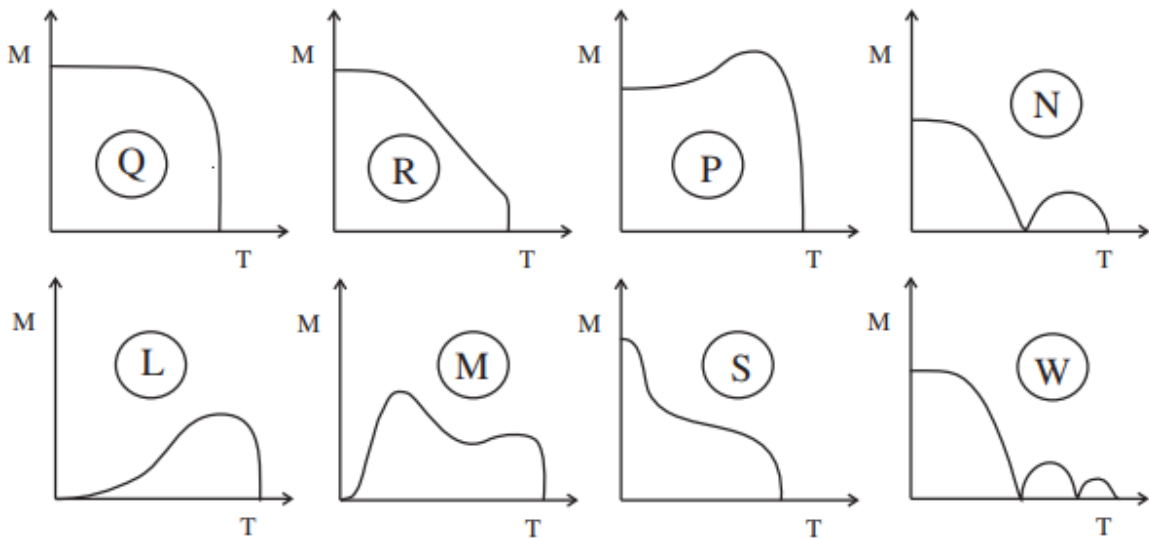


Figure I.25 – Illustration des différentes dépendances entre la magnétisation ferrimagnétique et la température [11].

de la température critique, où le matériau perd rapidement son aimantation.

- **Profil R** : Semblable au profil Q, la courbe R présente également une diminution monotone de l'aimantation. Cependant, la décroissance commence plus tôt, à des températures intermédiaires, et devient plus rapide avant de chuter brusquement à zéro à la température critique.
- **Profil P** : Ce profil se distingue par la présence d'un maximum d'aimantation à une température intermédiaire. En augmentant la température, cette dernière atteint un sommet avant de diminuer progressivement à l'approche de la température critique.
- **Profil N** : Ce profil se distingue par l'annulation de l'aimantation résultante, due à la compensation totale des aimantations des sous-réseaux. Au-delà de ce point, l'aimantation peut reprendre ou continuer à décroître, selon le matériau.
- **Profil L** : Cette courbe est analogue au profil P, mais avec une différence notable : l'aimantation commence à zéro. À partir de ce point, elle augmente pour atteindre un maximum, avant de décroître progressivement à mesure que la température continue d'augmenter, suivant ainsi un schéma similaire à celui de la courbe de type P.
- **Profil M** : Ce profil présente une courbe plus complexe, avec deux maxima distincts avant d'atteindre la température critique. L'aimantation commence également à zéro, puis monte à un premier maximum, diminue légèrement, et atteint un second maximum avant de décroître à nouveau.
- **Profil S** : La courbe en forme de S présente une diminution en deux étapes. Initialement, l'aimantation diminue fortement, presque jusqu'à zéro, à des températures intermédiaires. Ensuite, une seconde diminution abrupte survient près de la température critique, complétant ainsi la forme en "S".
- **Profil W** : Ce type de courbe est particulièrement intéressant car il exhibe deux points de compensation distincts. À chaque point de compensation, l'aimantation résultante devient nulle en raison de l'annulation des moments magnétiques des sous-réseaux, rendant cette courbe unique parmi les autres profils.

CHAPITRE II

MODÈLES DE SPIN ET SIMULATION NUMÉRIQUE

Résoudre totalement et rigoureusement un problème physique impliquant une multitude de degrés de liberté est une tâche extrêmement complexe, voire irréalisable. Les systèmes physiques étudiés sont souvent influencés par une multitude de facteurs extérieurs, rendant toute description analytique complète presque impossible. Lorsque ces systèmes se trouvent à l'équilibre thermodynamique, la physique statistique devient un outil essentiel, permettant d'analyser des systèmes complexes composés de nombreuses entités microscopiques en interaction. Au cœur de la physique statistique se trouve la fonction de partition. Cette fonction joue un rôle crucial en permettant de relier les propriétés microscopiques des particules aux observables physiques macroscopiques, comme l'énergie libre, l'entropie ou la chaleur spécifique. Cependant, le calcul de la fonction de partition implique une sommation sur tous les états microscopiques possibles du système, une tâche qui devient rapidement incommensurablement complexe, surtout dans les systèmes comportant de nombreuses variables indépendantes. Cette difficulté est particulièrement prononcée dans l'étude des systèmes de spins, où les interactions entre les innombrables moments magnétiques de chaque particule engendrent une complexité considérable. Pour simplifier l'analyse de ces systèmes, plusieurs modèles de spins ont été développés, tels que le modèle d'Ising, le modèle de Heisenberg, le modèle de Blume-Capel, le modèle de Potts, le modèle d'Ashkin-Teller ainsi que le modèle de Blume-Emery-Griffith ou encore le modèle de Baxter-Wu. Ces modèles sont essentiels pour comprendre les interactions magnétiques, mais même ces simplifications peuvent conduire à des équations difficiles, voire impossibles à résoudre analytiquement, en particulier lorsque les fluctuations thermiques et les interactions à longue portée sont prises en compte. Pour surmonter ces difficultés, plusieurs méthodes d'approximation ont été développées. L'une des premières est la méthode du champ moyen introduite par P. Weiss, qui simplifie les interactions entre spins en les remplaçant par un champ effectif moyen. Bien que cette approche soit utile, elle néglige souvent les fluctuations cruciales dans les systèmes réels. Pour aller au-delà, des méthodes plus sophistiquées comme la technique du groupe de renormalisation, développée par K.G. Wilson en 1971, ont été introduites. Elles permettent une analyse plus fine des comportements critiques lors des transitions de phase. Néanmoins, même ces méthodes peuvent se révéler insuffisantes pour capturer toute la complexité des systèmes de spins, en particulier lorsque des corrélations non linéaires et des effets à longue portée doivent

être pris en compte. C'est ici qu'intervient la nécessité des simulations numériques, qui se sont révélées essentielles pour étudier ces systèmes complexes. Parmi les différentes techniques disponibles, la méthode Monte-Carlo est l'une des plus populaires et puissantes. Elle repose sur des principes probabilistes pour explorer efficacement l'espace des configurations du système. En produisant une multitude d'états générés aléatoirement, cette méthode permet d'estimer les propriétés thermodynamiques du système sans qu'il soit nécessaire de calculer explicitement la fonction de partition. Elle repose sur l'échantillonnage des états du système en fonction de leur énergie, en appliquant des critères d'acceptation fondés sur leur probabilité. Ce processus permet d'obtenir des moyennes statistiques sur les observables, tout en tenant compte des fluctuations thermiques. L'un de ses atouts majeurs réside dans sa capacité à modéliser des systèmes étendus et à effectuer des simulations dans des régimes où les méthodes analytiques échouent. Cependant, Il est essentiel de comprendre que la méthode Monte-Carlo nécessite des algorithmes adaptés et un temps de calcul significatif pour obtenir des résultats précis.

Ce chapitre se propose d'explorer en profondeur les modèles de spin, tant classiques que quantiques, tout en soulignant l'importance cruciale des simulations numériques et leurs principes, dans l'étude des propriétés des systèmes magnétiques et d'autres matériaux complexes. Nous présenterons également les grandes lignes de plusieurs algorithmes essentiels, tels que ceux de Metropolis, Wolff, Swendsen-Wang, et Niedermayer, qui servent à produire par voie numérique différentes configurations du modèle d'Ising. Enfin, nous aborderons quelques méthodes analytiques de résolution de ce modèle, afin d'offrir une vision plus complète de son étude.

1 Modèles de systèmes de spin

1.1 Modèle d'Ising

En physique statistique, le modèle d'Ising représente un concept essentiel, surtout destiné à la compréhension des changements de phase, notamment dans les systèmes ferromagnétiques. Proposé par W. Lenz en 1920, ce modèle simple visait à décrire le ferromagnétisme. En 1925, Ernst Ising résolut le modèle dans le cas unidimensionnel [12], mais c'est Lars Onsager qui, en 1944, apporta une contribution majeure en trouvant une solution exacte pour le modèle en deux dimensions sans champ magnétique externe [92]. Cette solution révéla des exposants critiques qui différaient de ceux prédits par la théorie de Landau, jusqu'alors considérée comme correcte. Plus tard, en 1989, Alexander Zamolodchikov parvint à une solution exacte concernant le modèle bidimensionnel soumis à un champ magnétique externe non nul [93]. Cependant, malgré de nombreux efforts, ce modèle en trois dimensions, même sans champ magnétique, reste non résolu.

Le terme énergétique caractérisant le système, appelé Hamiltonien, est définie par une somme qui inclut les interactions entre les spins voisins ainsi que l'effet d'un champ magnétique externe :

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (2.1)$$

où S_i représente le spin au site i , J_{ij} est l'énergie d'interaction entre les spins des sites voisins i et j , et h est un champ magnétique externe. La notation $\langle ij \rangle$ désigne la somme portée sur toutes les paires de spins adjacents.

Physiquement, lorsque le paramètre d'interaction $J > 0$, le modèle représente un système ferromagnétique où les spins voisins tendent à s'aligner parallèlement entre eux et avec le champ

magnétique. Inversement, lorsque $J < 0$, le modèle décrit un système antiferromagnétique, dans lequel les spins voisins s'alignent de manière antiparallèle. Malgré ces différences dans l'alignement des spins, les propriétés thermodynamiques des systèmes antiferromagnétiques sont équivalentes à celles des systèmes ferromagnétiques correspondants [11].

1.2 Modèle de Potts

Ce modèle est une extension généralisée du modèle d'Ising, largement utilisé en physique statistique pour analyser les transitions de phase dans des systèmes avec plusieurs états de spin possibles. Introduit par Renfrey B. Potts en 1952 [94], ce modèle est devenu un outil essentiel pour explorer comment les interactions microscopiques entre spins peuvent donner lieu à des comportements collectifs complexes.

Le modèle de Potts se distingue par sa capacité à permettre à chaque variable S_i associée à un site du réseau d'adopter plusieurs états discrets, au-delà de deux, représentant ainsi une multitude d'états possibles. Habituellement, ces valeurs sont des entiers positifs, et dans le modèle à q états, chaque spin peut adopter des valeurs telles que $S_i \in \{1, 2, \dots, q\}$.

L'Hamiltonien H représente l'énergie totale du système, reflétant les interactions entre spins voisins. Celui-ci est formulé comme suit :

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \delta(S_i, S_j) \quad (2.2)$$

où J est une constante positive représentant la force d'interaction. La sommation porte sur l'ensemble des couples de sites adjacents i et j dans le réseau, et $\delta(S_i, S_j)$ est la fonction delta de Kronecker, qui vaut 1 lorsque les spins sont identiques et 0 sinon. Ce modèle favorise donc les configurations où les spins voisins adoptent le même état, Ceci entraîne la création de régions homogènes lorsque la température est basse.

Le modèle de Potts est particulièrement pertinent pour étudier les transitions de phase, présentant différentes caractéristiques selon la valeur de q . Pour $q = 2$, il se réduit au modèle d'Ising, qui présente une transition de phase de nature continue. Pour des valeurs de q allant de 3 à 4 dans un réseau bidimensionnel, ce modèle maintient également des transitions de phase de nature continue. En revanche, pour $q > 4$, la transition devient de premier ordre, se produisant de manière plus abrupte avec des discontinuités dans certaines propriétés thermodynamiques.

Ce modèle a des applications variées dans plusieurs domaines. En physique des matériaux, il aide à comprendre les transitions de phase dans des systèmes où plusieurs configurations sont possibles. Dans la théorie de la percolation, il décrit la croissance des clusters dans un réseau [95].

1.3 Modèle de Blume-Emery-Griffiths

Ce modèle est crucial en mécanique statistique, qui a été largement utilisé pour analyser divers systèmes physiques et chimiques au cours des dernières décennies. Proposé par Blume, Emery et Griffiths [96], il a attiré une attention significative en raison de ses propriétés magnétiques uniques. En effet, Ce modèle, en champ moyen, permet de décrire à la fois des transitions de phase continues et discontinues, la seconde étant liée à une séparation de phase. Cette capacité à décrire des transitions de phase a conduit à des études approfondies du modèle BEG, notamment en ce qui concerne des systèmes variés tels que le mélange ^3He - ^4He [96].

Pour modéliser ce mélange, une représentation du système repose sur un réseau de spins. Cette approche permet de faciliter l'apparition d'un ordre ferromagnétique, que les auteurs interprètent comme une manifestation de la superfluidité. Il est important de noter que cette interprétation repose avant tout sur des observations empiriques.

Ce modèle est une extension du modèle d'Ising aux spins pouvant prendre les valeurs 1, et il est décrit par l'Hamiltonien suivant :

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - K \sum_{\langle ij \rangle} S_i^2 S_j^2 + D \sum_i S_i^2 - h \sum_i S_i \quad (2.3)$$

où les spins prennent les valeurs $S_i \in \{-1, 0, +1\}$. L'Hamiltonien inclut deux sommes, chacune parcourant toutes les paires de voisins immédiats. Les couplages bilinéaires et biquadratiques entre spins sont représentés par les coefficients J et K , tandis que le terme D correspond à l'effet du champ cristallin. Un champ externe h , facultatif, peut également être ajouté pour favoriser une orientation particulière des spins.

1.4 Modèle Ashkin-Teller

Le modèle d'Ashkin-Teller (A.T.M.) est une adaptation du modèle d'Ising pour des systèmes comportant quatre types de composants. Il s'interprète comme l'association de deux modèles d'Ising, décrits par les paramètres σ_i attribués à chaque point du réseau hypercubique. Dans chaque modèle d'Ising, les spins les plus proches voisins interagissent avec des forces caractérisées par les paramètres J_1 et J_2 . Par ailleurs, une interaction à quatre spins, caractérisée par le paramètre J_4 , couple les différents modèles d'Ising [97].

Une réalisation physique pertinente de ce modèle (Ni). Dans ce contexte, Per Bak et ses collaborateurs ont démontré, à partir d'analyses fondées sur la symétrie, que les paramètres d'ordre σ et S se transforment en représentations bidimensionnelles du groupe de symétrie 4 pmm de la surface Ni(100) [98]. Ils ont également démontré que la transition de phase de ce système correspond au comportement critique du modèle XY avec anisotropie cubique, similaire à celle observée dans le modèle d'Ashkin-Teller. Le paramètre d'ordre $\langle \sigma S \rangle$ se comporte comme une représentation unidimensionnelle du groupe de symétrie de Ni(100), impliquant que la ligne de fusion présente une nature de type Ising.. Les résultats théoriques issus de ce modèle offrent des perspectives approfondies sur le comportement critique et les diagrammes de phase de ces systèmes, qui peuvent être validées expérimentalement par des techniques telles que la diffraction d'électrons. L'intérêt pour le modèle Ashkin-Teller a considérablement grandi après la publication de l'article de Fan [99], qui a présenté l'Hamiltonien de ce modèle comme une extension du modèle d'Ising destinée à un système à quatre composants. Dans cette version, chaque site d'un réseau bidimensionnel est associé à un spin pouvant adopter l'une des quatre valeurs, et seules les interactions entre les spins les plus proches voisins sont prises en compte. L'Hamiltonien du modèle Ashkin-Teller est exprimé de la manière suivante :

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - J_4 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j S_i S_j \quad (2.4)$$

Ici, J_1 et J_2 représentent les interactions bilinéaires entre les spins voisins dans les deux sous-systèmes d'Ising, tandis que J_4 décrit l'interaction quadratique entre les deux sous-systèmes, reliant ainsi les quatre spins.

Le modèle présente plusieurs cas particuliers intéressants en fonction des valeurs des couplages d'interaction :

- Si $J_1 = J_2$, les deux sous-systèmes sont identiques, et le modèle est alors qualifié d'isotrope.
- Si J_1 et J_2 diffèrent, le modèle devient anisotrope, signifiant que les interactions entre les deux sous-systèmes ne sont pas équivalentes.
- Si $J_4 = 0$, le modèle Ashkin-Teller se décompose en deux modèles d'Ising distincts, chacun opérant sans interaction quadratique.
- Si $J_1 = J_2 = J_4$, le modèle se simplifie en un modèle de Potts à 4 états, où chaque site du réseau peut prendre l'une des quatre valeurs possibles.

1.5 Modèles de spin continu

Une catégorie étendue de modèles magnétiques constitue une extension des modèles de spin discrets, où les variables de spin peuvent prendre des valeurs continues au lieu d'être limitées à un ensemble discret. Dans le modèle d'Ising, par exemple, les moments de spins ne peuvent pointer que dans deux directions : « vers le haut » ou « vers le bas ». Cependant, des transitions de phase qualitativement différentes peuvent se produire dans des systèmes de spins qui offrent une plus grande flexibilité d'orientation. Les modèles de spin continu permettent à chaque spin de pointer dans n'importe quelle direction, souvent représentée par un vecteur unitaire dans un espace continu. Cette représentation plus réaliste des moments magnétiques permet d'étudier des transitions de phase complexes et de capturer une diversité de phénomènes physiques.

❖ Modèle XY

Dans ce modèle XY, chaque spin est décrit par un vecteur en deux dimensions, permettant aux spins de tourner librement dans le plan xy . Cette capacité de rotation confère aux spins une plus grande flexibilité d'orientation. Le vecteur de spin pour chaque site i du réseau est exprimé par :

$$S_i = S_i^x \mathbf{e}_x + S_i^y \mathbf{e}_y \quad (2.5)$$

où S_i^x et S_i^y sont les composantes du spin dans les directions x et y , respectivement, et $\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$ sont des vecteurs unitaires dans ces directions. L'Hamiltonien du modèle XY est formulé comme suit :

$$H_{XY} = -J_{ij} \sum_{i \neq j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - \sum_i (h_x S_i^x + h_y S_i^y) \quad (2.6)$$

J_{ij} correspond au paramètre d'interaction entre spins, tandis que h_x et h_y indiquent les éléments du champ magnétique projetés respectivement sur les axes x et y .

Un aspect remarquable du modèle XY est qu'il ne présente une transition thermodynamique de nature continue que dans des dimensions supérieures à 2, un principe reconnu sous l'appellation théorème de Mermin-Wagner [100]. Ce théorème stipule que les fluctuations des spins dans les dimensions inférieures empêchent l'émergence d'une cohérence à grande échelle à température finie. Le modèle XY a également été étudié en tant que modèle pertinent pour divers phénomènes physiques, notamment les verres de spin [101], la supraconductivité [102] et le comportement de l'hélium liquide [103]. Ces systèmes montrent des caractéristiques critiques intéressantes qui peuvent être explorées à l'aide du modèle XY. Une autre caractéristique du

modèle XY est la possibilité d'introduire une anisotropie dans les interactions spin. Cette anisotropie, résultant du couplage LS (couplage de spin-orbite), peut être simulée en ajoutant un paramètre d'anisotropie λ à l'Hamiltonien :

$$H_{XY} = -J_{ij} \sum_{i \neq j} S_i^x S_j^x - (1 - \lambda) J_{ij} \sum_{i \neq j} S_i^y S_j^y - \sum_i (h_x S_i^x + h_y S_i^y) \quad (2.7)$$

Dans cette expression, $\lambda = 0$ correspond à un modèle XY isotrope, tandis que $\lambda = 1$ correspond à un modèle quasi-Ising avec l'axe x désigné comme l'axe d'Ising. Cela permet d'étudier les effets de l'anisotropie sur le comportement magnétique du système [104].

❖ *Modèle d'Heisenberg*

Dans ce modèle, chaque site d'un réseau est occupé par un spin S_i , qui est un vecteur unitaire tridimensionnel [105, 106]. Ce vecteur peut s'orienter selon n'importe quelle direction dans l'espace tridimensionnel, ce qui signifie qu'il a un triplet de valeurs S_x , S_y et S_z , respectant la condition suivante : $S_i^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = 1$. Le modèle d'Heisenberg peut également être décrit en utilisant des coordonnées sphériques, où chaque spin est représenté par deux angles, θ et ϕ , qui définissent son orientation dans l'espace. Ces angles sont donnés par :

$$\begin{aligned} S_x &= \sin(\theta) \cos(\phi) \\ S_y &= \sin(\theta) \sin(\phi) \\ S_z &= \cos(\theta) \end{aligned}$$

L'Hamiltonien du modèle d'Heisenberg prend la forme suivante :

$$H_{Heisenberg} = -J_{ij} \sum_{i \neq j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) - \sum_i (h_x S_i^x + h_y S_i^y + h_z S_i^z) \quad (2.8)$$

J_{ij} correspond au paramètre d'interaction entre spins, tandis que h_x , h_y et h_z désignent les éléments du champ magnétique projetés respectivement sur les axes x , y et z .

2 Principes des méthodes de Monte Carlo

2.1 Généralités

Développée à la fin de la Seconde Guerre mondiale par John von Neumann, Stanislaw Ulam et Nicholas Metropolis, cette approche computationnelle a émergé dans un contexte scientifique marqué par des besoins en modélisation stochastique complexes. Initialement conçue pour étudier la diffusion des neutrons dans des matériaux fissiles dans le cadre du projet Manhattan, cette méthode a rapidement révélé son utilité bien au-delà de cette application spécifique.

L'innovation majeure de cette méthode a été d'intégrer les premières techniques de simulation numérique pour explorer la matière à l'échelle microscopique. Nicholas Metropolis, en collaboration avec A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, et E. Teller [42], a joué un rôle crucial dans l'application des simulations numériques à la compréhension des systèmes physiques. Leur utilisation pionnière des ordinateurs pour modéliser des systèmes complexes a ouvert des approches inédites pour étudier les caractéristiques des matériaux, prouvant que les

simulations numériques pouvaient offrir des aperçus précieux là où les méthodes analytiques échouaient.

Une des principales forces de la méthode Monte Carlo réside dans sa capacité à traiter des problèmes de haute dimension en intégration numérique. En générant un grand nombre d'échantillons aléatoires, elle permet de résoudre des intégrales complexes et d'obtenir des estimations précises des solutions. Cette flexibilité a permis à cette méthode de s'imposer non seulement en physique, mais aussi dans d'autres domaines, tels que la biologie, pour modéliser des processus biologiques complexes, et l'économie, dans le cadre de l'évaluation et du contrôle des risques financiers.

En physique, la méthode Monte Carlo s'est révélée être une alternative précieuse à la diagonalisation de l'Hamiltonien pour résoudre l'équation de Schrödinger dans des systèmes à N -corps. Elle a démontré son efficacité dans la modélisation des interactions complexes entre particules, là où les solutions analytiques sont souvent impossibles à obtenir. Toutefois, cette méthode présente certains défis. Bien qu'elle soit particulièrement efficace pour les problèmes définis sur des réseaux, elle peut devenir coûteuse du point de vue de l'efficacité computationnelle appliquée à des systèmes de grande dimension, où les exigences computationnelles sont considérablement plus élevées.

2.2 Équation maîtresse et estimateur

La méthode précédente repose sur le principe de modélisation des fluctuations thermiques aléatoires d'un système, en lui permettant de passer d'un état à un autre. Pour en comprendre le fonctionnement, il est d'abord nécessaire d'introduire certaines notions fondamentales liées aux processus de Markov [107]. Il s'agit d'un cadre probabiliste permettant de générer aléatoirement une nouvelle configuration d'un système à partir de son état actuel. L'important dans cette règle est qu'elle ne dépend que de l'état présent du système et ne nécessite pas la connaissance des états précédents.

Pour appréhender la progression temporelle d'un système, on imagine une série d'états successifs que le système explore dans son espace d'états. Supposons que le système se trouve dans un état μ à un instant t . On définit une probabilité de transition $R(\mu \rightarrow \nu)$, qui exprime la probabilité que le système passe à l'état ν après un court intervalle de temps dt . En déterminant ces probabilités de transition pour tous les états possibles ν , on peut modéliser la dynamique du système.

Afin de caractériser l'évolution temporelle de la probabilité que le système occupe l'état μ , on utilise une équation maîtresse. Cette équation exprime le taux de changement de la probabilité $p_\mu(t)$ pour l'état μ en termes des probabilités des autres états et des taux de transition entre eux :

$$\frac{dp_\mu(t)}{dt} = \sum_\nu [p_\nu R(\nu \rightarrow \mu) - p_\mu R(\mu \rightarrow \nu)] \quad (2.9)$$

Dans cette expression, le premier terme du membre de droite représente la probabilité de transition vers l'état μ à partir d'un autre état ν , tandis que le second terme représente la probabilité de départ de l'état μ vers d'autres états ν . Afin de garantir la conservation de la probabilité totale à tout instant, celle-ci doit demeurer égale à 1, les probabilités doivent respecter la condition : $\sum_\mu p_\mu(t) = 1$.

Les probabilités de transition doivent respecter la condition de micro-réversibilité, également appelée condition d'équilibre détaillé. Lorsque cette condition est remplie, le terme de droite de l'équation maîtresse devient nul, ce qui signifie que les probabilités p_μ ne varient plus avec le temps, c'est-à-dire :

$$\frac{dp_\mu(t)}{dt} = 0 \quad (2.10)$$

Cela conduit à l'expression suivante :

$$\sum_\mu p_\mu R(\mu \rightarrow \nu) = \sum_\nu p_\nu R(\nu \rightarrow \mu) \quad (2.11)$$

Les probabilités de transition sont déterminées de sorte que l'état stationnaire issu de l'équation maîtresse corresponde à la distribution de Boltzmann p_μ , qui s'exprime par :

$$p_\mu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\mu} \quad (2.12)$$

E_μ représente l'énergie de l'état μ , β est l'inverse du produit de la constante de Boltzmann k_B et de la température T , soit $\beta = \frac{1}{k_B T}$, et Z est la fonction de partition définie par la somme exponentielle des énergies des états :

$$Z = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu} \quad (2.13)$$

En conséquence, la moyenne d'une quantité Y à l'équilibre peut être exprimée par :

$$\langle Y \rangle = \frac{\sum Y_\mu e^{-\beta E_\mu}}{\sum e^{-\beta E_\mu}} \quad (2.14)$$

Dans les applications concrètes, déterminer explicitement la fonction de partition Z peut s'avérer difficile, en particulier lorsque le système présente une multitude d'états accessibles. Pour pallier cette contrainte, une approche consiste à estimer les moyennes en se basant sur un sous-ensemble représentatif des états les plus significatifs. L'estimation $\langle Y \rangle$ sur ce sous-ensemble est donnée par :

$$Y_M = \frac{\sum_{i=1}^M Y_{\mu_i} p_\mu^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{i=1}^M p_\mu^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}} \quad (2.15)$$

Où M est le nombre d'états considérés dans l'échantillon. En augmentant M , l'estimation Y_M converge vers la valeur exacte de $\langle Y \rangle$:

$$\lim_{M \rightarrow \infty} Y_M = \langle Y \rangle \quad (2.16)$$

Si l'on suppose que tous les états ont une probabilité uniforme, on revient à une estimation approximative. Toutefois, pour des systèmes typiques, la variation des énergies des états est faible comparée à l'énergie totale, ce qui peut compromettre cette approximation. Une sélection judicieuse des états échantillonnés permet de garantir une estimation plus précise des moyennes.

2.3 Concept de la simulation de Monte Carlo

La méthode de simulation de Monte Carlo repose sur trois paramètres fondamentaux :

❖ Échantillonnage Important

L'échantillonnage important est une méthode sophistiquée utilisée dans les simulations de Monte-Carlo pour améliorer la fiabilité des résultats en se concentrant sur les états dominants, plutôt que sur un échantillonnage aléatoire uniforme [108]. Cette technique repose sur la génération d'échantillons selon une distribution spécifique, souvent la distribution de Boltzmann, afin de privilégier les états ayant des probabilités plus élevées. La probabilité de sélection d'un état μ est déterminée par l'équation (2.12). L'estimation d'une quantité d'intérêt Y se calcule alors comme la moyenne des valeurs Y_{μ_i} pour les états échantillonnés. Cependant, générer directement des échantillons suivant cette distribution peut être complexe, surtout pour des états rares avec des probabilités exponentiellement faibles.

Pour contourner cette difficulté, les algorithmes de Monte-Carlo utilisent des chaînes de Markov. Ces règles permettent de passer d'un état μ à un autre état ν , atteint selon une probabilité de transition $R(\mu \rightarrow \nu)$. Ces probabilités doivent satisfaire la relation de fermeture [13] :

$$\sum_{\mu} R(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.17)$$

L'avantage des chaînes de Markov réside dans leur capacité à générer des états qui, après un certain nombre d'itérations, convergent vers la distribution de Boltzmann cible [109]. L'échantillonnage important permet ainsi de réduire la variance des estimations en se concentrant sur les régions pertinentes de l'espace des états, ce qui améliore la précision des calculs des propriétés thermodynamiques et structurales.

Pour garantir l'efficacité de cette méthode, il est primordial de garantir que les conditions d'ergodicité soient satisfaites, qui assurent que tous les états sont accessibles, et de balance détaillée, qui veille à ce que les transitions entre états atteignent un équilibre probabiliste.

❖ Ergodicité

La notion d'ergodicité [15] est essentielle à la compréhension des phénomènes stochastiques, en particulier dans les simulations de Monte-Carlo et les chaînes de Markov. Un processus stochastique est considéré comme ergodique lorsque, à long terme, il explore l'ensemble de l'espace des états de manière à ce que les moyennes temporelles calculées soient équivalentes aux moyennes statistiques globales. Autrement dit, l'ergodicité garantit que le système a suffisamment visité tous les états accessibles pour que les statistiques obtenues reflètent fidèlement la distribution de probabilité invariante dans le temps.

Pour que le processus soit qualifié d'ergodique, elle doit satisfaire plusieurs critères essentiels. Premièrement, l'accessibilité est cruciale : chaque état doit être atteignable depuis n'importe quel autre état, directement ou à travers une série de transitions. Deuxièmement, le processus ne doit pas être périodique, ce qui signifie que les états ne doivent pas revenir à des moments fixes, mais plutôt à des moments non périodiques. Enfin, les états doivent être récurrents, assurant que le processus reviendra fréquemment à chaque état.

❖ Balance détaillée

La condition de balance détaillée garantit la convergence vers un état d'équilibre caractérisé par la distribution de Boltzmann, assurant ainsi que le système ne converge pas vers une autre

distribution moins pertinente. En pratique, cela signifie que, lorsqu'un système est en équilibre, les transitions entre deux états opposés se produisent à des taux moyens égaux. Autrement dit, le flux des particules entre deux états est symétrique et indépendant de la direction de la transition.

Mathématiquement, la condition de balance détaillée peut s'exprimer ainsi :

$$P_\mu R(\mu \rightarrow \nu) = P_\nu R(\nu \rightarrow \mu) \quad (2.18)$$

Cette relation impose une symétrie fondamentale dans les transitions entre états et garantit que, même à l'échelle microscopique, l'équilibre est atteint lorsque ces transitions se compensent parfaitement. Cela est essentiel pour que le système reste à l'équilibre et suive la distribution de Boltzmann, qui est décrite par l'expression suivante :

$$\frac{R(\mu \rightarrow \nu)}{R(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{P_\nu}{P_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad (2.19)$$

Cette expression établit une relation entre les probabilités de transition entre deux états et la différence d'énergie qui les sépare. Les quantités inconnues $R(\mu \rightarrow \nu)$ sont uniquement fonction du facteur de Boltzmann, ce qui simplifie leur calcul, et ne dépendent pas de la fonction de partition Z , elle-même définie par l'énergie propre à chaque état. Ainsi, les états avec une énergie plus faible sont plus susceptibles d'être atteints.

La balance détaillée élimine également les cycles limites, des situations où le système pourrait se retrouver piégé dans une séquence périodique de transitions sans jamais atteindre l'équilibre. Pour garantir que ces cycles sont évités, la condition de la balance détaillée impose que les transitions se stabilisent autour de la distribution de Boltzmann à mesure que le temps tend vers l'infini.

Si nous considérons le poids statistique $q_\mu(t)$ associé à chaque état μ dans une chaîne de Markov, la probabilité d'occuper l'état ν au temps $t + 1$ s'obtient en sommant, sur tous les états μ , les produits des probabilités de transition $R(\mu \rightarrow \nu)$ par les poids statistiques $q_\mu(t)$ au temps t . Cela se formalise par la formule suivante [13] :

$$q_\nu(t + 1) = \sum_\mu R(\mu \rightarrow \nu) \cdot q_\mu(t) \quad (2.20)$$

Cette dynamique peut être représentée sous forme matricielle, où l'évolution de la distribution des probabilités dans le temps est décrite par :

$$Q(t + 1) = M \cdot Q(t) \quad (2.21)$$

Dans cette équation, M est la matrice de Markov, qui contient les probabilités de transition $R(\mu \rightarrow \nu)$ entre les différents états. Lorsque le processus de Markov converge, $Q(t)$, le vecteur des poids statistiques, tend vers un état stable $Q(\infty)$, correspondant à la distribution d'équilibre, ce qui signifie que :

$$Q(\infty) = M \cdot Q(\infty) \quad (2.22)$$

Cependant, satisfaire cette condition d'équilibre ne garantit pas toujours que le système atteindra un état stable à partir de n'importe quelle configuration de départ. Pour surmonter cette limitation, la balance détaillée est imposée, permettant au système de converger de manière exponentielle vers l'état d'équilibre en éliminant toute possibilité de cycle limite. En particulier,

cela fait référence au vecteur propre associé à la valeur propre dominante de la matrice M , qui est toujours égal à 1 pour une matrice stochastique, définit la distribution de Boltzmann à l'équilibre.

2.4 Conditions aux bords

Tout modèle numérique étant de taille finie, il est impossible de reproduire directement un système infini dans une simulation. De ce fait, aucune singularité ou discontinuité n'est observée dans un système fini, contrairement à ce qui pourrait se produire dans un système infini. Afin de contourner cette limitation et d'approcher au mieux un système physiquement infini, on impose des contraintes aux frontières (ou conditions aux limites). Ces conditions permettent de définir comment les frontières du système simulé interagissent avec l'extérieur. Il existe plusieurs types de conditions aux bords, chacune adaptée à différents objectifs physiques ou modèles.

❖ Conditions aux limites périodiques

Dans les simulations numériques de systèmes finis, une des principales difficultés est la gestion des bords ou limites du réseau. Pour réduire les effets de bord, on utilise souvent les conditions aux limites périodiques. Cette technique consiste à « plier » un réseau d -dimensionnel en un tore de dimension $(d+1)$, permettant ainsi à chaque point sur le bord d'avoir un voisin. En pratique, cela signifie que le premier spin d'une rangée est directement connecté au dernier, simulant ainsi une continuité. De même, les spins aux extrémités supérieure et inférieure d'une colonne sont considérés comme adjacents, créant un système sans véritable bord.

Un exemple typique est celui d'un réseau bidimensionnel, représenté à la Figure II.1, cette configuration élimine les effets des frontières. Cependant, le système demeure limité par la taille finie L du réseau, cela réduit la portée maximale de la corrélation à la moitié de L . Ainsi, les propriétés du système simulé peuvent légèrement différer de celles d'un système infini [13].

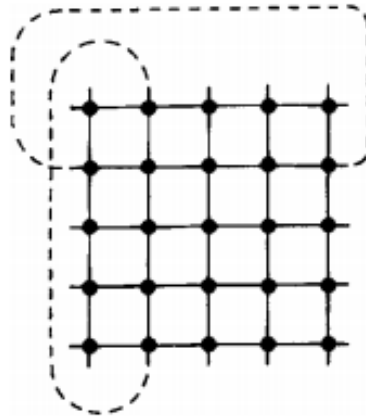


Figure II.1 – Conditions aux limites périodiques pour le modèle d'Ising à deux dimensions [12].

Il est essentiel de bien choisir la taille du réseau, surtout pour les systèmes où les spins alternent de signe. Un mauvais ajustement des dimensions peut introduire des défauts dans la simulation. Ces conditions aux limites périodiques sont également utilisées dans des systèmes non structurés en réseau, permettant là aussi de réduire les effets liés aux bordures. Ce procédé, bien que simple et efficace, nécessite une manipulation minutieuse pour garantir une simulation fidèle du système réel [13].

❖ *Conditions aux limites périodiques vis*

La mise en place des conditions aux limites en bouclage est la plus simple lorsque les spins du réseau sont représentés comme des éléments d'un vecteur unidimensionnel qui se referme sur lui-même. Ainsi, le dernier spin d'une rangée interagit avec le premier spin de la rangée suivante comme s'ils étaient des voisins directs, tel qu'indiqué dans la Figure II.2. Bien que cette méthode soit efficace, elle impose une limite à la longueur maximale de corrélation que le système peut présenter. De plus, un léger inconvénient apparaît sous la forme d'une "couture", une discontinuité qui introduit une légère inhomogénéité dans les propriétés du système. Même si cet effet devient négligeable quand la dimension du réseau devient infiniment grande, dans les systèmes finis, il crée des différences systématiques par rapport aux conditions aux limites périodiques complètes, susceptibles d'influencer significativement les résultats de la simulation [13].

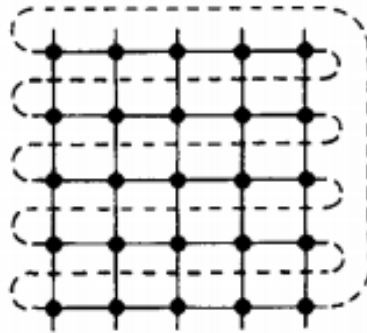


Figure II.2 – Conditions aux limites périodiques vis pour le modèle d'Ising à deux dimensions [13].

❖ *Conditions aux limites de bord libre*

Un autre type de condition aux limites, appelé condition aux bords libres, ne crée aucune connexion entre la fin d'une rangée et une autre rangée du réseau comme présenté sur la Figure II.3. Dans cette situation, les spins aux extrémités d'une rangée ne possèdent pas de voisin de ce côté. Cela entraîne l'apparition de liaisons pendantes aux extrémités, générant des impacts dus à la dimension finie, aux surfaces et aux angles. Ces derniers peuvent provoquer des changements significatifs à proximité des surfaces, ce qui entraîne une inhomogénéité dans le comportement global du système. En effet, les régions proches des bords réagissent différemment par rapport au reste du réseau, ce qui modifie les propriétés observées [13, 110].

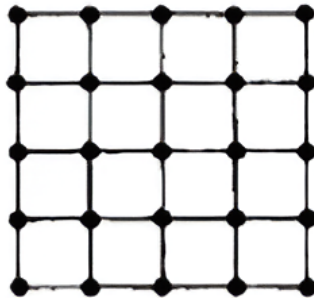


Figure II.3 – Conditions aux limites libres pour le modèle d'Ising à deux dimensions [13].

2.5 Temps d'équilibre et mesure des erreurs

Dans les simulations Monte Carlo, le temps d'équilibre T_{eq} désigne la durée au bout de laquelle une configuration initiale évolue vers un état stationnaire, où les observables physiques peuvent être mesurées avec précision. Ce temps est crucial car la configuration initiale du système est généralement choisie aléatoirement, et le système doit évoluer sur plusieurs étapes avant d'atteindre un état d'équilibre thermique. Pendant cette période, les mesures effectuées ne reflètent pas encore les propriétés d'équilibre du système. En pratique, une fois le temps d'équilibre atteint, les observables, telles que l'énergie ou l'aimantation, se stabilisent autour d'une valeur moyenne, ne montrant que des fluctuations mineures.

La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de divers paramètres, notamment des dimensions du système considéré et la température. En général, plus la température est basse ou plus le système est grand, plus ce temps est long. Il est mesuré en unités de balayages Monte Carlo (MCS), chaque balayage correspondant à une mise à jour complète de l'ensemble des paramètres du système, comme les spins, dans le cas des systèmes magnétiques. Après avoir atteint l'équilibre, il est essentiel de continuer la simulation suffisamment longtemps pour garantir que les mesures effectuées ne dépendent plus de l'état initial du système, et que les configurations les moins probables, souvent éliminées naturellement par la dynamique de transition, n'influencent pas les résultats finaux. Par ailleurs, afin de garantir une exploration efficace de l'espace des configurations, il convient de vérifier que la dynamique n'est pas confinée dans un puits d'énergie local, il est recommandé de partir de différentes configurations initiales.

Les configurations générées par un processus de Markov dépendent des éléments précédents de la chaîne, ce qui introduit une forme de corrélation connue sous le nom d'auto-corrélation. Cette mesure de la dépendance entre les configurations successives est cruciale pour évaluer la précision des simulations. Si la valeur de l'auto-corrélation est proche de 1, cela indique que les configurations sont fortement corrélées, tandis qu'une valeur proche de 0 suggère une indépendance entre les configurations. L'efficacité des simulations de Monte Carlo peut être accrue en réduisant autant que possible les corrélations entre configurations successives, car elles peuvent augmenter l'erreur associée à la mesure des observables [111, 112].

Le calcul du temps d'auto-corrélation quantifie combien de temps les configurations restent corrélées avant de devenir indépendantes pour une observable O . Il repose sur la fonction d'auto-corrélation, donnée par :

$$\rho_O(t) = \frac{\langle O(t_0)O(t_0 + t) \rangle - \langle O(t_0) \rangle \langle O(t_0 + t) \rangle}{\langle O^2(t_0) \rangle - \langle O(t_0) \rangle^2} \quad (2.23)$$

Dans cette expression, t correspond au nombre d'itérations effectuées au cours de la simulation Monte Carlo. Le temps d'auto-corrélation intégré est obtenu en intégrant la fonction d'auto-corrélation $\rho_O(t)$ sur une période donnée. Il se définit ainsi :

$$\tau_{\text{int}} = \sum_{t=1}^{\infty} \frac{\langle O(t_0)O(t_0 + t) \rangle - \langle O \rangle^2}{\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2} \quad (2.24)$$

Le temps d'auto-corrélation a un impact direct sur l'estimation des erreurs dans les mesures des observables. L'erreur statistique sur une moyenne de mesure O est donnée par [111] :

$$\Delta O = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \sqrt{2\tau_{\text{int}}} \quad (2.25)$$

Où N représente le nombre total de mesures. Cette formule indique que les erreurs statistiques augmentent avec le temps d'auto-corrélation, rendant indispensable l'évaluation précise de τ_{int} pour obtenir des résultats fiables.

3 Algorithmes de simulation

3.1 Algorithme de Metropolis

L'algorithme classique de Metropolis repose sur la génération de nouvelles configurations à partir d'un état précédent, en fonction d'une probabilité de transition qui dépend de la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final. Les états sont générés suivant une séquence ordonnée dans le temps, mais ce temps est ici appelé "temps de Monte Carlo" et est non déterministe. Cela signifie que l'évolution du système n'est pas liée à un temps physique réel, comme cela est démontré dans certains modèles, tels que le modèle de spins d'Ising stochastique [15]. Cet algorithme est fondé sur l'idée d'un échantillonnage basé sur la balance détaillée, une condition nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique dans le système simulé. La condition de balance détaillée s'exprime comme suit :

$$\frac{R(\mu \rightarrow \nu)}{R(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \quad (2.26)$$

Pour respecter la condition de balance détaillée, plusieurs choix de probabilité de transition $R(\mu \rightarrow \nu)$ sont possibles. Un des choix courants est :

$$R(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{1 + e^{\beta \Delta E}} \quad (2.27)$$

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

$$R(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{si } E_\nu - E_\mu > 0 \\ 1 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (2.28)$$

Cela signifie que si l'énergie du nouvel état est inférieure ou égale à celle de l'état actuel ($\Delta E \leq 0$), la transition est acceptée avec une probabilité de 1. Si l'énergie augmente ($\Delta E > 0$), la transition est acceptée avec une probabilité proportionnelle à $e^{-\beta \Delta E}$. Cette approche favorise les états de basse énergie, conformément aux principes thermodynamiques, et assure que le système converge vers la distribution d'équilibre thermodynamique correcte.

L'algorithme de Metropolis repose sur la génération de nouvelles configurations en modifiant successivement les spins dans un réseau, en se focalisant sur des changements locaux d'énergie. Il peut être décrit par les étapes suivantes, comme l'illustre la Figure II.4 :

1. Sélection aléatoire d'un spin S_k à renverser ($S_k \rightarrow -S_k$).
2. Calcul de la différence d'énergie ΔE associée au renversement de ce spin. Pour un système de spins couplés, cette différence est donnée par l'équation :

$$\Delta E = E_\nu - E_\mu = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^\nu S_j^\nu + J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^\mu S_j^\mu = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^\mu (S_k^\nu - S_k^\mu) \quad (2.29)$$

Où J est la constante d'interaction, et la somme est effectuée sur tous les voisins i du spin S_k .

$$\begin{aligned} \text{Si } S_k^\mu = 1, \text{ alors } S_k^\nu = -1 \text{ et } S_k^\nu - S_k^\mu = -2. \\ \text{Si } S_k^\mu = -1, \text{ alors } S_k^\nu = 1 \text{ et } S_k^\nu - S_k^\mu = 2. \end{aligned}$$

En conséquence, nous pouvons exprimer la relation suivante :

$$S_k^\nu - S_k^\mu = -2S_k^\mu \quad (2.30)$$

ce qui implique que :

$$E_\nu - E_\mu = 2J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^\mu S_k^\mu = 2JS_k^\mu \sum_i S_i^\mu \quad (2.31)$$

3. Calcul de la probabilité de transition en utilisant l'une des équations de transition mentionnées plus haut .
 Si $E_\nu - E_\mu < 0$, on accepte le retournement $S_k \rightarrow -S_k$.
 Si $E_\nu - E_\mu > 0$, on admet le renversement avec la probabilité $R(\mu \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$.
4. Génération d'un nombre aléatoire w dans l'intervalle $[0, 1]$.
 Si $w < R(\mu \rightarrow \nu)$, le spin est renversé ;
 sinon, il reste dans l'état actuel.
5. Répétition du processus : un nouveau spin est sélectionné au hasard, et les étapes sont répétées jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre.

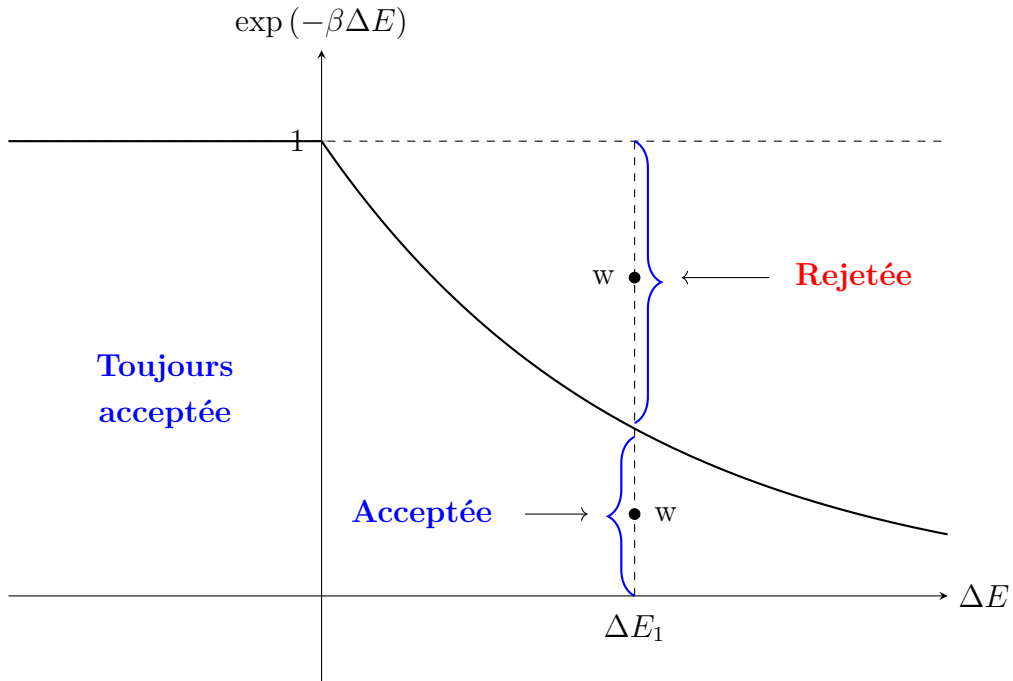


Figure II.4 – Interprétation graphique de l'algorithme de Metropolis [14].

Le fonctionnement précis d'un programme Monte Carlo utilisant l'algorithme de Metropolis peut être mieux illustré par l'organigramme présenté ci-dessous, voir la Figure II.5.

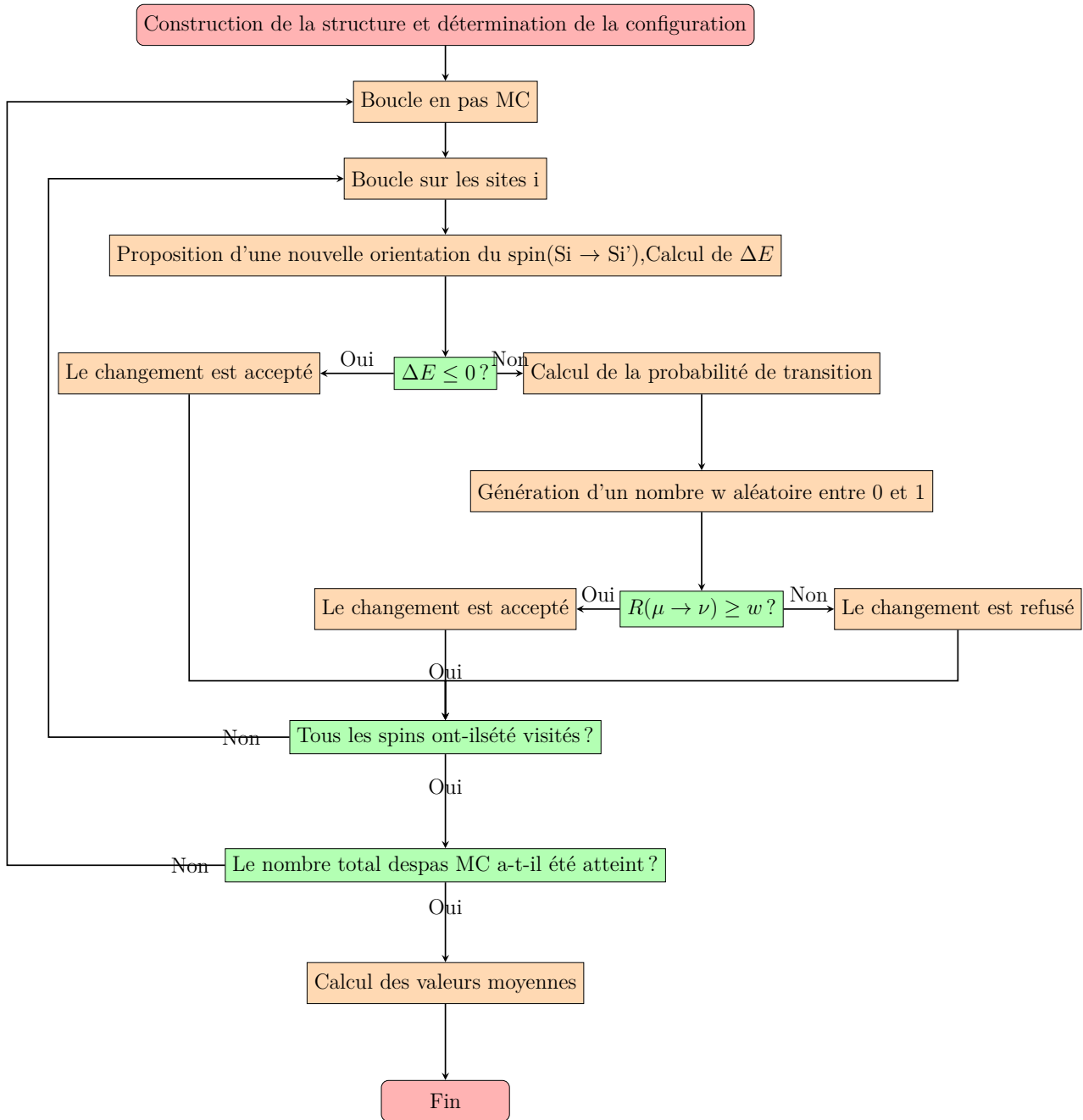


Figure II.5 – Organigramme d'un programme Monte Carlo.

3.2 Algorithme du bain thermique (heat bath algorithm)

Contrairement à l'approche de Metropolis, où un spin est retourné à un site aléatoire en fonction d'une probabilité d'acceptation, l'algorithme du bain thermique thermalisera directe-

ment le spin en tenant compte de son interaction avec son environnement local. Cet algorithme s'avère particulièrement efficace lorsqu'un seul spin peut adopter plusieurs états [113], en choisissant celui qui minimise l'énergie du système avec une plus grande précision. Ce qui distingue cet algorithme est que la mise à jour du spin est complètement indépendante de son état précédent. Ainsi, l'algorithme du bain thermique ne dépend pas du spin actuel avant la mise à jour, mais seulement des énergies des différents états disponibles. Cela contraste avec l'algorithme de Metropolis, où l'état actuel du spin influence directement la probabilité d'accepter ou non une nouvelle configuration [114].

Le fonctionnement de cet algorithme repose sur la sélection aléatoire d'un spin k , auquel on attribue une nouvelle valeur $s_k = n$, choisie parmi q états possibles. Cette sélection se fait selon une probabilité proportionnelle à l'exponentielle négative de l'énergie associée à chaque état [108]. La probabilité de chaque état est donnée par :

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{m=1}^q e^{-\beta E_m}} \quad (2.32)$$

où E_n est l'énergie lorsque le spin est dans l'état n . Ainsi, plus l'énergie E_n est basse, plus la probabilité associée à l'état n sera élevée. Cet algorithme respecte les principes d'ergodicité et de balance détaillée, garantissant la transition entre les états n et n' selon les probabilités p_n . Le rapport des probabilités de transition est donné par :

$$\frac{p(n \rightarrow n')}{p(n' \rightarrow n)} = \frac{p_{n'}}{p_n} = e^{-\beta(E_{n'} - E_n)} \quad (2.33)$$

Un aspect intéressant de l'algorithme du bain thermique est son application dans les méthodes d'échantillonnage parfait. Dans ce cadre, l'algorithme permet de générer des configurations non biaisées directement issues de la distribution d'équilibre du système. Cela est particulièrement utile dans les systèmes où l'on cherche à obtenir des configurations représentatives sans passer par des étapes intermédiaires de thermalisation, comme dans certaines approches de simulation exactes.

3.3 Algorithmes d'amas

Les algorithmes d'amas, également appelés *cluster algorithms*, sont des techniques utilisées principalement dans les simulations Monte Carlo pour surmonter les limitations des méthodes traditionnelles, telles que celles rencontrées avec l'algorithme de Metropolis, en particulier près des points critiques. Ces algorithmes sont particulièrement utiles pour des systèmes où les spins sont corrélés sur de longues distances, comme dans les modèles de spin, en réduisant non seulement les corrélations mais aussi le ralentissement critique. Cela permet d'améliorer considérablement l'efficacité des simulations. Contrairement aux méthodes de mise à jour simple comme l'algorithme de Metropolis ou le bain thermique, où un seul spin est modifié à la fois, les algorithmes d'amas mettent à jour simultanément des groupes entiers de spins, appelés amas. Ces amas de spins sont créés en fonction des corrélations entre les spins voisins. Les principaux algorithmes d'amas incluent l'algorithme de U. Wolff et l'algorithme de Swendsen-Wang.

3.3.1 Algorithme de Swendsen-Wang

L'algorithme de Swendsen-Wang est une méthode avancée, souvent utilisée dans les simulations Monte Carlo pour les modèles de spins, tels que le modèle d'Ising et le modèle de Potts à

plusieurs états. Développé par Swendsen et Wang en 1987 [115], il a été spécifiquement conçu pour surmonter les limitations des méthodes traditionnelles comme l'algorithme de Metropolis, particulièrement autour des points de transition de phase où le phénomène de ralentissement critique devient problématique [15].

Cet algorithme repose sur l'utilisation de la transformation de Fortuin-Kasteleyn [116], qui reformule le problème des spins en un problème de percolation de clusters. Contrairement aux méthodes classiques qui mettent à jour un spin à la fois, l'algorithme de Swendsen-Wang permet la mise à jour simultanée d'amas entiers de spins corrélés, accélérant ainsi les simulations près des points critiques.

Les principales étapes de l'algorithme sont les suivantes :

1. Commencer par une configuration de spins quelconque, comme dans l'algorithme de Metropolis.
2. Créer des liaisons (ou *bonds*) entre les spins voisins alignés (pointant dans la même direction) avec une probabilité donnée par l'expression :

$$P = 1 - e^{-2\beta J}$$

3. Utiliser l'algorithme de Hoshen-Kopelman pour identifier les amas de spins connectés par les liaisons.
4. Attribuer à chaque amas un nouveau spin choisi aléatoirement, de sorte que tous les spins d'un même amas partagent cette nouvelle valeur.
5. Supprimer les liaisons créées à l'étape précédente pour générer une nouvelle configuration de spins.
6. Répéter le processus pour produire une nouvelle configuration du système à chaque itération.

La Figure II.6 présente une représentation schématique de l'implémentation de cet algorithme.

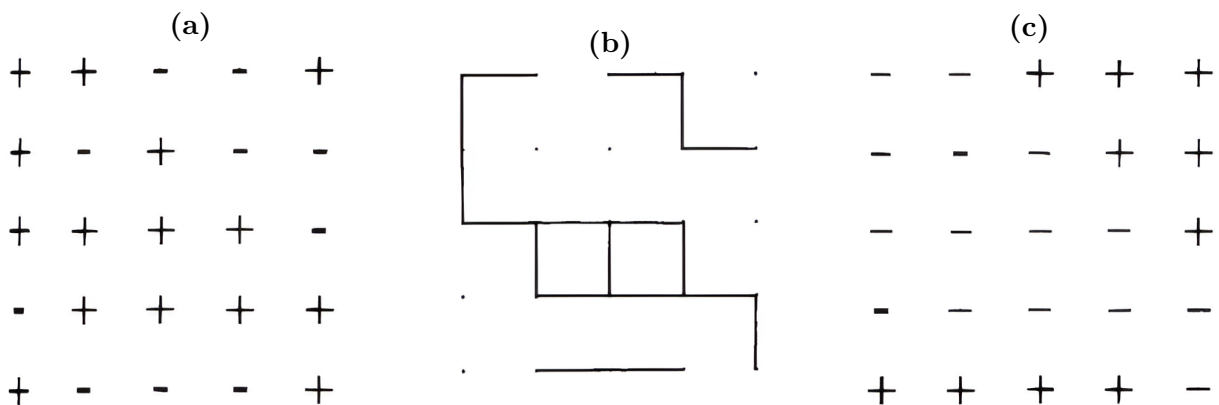


Figure II.6 – Représentation schématique de l'algorithme de Swendsen-Wang pour un modèle d'Ising : (a) configuration initiale des spins ; (b) amas formés ; (c) amas « décorés » [15].

Puisque la probabilité de placer une liaison entre les sites dépend de la température, il est évident que la distribution des amas variera significativement avec la température. À des températures élevées, les amas auront tendance à être très petits, tandis qu'à basse température,

presque tous les sites ayant des voisins directs dans le même état se retrouveront dans le même amas. Cela peut conduire à des oscillations du système entre des structures très similaires. Cependant, près du point critique, une riche variété d'amas est produite, et chaque configuration diffère alors considérablement de la précédente, réduisant ainsi le ralentissement critique. Bien que cet algorithme soit particulièrement efficace pour simuler des systèmes de grande taille ou ceux proches d'une transition de phase, sa mise en œuvre est plus complexe que les méthodes locales comme celle de Metropolis. La création des liaisons entre les spins, l'identification des amas et la mise à jour de ces amas exigent des calculs supplémentaires. Ainsi, pour les petits systèmes, la surcharge computationnelle peut annuler les gains en termes de réduction du ralentissement critique, rendant parfois l'algorithme moins performant en pratique.

3.3.2 Algorithme de Wolff

L'une des principales limitations de l'approche de Swendsen-Wang est que des efforts considérables sont consacrés au traitement aussi bien des petits que des grands amas. Cependant, les petits amas, qui ne contribuent pas de manière significative au ralentissement critique, ne permettent pas d'accélérer efficacement l'algorithme. Pour contourner partiellement cette contrainte, Wolff (1989) [117] a proposé une variante basée sur le théorème de Fortuin-Kasteleyn, dans laquelle un seul amas est développé et inversé séquentiellement. Cette approche offre généralement de meilleures performances que la méthode de Swendsen-Wang.

L'algorithme commence par le choix aléatoire d'un site. Des liaisons sont ensuite établies avec tous ses voisins directs qui se trouvent dans le même état, avec une probabilité donnée par :

$$P = 1 - e^{-2\beta J}$$

Ensuite, on se déplace vers tous les sites connectés au site initial, et des liaisons sont placées entre eux et leurs voisins directs dans le même état, avec la même probabilité donnée par l'équation précédente. Le processus continue jusqu'à ce qu'aucune nouvelle liaison ne soit formée, et l'ensemble des spins de l'amas connecté est alors inversé. Un autre site initial est ensuite choisi, et le processus est répété.

Considérons deux états distincts du système, notés μ et ν , comme représenté sur la Figure II.7. Ces deux configurations diffèrent uniquement par le retournement d'un groupe de spins corrélés au sein d'un même amas. Un aspect fondamental de ce processus réside dans l'orientation des spins situés aux frontières de cet amas, représentée par la ligne qui délimite la figure. La probabilité P , qui varie entre 0 et 1, permet d'effectuer des transitions entre ces deux états, assurant ainsi que les critères d'ergodicité et de balance détaillée sont respectés. Plus précisément, cette probabilité tend vers zéro lorsque la température est bien supérieure à la température critique T_c , tandis qu'elle atteint 1 lorsque la température devient nulle.

Cette approche forme la base de l'algorithme de clusters de Wolff pour le modèle d'Ising, dont les étapes clés sont décrites comme suit [118] :

1. Choisir un site aléatoirement.
2. Établir des liaisons avec tous ses voisins directs avec une probabilité :

$$P = 1 - e^{-2\beta J}$$

3. Si des liaisons ont été établies avec un voisin j , établir des liaisons avec tous les voisins k de j , avec la même probabilité.

4. Répéter l'étape 3 jusqu'à ce qu'aucune nouvelle liaison ne soit créée.
5. Inverser tous les spins de l'amas.
6. Revenir à l'étape 1.

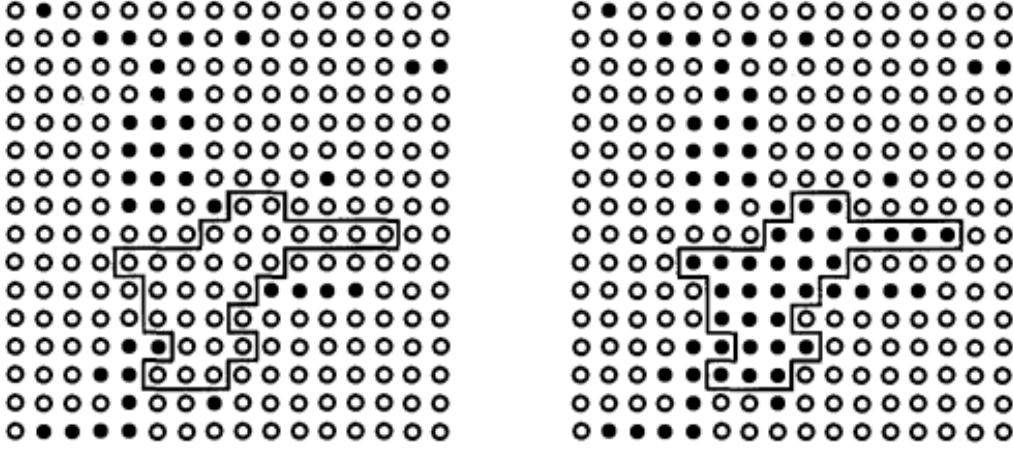


Figure II.7 – Retournement d'un amas dans une simulation du modèle d'Ising. Les cercles noirs et blancs se réfèrent aux spins pointant vers le haut et vers le bas [13].

3.3.3 Algorithme de Niedermayer

Ferenc Niedermayer (1988) a proposé une autre variation de l'algorithme des amas. Cette méthode n'est en réalité qu'une extension des idées utilisées dans les algorithmes de Wolff et Swendsen-Wang [119]. Niedermayer a introduit un moyen d'ajuster la probabilité d'ajouter une liaison entre deux spins voisins, en fonction de l'énergie associée à cette liaison. Dans cet algorithme, Niedermayer a suggéré qu'il n'est pas nécessaire de limiter les liaisons à des spins pointant uniquement dans la même direction. En effet, deux probabilités différentes peuvent être définies pour les liaisons : une pour les spins parallèles et une pour les spins antiparallèles [13].

Dans le modèle d'Ising, par exemple, l'énergie entre deux spins voisins i et j est donnée par :

$$E_{ij} = -Js_i s_j \quad (2.34)$$

Niedermayer a écrit la probabilité d'établir une liaison entre deux spins voisins en fonction de cette énergie, notée $P_{\text{add}}(E_{ij})$. Dans le modèle d'Ising, E_{ij} ne prend que deux valeurs : $\pm J$. Par conséquent, $P_{\text{add}}(E_{ij})$ n'a besoin d'être définie que pour ces deux points. Si, pour le modèle d'Ising, on fixe $P_{\text{add}}(-J) = 1 - e^{-2\beta J}$ et $P_{\text{add}}(J) = 0$, on retrouve alors soit l'algorithme de Wolff, soit celui de Swendsen-Wang, selon que l'on retourne un seul amas à chaque déplacement ou plusieurs amas dans tout le réseau. Le formalisme de Niedermayer est applicable dans ces deux cas.

Examinons l'algorithme de Niedermayer dans le cadre d'un seul amas, comme dans l'algorithme de Wolff. Tout d'abord, cet algorithme satisfait la condition d'ergodicité : il y a toujours une probabilité non nulle qu'un spin soit isolé dans un amas. En retournant successivement de tels amas, on peut atteindre n'importe quel autre état du système en un nombre fini de mouvements.

Ensuite, considérons la condition de balance détaillée [13]. Soit deux états du système qui diffèrent par le retournement d'un seul amas. Contrairement à l'algorithme de Wolff, ici, des

liaisons peuvent exister entre spins antiparallèles. La probabilité de former un amas est la même dans les deux sens (avant et arrière), sauf en ce qui concerne les spins situés aux frontières de l'amas. Aux frontières, certaines paires de spins sont parallèles, d'autres antiparallèles. Supposons qu'il y ait m paires de spins parallèles qui seront brisées et n paires antiparallèles qui seront créées lors du retournement de l'amas.

La probabilité qu'une liaison ne soit pas établie entre ces spins aux frontières est donnée par $(1 - P_{\text{add}}(-J))^m [1 - P_{\text{add}}(J)]^n$ dans une direction, et $(1 - P_{\text{add}}(-J))^n [1 - P_{\text{add}}(J)]^m$ dans l'autre. La différence d'énergie entre les deux états est [110] :

$$E_b - E_a = 2J(m - n) \quad (2.35)$$

La relation du taux d'acceptation devient alors :

$$\frac{R(a \rightarrow b)}{R(b \rightarrow a)} = e^{2\beta J} \left(\frac{1 - P_{\text{add}}(J)}{1 - P_{\text{add}}(-J)} \right)^{n-m} \quad (2.36)$$

Tout choix de taux d'acceptation $R(a \rightarrow b)$ et $R(b \rightarrow a)$ qui satisfait cette relation assurera la balance détaillée. Lorsque P_{add} est choisi comme dans l'algorithme de Wolff, les taux d'acceptation sont toujours égaux à 1. Cependant, Niedermayer a montré qu'il est possible de choisir d'autres fonctions P_{add} tout en respectant la condition de balance détaillée [13]. Il suffit que :

$$\frac{1 - P_{\text{add}}(-E)}{1 - P_{\text{add}}(E)} = e^{-2\beta J} \quad (2.37)$$

La solution générale à cette équation est donnée par :

$$P_{\text{add}}(E) = 1 - e^{\beta(E-E_0)} \quad (2.38)$$

où E_0 est un paramètre arbitraire. Toutefois, $P_{\text{add}}(E)$ doit rester positif. Ainsi, la probabilité $P_{\text{add}}(E_{ij})$ d'ajouter une liaison entre les sites i et j est définie par :

$$P_{\text{add}}(E_{ij}) = \begin{cases} 1 - e^{-\beta(E_{ij}-E_0)} & \text{si } E_{ij} \leq E_0 \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.39)$$

En général, trois cas de figure se présentent selon les énergies des liens par rapport à la valeur du paramètre E_0 [13] :

1. Si $E_{ij} \leq E_0$ quel que soit ij , les taux d'acceptation pour chaque mouvement peuvent être identiques. Comme E_0 est un paramètre libre, on peut le définir de manière à ce qu'il soit supérieur ou égal à la valeur maximale que E_{ij} peut atteindre, qui correspond à J dans le modèle d'Ising. Cela ouvre la voie à une famille d'algorithmes similaires à celui de Wolff, pour diverses valeurs de $E_0 \geq J$, avec des taux d'acceptation systématiquement égaux à 1. L'algorithme de Wolff correspond précisément à $E_0 = J$. En augmentant E_0 au-delà de cette valeur, la probabilité $P_{\text{add}}(E_{ij})$ tend vers 1, aboutissant à la formation d'amas de plus en plus grands, jusqu'à inclure potentiellement la quasi-totalité des spins du réseau en un seul amas à chaque étape.
2. Si E_0 est choisi de manière à être inférieur à la valeur maximale de E_{ij} , le côté droit de l'équation (2) ne vaut plus 1, et les taux d'acceptation ne peuvent plus être tous égaux à 1. Pour le modèle d'Ising, si $-J \leq E_0 < J$, on obtient alors la relation suivante :

$$\frac{R(a \rightarrow b)}{R(b \rightarrow a)} = e^{\beta(J-E_0)} (e^{2\beta J})^{n-m} \quad (2.40)$$

Similaire à l'algorithme de Metropolis, l'approche optimale consiste à fixer le plus grand des taux d'acceptation à 1, et ajuster l'autre pour respecter cette équation. Cela garantit la balance détaillée, mais au fur et à mesure que E_0 diminue, l'algorithme produit des amas plus petits, avec un taux d'acceptation qui diminue de façon exponentielle pour les mouvements qui augmentent l'énergie du système.

3. Si E_0 est choisi pour être plus petit que la plus petite valeur possible de E_{ij} , qui est $-J$, alors $P_{\text{add}}(E_{ij}) = 0$ pour toutes les paires de spins i et j , donc chaque amas formé ne contient qu'un seul spin. Dans ce cas, les taux d'acceptation sont donnés par :

$$\frac{R(a \rightarrow b)}{R(b \rightarrow a)} = (e^{2\beta J})^{n-m} \quad (2.41)$$

En gardant à l'esprit que m est le nombre de voisins de ce spin unique qui pointent dans la même direction que lui, et n est le nombre de ceux qui pointent dans la direction opposée, nous voyons que cela correspond exactement à l'équation (2.26), qui définit l'algorithme de Metropolis.

3.4 Algorithme de Kawasaki

Les algorithmes présentés précédemment ne sont pas adaptés à la simulation du modèle d'Ising avec un paramètre d'ordre conservé, car inverser un seul spin ou un amas de spins orientés de manière similaire changerait la magnétisation totale, ce qui n'est pas permis. Au lieu de cela, les mouvements de Monte Carlo doivent modifier la valeur d'un certain nombre de spins, de telle sorte que la magnétisation totale reste inchangée. L'algorithme le plus simple répondant à cette condition est l'algorithme de Kawasaki (Kawasaki, 1965), qui fonctionne de la manière suivante [13] :

1. Sélectionner aléatoirement une paire de spins adjacents sur le réseau.
2. Échanger les valeurs des spins au lieu de les inverser, ce qui permet de conserver la magnétisation totale.
3. Pour décider d'échanger ou non une paire de spins, on calcule le changement d'énergie $\Delta E = E_\nu - E_\mu$ entre les états μ et ν du système avant et après l'échange, puis on accepte ou rejette le mouvement avec la probabilité d'acceptation de Metropolis :

$$R(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta \Delta E} & \text{si } \Delta E > 0 \\ 1 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (2.42)$$

Cet algorithme satisfait pleinement les critères d'ergodicité et de balance détaillée. Son ergodicité repose sur le fait que toute configuration de spins sur un réseau fini peut être atteinte en un nombre fini d'étapes, en déplaçant chaque spin individuellement. De plus, la balance détaillée est assurée. Sur un réseau composé de N sites avec un nombre de coordination z , il existe $\frac{zN}{2}$ paires de sites voisins. La probabilité de sélectionner une paire spécifique de spins à un moment donné est donc $g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{2}{zN}$, garantissant que les mouvements avant et arrière respectent les bonnes probabilités de Boltzmann.

La probabilité de sélectionner la même paire pour un mouvement inverse est exactement la même. Le rapport des taux pour les mouvements avant et arrière doit alors satisfaire l'équation [13] :

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)R(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)R(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{R(\mu \rightarrow \nu)}{R(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta \Delta E} \quad (2.43)$$

L'implémentation de l'algorithme de Kawasaki n'est pas compliquée, mais il existe quelques astuces à connaître. Premièrement, si l'on choisit deux spins orientés dans la même direction, il est clair qu'il n'est pas utile d'échanger leurs valeurs, car cela ne changerait pas l'état du réseau. Il est donc judicieux de vérifier, avant de calculer ΔE , si les spins sont effectivement alignés. S'ils le sont, il est préférable de passer directement à l'étape suivante de Monte Carlo pour gagner du temps.

4 Effets de taille finie

Les effets liés à la taille finie d'un système sont déterminants dans l'analyse des transitions de phase et du comportement critique. Lorsqu'un système est de taille finie, ses propriétés thermodynamiques ne suivent pas les mêmes règles que celles observées dans la limite thermodynamique (taille infinie). La théorie de l'échelle de taille finie permet d'analyser le comportement d'un système infini à partir de simulations effectuées sur des systèmes de taille finie. Dans le cadre des transitions continues de phase, le comportement critique d'un système peut être déduit de la dépendance en taille de la partie singulière de l'énergie libre. Selon la théorie de l'échelle de taille finie, cette dépendance est décrite par une relation de mise à l'échelle similaire à celle de l'énergie libre dépendamment de paramètres thermodynamiques, notamment la température T et le champ H . Cette approche repose sur l'homogénéité des systèmes et utilise la taille L du réseau et la température T comme variables principales pour définir la partie singulière de l'énergie libre, qui suit une forme telle que [13] :

$$F(L, T) = L^{-\frac{2-\alpha}{\nu}} F\left(\epsilon L^{\frac{1}{\nu}}\right) \quad (2.44)$$

où $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$. Il est important de noter que les exposants critiques α et ν conservent leurs valeurs pour un réseau infini. Le choix de la variable d'échelle $x = \epsilon L^{\frac{1}{\nu}}$ est motivé par le fait que la longueur de corrélation, qui diverge selon $\epsilon^{-\nu}$ à l'approche de la transition, est limitée par la taille du réseau L .

Les propriétés thermodynamiques comme l'aimantation M , la susceptibilité χ et la capacité thermique C suivent également des formes d'échelle similaires, données par :

$$M = L^{-\frac{\beta}{\nu}} M^0(x) \quad (2.45)$$

$$\chi = L^{\frac{\gamma}{\nu}} \chi^0(x) \quad (2.46)$$

$$C = L^{\frac{\alpha}{\nu}} C^0(x) \quad (2.47)$$

où $M^0(x)$, $\chi^0(x)$, et $C^0(x)$ sont des fonctions d'échelle. Aux points de transition, les propriétés thermodynamiques obéissent à des lois de puissance, permettant ainsi d'estimer les rapports d'exposants critiques. Par exemple, les grandeurs thermodynamiques précédentes suivent respectivement des lois de forme :

$$M \propto L^{-\frac{\beta}{\nu}} \quad (2.48)$$

$$\chi \propto L^{\frac{\gamma}{\nu}} \quad (2.49)$$

$$C \propto L^{\frac{\alpha}{\nu}} \quad (2.50)$$

Ces relations sont utilisées pour estimer les exposants critiques et analyser le comportement du système à différentes tailles de réseau. Par exemple, la Figure II.8 illustre clairement que l'aimantation suit un comportement en loi de puissance, en notant que pour de petites valeurs de x , toutes les données tendent vers une constante, fournissant ainsi une estimation de $M^0(x)$.

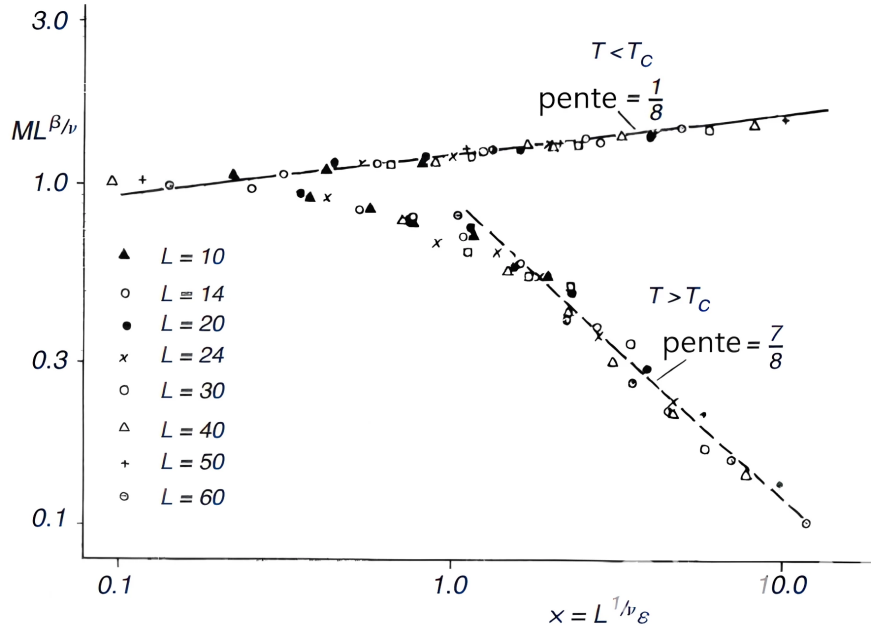


Figure II.8 – Graphique d'échelle de taille finie pour un modèle d'Ising bidimensionnel [16].

Un outil puissant pour caractériser les transitions de phase dans les systèmes finis est l'utilisation du cumulante réduit d'ordre quatre du paramètre d'ordre, introduit par Binder, qui est défini par [120, 121] :

$$U(T, L) = 1 - \frac{\langle M^4 \rangle}{3\langle M^2 \rangle^2} \quad (2.51)$$

L'expression précédente reste valable uniquement pour un modèle de spin sans interaction avec un champ externe où tous les moments impairs disparaissent par symétrie. Pour un système suffisamment grand (c'est-à-dire lorsque $L \rightarrow \infty$) et à différentes températures, le cumulante de Binder U se comporte de la manière suivante :

$$U_4(T, L) \rightarrow \begin{cases} \frac{2}{3} & \text{pour } T < T_c \\ 0 & \text{pour } T > T_c \end{cases} \quad (2.52)$$

La fonction d'échelle associée au cumulante de Binder s'exprime comme :

$$U(T, L) = U^0(x) \quad (2.53)$$

À la température critique $T = T_c$, on a $U(T, L) = U^0(0)$, ce qui correspond à une constante. Cela signifie que le cumulante de Binder est indépendant de l'échelle à ce point. Les courbes de U_4 correspondant à diverses tailles de réseau, convergent vers un même point fixe représentant

la température critique T_c , comme illustré sur la Figure II.9, permettant ainsi d'estimer cette température à partir des simulations [15].

Considérant un système de taille finie L , la température critique $T_c(L)$ peut être exprimée sous la forme [15] :

$$T_c(L) = T_c + \lambda L^{-\frac{1}{\nu}} \quad (2.54)$$

Où λ est une constante de proportionnalité. Dans cette équation, T_c représente la température critique du système dans la limite thermodynamique (lorsque $L \rightarrow \infty$), et ν est l'exposant critique décrivant le comportement de la longueur de corrélation.

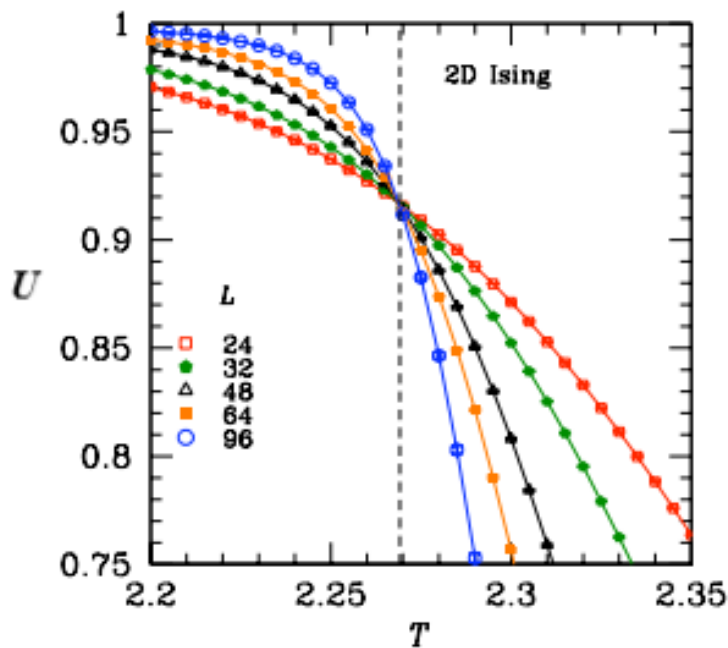


Figure II.9 – Cumulant de Binder avec la température pour le modèle d'Ising bidimensionnel, indiquant une valeur critique $T_c = 2.269$ [17].

D'après l'équation (2.54), la détermination de la température critique T_c dans un système fini permet également d'estimer l'exposant critique ν . En effet, une fois T_c connue, il est possible de tracer la fonction de scaling du cumulant de Binder $U(T, L)$ en fonction de $(T - T_c)L^{1/\nu}$ pour différentes valeurs de T et L . Si les données pour ces différentes tailles de système s'effondrent sur une courbe unique dans la région proche de T_c , comme le révèle la Figure II.10, cela valide la relation d'échelle et permet d'estimer ν . Cette approche permet également, en utilisant des fonctions de mise en échelle appropriées, de déterminer les autres exposants critiques qui expliquent la dynamique du système près du point de transition de phase [15].

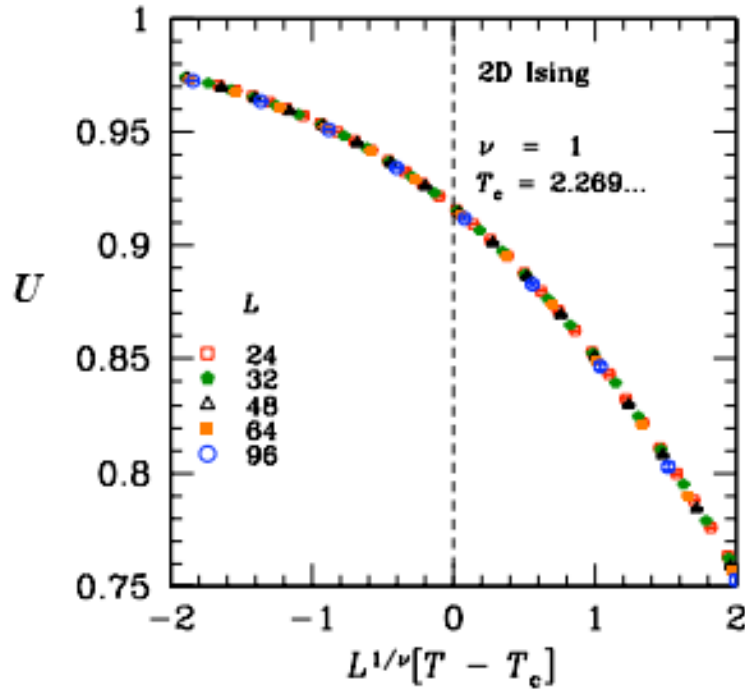


Figure II.10 – Cumulant de Binder pour $T_c = 2.269$ et $\nu = 1$, en fonction de la variable de mise en échelle $(T - T_c)L^{1/\nu}$ [17].

5 Approches analytiques des modèles de spins

5.1 Approximation de champ moyen

La théorie du champ moyen (Mean Field Approximation, MFA) est couramment employée pour simplifier l'étude des comportements physiques complexes, difficiles à traiter directement, en particulier ceux avec un grand nombre de composants interagissant, comme les spins dans un modèle de spin. Elle a été initialement introduite par Pierre Weiss en 1907 pour étudier les transitions de phase en physique statistique [61, 122], mais son champ d'application s'est progressivement élargi à d'autres domaines, comme la théorie des files d'attente [123], la performance des réseaux informatiques et la théorie des jeux [124], ainsi que les modèles épidémiologiques [125].

Dans un système comme le modèle d'Ising, chaque spin interagit avec ses voisins, et la description exacte de ces interactions nécessite de prendre en compte tous les spins simultanément. Cela conduit à des calculs extrêmement complexes, notamment lorsque le nombre de spins devient très grand. L'approche par champ moyen simplifie ce problème en approximant l'influence de tous les autres spins sur un spin donné S_0 par une valeur moyenne, appelée champ effectif ou champ moléculaire [126]. Plutôt que de traiter les interactions individuelles, chaque spin interagit avec un champ moyen qui résume les effets de l'ensemble du système [127]. Cela réduit le problème de plusieurs corps à un problème d'un seul corps, plus facile à analyser.

En pratique, cela consiste à remplacer l'Hamiltonien de base du modèle d'Ising, donné par :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mu h \sum_i S_i \quad (2.55)$$

par un hamiltonien approché :

$$H = -J \sum_i S_i \left(\sum_j \langle S_j \rangle \right) - \mu h \sum_i S_i = -(JM + \mu h) \sum_i S_i \quad (2.56)$$

où M est la valeur moyenne de S_j . En fonction de l'orientation du spin, vers le haut (+1) ou vers le bas (-1), le site possède deux niveaux d'énergie. [127] :

$$\begin{cases} E_i^+ = +(zJM + \mu h) \\ E_i^- = -(zJM + \mu h) \end{cases} \quad (2.57)$$

avec z représentant le nombre de sites adjacents à un site donné. Le calcul classique du paramagnétisme donne la valeur moyenne :

$$\langle S_i \rangle = \tanh \left(\frac{zJM + \mu h}{K_B T} \right) \quad (2.58)$$

La magnétisation vérifie la relation de cohérence suivante :

$$M = \tanh \left(\frac{zJM + \mu h}{K_B T} \right) \quad (2.59)$$

qui s'écrit de la manière suivante :

$$\tanh^{-1}(M) = \frac{zJM}{K_B T} + \frac{\mu h}{K_B T} \quad (2.60)$$

On peut résoudre graphiquement cette équation, qui constitue la base de l'approximation du champ moyen [128]. Les solutions correspondent aux points d'intersection entre la droite $\frac{zJM}{K_B T} + \frac{\mu h}{K_B T}$ et la courbe $\tanh^{-1}(M)$, comme illustré dans la Figure II.11. Ces intersections permettent de déterminer les valeurs possibles de l'aimantation M pour différentes températures et champs extérieurs.

Lorsque le champ externe est positif ($h > 0$), l'équation d'état (2.60) donne trois solutions possibles. Deux d'entre elles, associées à une aimantation négative ($M < 0$), correspondent à des états instables ou métastables. En revanche, la troisième solution, avec une aimantation positive ($M > 0$), représente l'état stable du système, dans lequel l'aimantation s'aligne naturellement avec le champ appliqué. Ce comportement suggère que le terme Jz peut être identifié comme la température critique, en posant $k_B = 1$, ce qui donne :

$$T_C = zJ \quad (2.61)$$

Pour examiner le comportement près de cette température critique, on peut développer en série le terme de droite de l'équation (2.59) en puissances de $\frac{zJM}{K_B T}$, pour $h = 0$. Cela conduit à l'approximation suivante [127] :

$$M \approx \frac{zJM}{K_B T} - \frac{1}{3} \left(\frac{zJM}{K_B T} \right)^3 \quad (2.62)$$

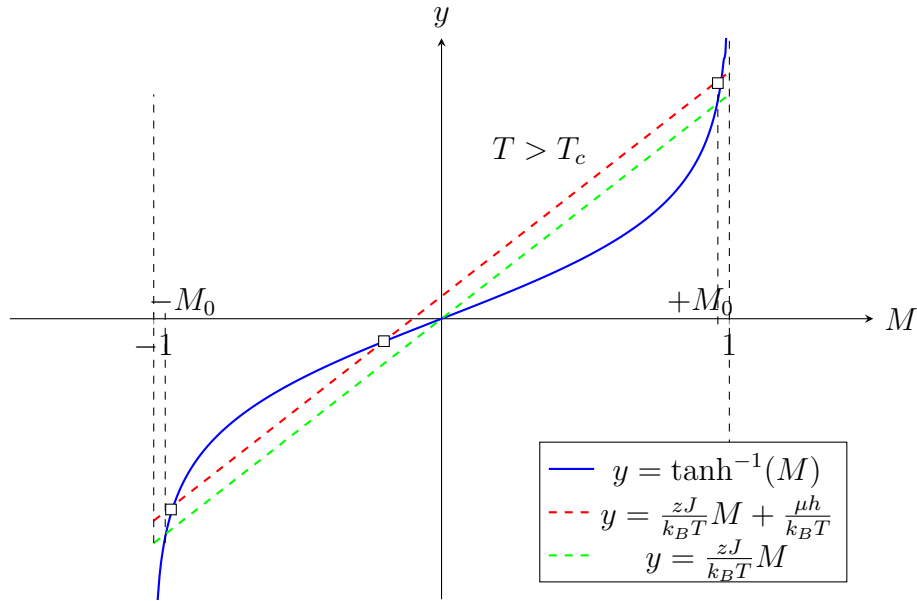


Figure II.11 – Représentation graphique de l'équation (2.60) en absence de champ magnétique h .

Puisque $T_C = zJ$, cette relation permet de trouver que l'aimantation M près de la température critique s'exprime comme :

$$M \approx \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{1/2} \quad (2.63)$$

Cette équation montre que l'aimantation dépend de manière non linéaire de l'écart relatif à la température critique, caractéristique des transitions de phase du second ordre. En dérivant cette équation par rapport à T , on peut également obtenir une expression de la susceptibilité magnétique χ :

$$\chi \approx (T_C - T)^{-1} \quad (2.64)$$

Cela montre que, près de la température critique, la susceptibilité devient divergente selon une relation caractérisée par l'exposant critique $\gamma = 1$. Les valeurs des exposants critiques sont donc $\beta = \frac{1}{2}$ pour l'aimantation et $\gamma = 1$ pour la susceptibilité, conformément aux résultats discutés dans le chapitre précédent [127]. Ces exposants caractérisent l'universalité des transitions de phase du second ordre.

5.2 Méthode de l'amas fini

L'approche de l'amas fini (Fluctuation-Correlation Approximation, FCA) est une méthode simple et efficace pour étudier les diagrammes de phase de certains matériaux. Elle offre des résultats plus précis que l'approximation de champ moyen, tout en conservant sa simplicité [129–131]. La FCA est adaptée aux systèmes où le caractère désordonné du système est représenté par des grandeurs définies sur un ensemble fini de valeurs distinctes. Le principe consiste à fixer tous les spins d'un réseau sauf un, puis à calculer la valeur moyenne de ce spin central sur toutes les configurations. Cela permet de dériver l'équation d'état du système, utilisée pour

déterminer des propriétés telles que la température de transition et d'autres caractéristiques thermodynamiques importantes.

Décrivons l'application de l'approche FCA à un modèle d'Ising pur avec spin-1/2 et interactions entre voisins les plus proches. L'Hamiltonien qui régit ce modèle s'écrit comme suit :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2.65)$$

où $J > 0$, $\sigma_i = \pm 1$, et la somme est effectuée sur l'ensemble des couples de sites adjacents. On désigne par $\langle \sigma_0 \rangle_c$ la valeur moyenne de σ_0 pour une configuration donnée des autres spins σ_i (avec $i \neq 0$ fixés), nous obtenons :

$$\langle \sigma_0 \rangle_c = \frac{\text{Tr } \sigma_0 \exp(-\beta H)}{\text{Tr } \exp(-\beta H)} = \tanh \left(K \sum_{i=1}^z \sigma_i \right) \quad (2.66)$$

où $\beta = \frac{1}{T}$, $K = \beta J$, et la sommation porte sur les z voisins immédiats de σ_0 . Cette relation est exacte, et la magnétisation par site, correspondant à la moyenne thermique de σ_0 , s'obtient en moyennant $\tanh(K \sum_{i=1}^z \sigma_i)$ sur toutes les configurations.

Cependant, cette tâche est extrêmement complexe. L'approximation de champ moyen simplifie cette démarche en approchant :

$$\langle \tanh \left(K \sum_{i=1}^z \sigma_i \right) \rangle \approx \tanh(Kzm) \quad (2.67)$$

Cela conduit à une distribution de probabilité correspondant à l'approximation du champ moyen :

$$P(\{\sigma_i\}) = \prod_i \delta(\sigma_i - m) \quad (2.68)$$

On s'attend à ce que l'approche FCA produise des résultats plus proches des valeurs exactes que ceux obtenus par l'approximation de champ moyen classique, quel que soit la valeur de coordinations. En effet, bien que la FCA néglige les corrélations entre différents spins, elle prend en compte de manière exacte les auto-corrélations, comme la relation $\sigma_i^2 = 1$ pour les spins 1/2. Ainsi, la probabilité associée s'écrit comme suit :

$$P(\{\sigma_i\}) = \prod_i \left(\frac{1+m}{2} \delta(\sigma_i - 1) + \frac{1-m}{2} \delta(\sigma_i + 1) \right) \quad (2.69)$$

Pour faire la moyenne de $\tanh(K \sum_{i=1}^z \sigma_i)$ lorsque les σ_i sont distribués selon cette loi de probabilité approximative, il est plus facile d'utiliser le théorème suivant : l'ensemble de toutes les fonctions réelles bornées de $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_z$ forme un espace euclidien de dimension 2^z . L'ensemble $\{1, \sigma_1, \dots, \sigma_1 \sigma_2, \dots, \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_z\}$, qui contient tous les produits de différents spins, constitue une base orthonormale pour le produit intérieur défini par :

$$\langle f_1 | f_2 \rangle = \frac{1}{2^z} \text{Tr} (f_1(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_z) f_2(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_z)) \quad (2.70)$$

En tenant compte du fait que $\tanh(K \sum_{i=1}^z \sigma_i)$ est invariant sous les permutations des σ_i , l'équation pour la température critique devient :

$$1 = \frac{z}{2^{z-1}} \text{Tr}_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_z} \left(\sigma_1 \tanh \left(K \sum_{i=1}^z \sigma_i \right) \right) = \frac{z}{2^{z-1}} \sum_{l=0}^{z-1} (z-l) \tanh((z-l)K) \quad (2.71)$$

Si, par exemple, $z = 3$ (réseau en nid d'abeilles), nous obtenons :

$$\tanh(K(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)) = \frac{1}{4} (\tanh(3K)) + \tanh(K)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) + \frac{1}{4} (\tanh(3K) - 3 \tanh(K)) \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \quad (2.72)$$

En moyennant cette expression et en approximant $\langle \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \rangle \approx m^3$, on obtient l'équation pour la magnétisation m :

$$m = \frac{3}{4} (\tanh(3K) + \tanh(K)) m + \frac{1}{4} (\tanh(3K) - 3 \tanh(K)) m^3 \quad (2.73)$$

Cette équation permet de déterminer m pour toute plage de températures. Dans cette approche, la température critique s'obtient en résolvant l'équation :

$$1 = \frac{4}{3} (\tanh(3K) + \tanh(K)) \quad (2.74)$$

C'est-à-dire $T_c = 2.10J$, ce qui doit être comparé au résultat du champ moyen : $T_c = 3J$ et à la valeur exacte : $T_c = 1.519J$ [132].

5.3 Théorie du champ effectif

Kaneyoshi [133, 134] a introduit la théorie du champ effectif (EFT), une technique avancée utilisée pour une étude précise des transitions de phase. Contrairement à l'approche traditionnelle du champ moyen, qui présente l'inconvénient majeur d'ignorer les corrélations entre les spins et produit ainsi des résultats éloignés des observations expérimentales, l'EFT intègre ces interactions. En prenant en compte les corrélations entre deux spins, elle permet une estimation beaucoup plus fidèle des grandeurs thermodynamiques et des comportements collectifs.

L'origine de cette théorie s'ancre dans la méthode de l'amas fini, introduite par Boccara [135] et développée par Benyoussef-Boccara [136]. Bien que cette méthode soit historiquement limitée aux systèmes à spins discrets, l'EFT a su élargir son application à des systèmes plus complexes en intégrant des identités telles que l'identité de Callen et l'identité de Suzuki [137]. Ces identités permettent de relier la dynamique locale d'un site du réseau aux propriétés globales, telles que l'aimantation, tout en maintenant une formulation théorique rigoureuse.

Pour simplifier les calculs, l'EFT repose souvent sur l'approximation de découplage, fondée sur l'approximation de Zernike [138]. Cette dernière permet de négliger les corrélations multi-spins tout en conservant les interactions à deux spins, ce qui offre un bon compromis entre précision et simplicité. D'autres techniques, telles que la distribution de probabilité [139], l'opérateur intégral [140], et des approches combinatoires [135, 141], sont également utilisées pour reformuler les équations transcendantales issues des identités de Callen en équations polynomiales, facilitant ainsi leur résolution.

Pour décrire brièvement la théorie du champ effectif (EFT), on considère un réseau de spins $S = \pm \frac{1}{2}$, organisés sur un système ordonné. Ce système, lorsqu'aucun champ extérieur n'est appliqué, est gouverné par un hamiltonien qui modélise les interactions entre spins voisins,

comme décrit dans l'équation (2.1). Ensuite, on se concentre sur un amas de spins $\{S_j; j = 1, 2, \dots, l\}$ entourant un spin particulier S_i [142].

La valeur moyenne $\langle S_i \rangle_c$ pour une configuration de spins donnée c , où les spins $S_i \neq S_j$ (pour $j = 1, 2, \dots, l$), est exprimée de la manière suivante :

$$\langle S_i \rangle_c = \frac{1}{Z} \sum_{S_j} e^{-\beta H(S_i, S_j)} S_i \quad (2.75)$$

Cette moyenne thermique $\langle S_i \rangle_c$ correspond à l'interaction de S_i avec ses voisins S_j . Pour un produit scalaire, cette espérance définit une base orthonormée de dimension 2^z . Ainsi, on peut exprimer $\langle S_i \rangle_c$ sous la forme suivante :

$$\langle S_i \rangle_c = \tanh \left(\beta J \sum_{j=1}^z S_j \right) \quad (2.76)$$

Afin de définir la loi d'état régissant le système permettant de retrouver la température critique, on introduit un opérateur différentiel dans l'identité de Callen [137], noté $D = \frac{d}{dx}$ [38, 143], avec la propriété :

$$e^{Da} f(x) \Big|_{x=0} = f(a) \quad (2.77)$$

Où f est une fonction quelconque et a une constante. L'identité de Callen prend en compte les interactions exactes dans l'amas et s'écrit ainsi :

$$\langle S_i \rangle_c = \langle \tanh(\beta E_i) \rangle \quad (2.78)$$

Où E_i est l'énergie résultant des interactions entre S_i et les autres spins dans l'amas. Cette énergie s'exprime comme suit :

$$E_i = -J \sum_{j=1}^z S_j \quad (2.79)$$

Ainsi, l'équation (2.78) devient :

$$\langle S_i \rangle_c = \left\langle e^{DK \sum_{j=1}^z S_j} \right\rangle \tanh(h) \Big|_{x=0} \quad (2.80)$$

Ou bien :

$$\langle S_i \rangle_c = \left\langle \prod_{j=1}^z e^{DK S_j} \right\rangle \tanh(h) \Big|_{x=0} \quad (2.81)$$

z est le nombre des voisins. Ce développement utilise les fonctions hyperboliques et les termes d'interaction entre spins voisins. On peut utiliser l'approximation au premier ordre :

$$e^{DK S_j} = \cosh(DK) + S_j \sinh(DK) \quad (2.82)$$

Ainsi, la relation (2.81) devient :

$$\langle S_i \rangle_c = \left\langle \prod_{j=1}^z [\cosh(DK) + S_j \sinh(DK)] \right\rangle \tanh(h) \Big|_{x=0} \quad (2.83)$$

En utilisant la formule du développement binomial, on développe facilement l'équation (2.83) et on obtient une expression plus détaillée :

$$\langle S_i \rangle_c = \sum_{k=1}^z \binom{n}{k} \cosh(DK)^{(z-k)} (S_j \sinh(DK))^k \langle \tanh(h) \rangle \Big|_{x=0} \quad (2.84)$$

En appliquant cette expansion à un réseau carré, on simplifie l'équation en supprimant les termes avec des exposants pairs, ne retenant que les contributions impaires. Cela conduit à l'équation d'état reliant l'aimantation m à la température et aux interactions entre spins :

$$m = \langle \langle S_i \rangle_c \rangle = \frac{1}{2} \left[\tanh(4K + 2 \tanh(2K))m + \frac{1}{2} \left[\tanh(4K - 2 \tanh(2K))m^3 \right] \right] \quad (2.85)$$

Les corrélations multi-spins sont négligées, comme indiqué par :

$$\langle S_1 S_2 S_3 \rangle = \langle S_1 \rangle \langle S_2 \rangle \langle S_3 \rangle = m^3 \quad (2.86)$$

Il est possible de déterminer la température de transition à partir de l'équation suivante (2.85) :

$$1 = \frac{1}{2} [\tanh(4K) + 2 \tanh(2K)] \quad (2.87)$$

Cela donne $T_c = 3,089J$. Cette valeur se rapproche davantage du résultat exact (2,269) [92] que de celui obtenu par la méthode MFA qui est de 2,39, ce qui indique que l'approche EFT fournit des résultats plus précis que la méthode MFA.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DES NANOMATÉRIAUX COEUR-COQUILLE (CORE-SHELL) : CAS DES NANOFILS ET NANOTUBES

Ces dernières années, la nanoscience et la nanotechnologie se sont imposées comme des domaines de recherche majeurs, grâce à leur potentiel révolutionnaire dans divers secteurs stratégiques, tels que l'énergie, l'environnement et la médecine. Parmi les avancées récentes, les matériaux magnétiques de basse dimension, tels que les nanofils, les nanotubes, les nanorods, les nanofeuillets et les nanoparticules, ont suscité un vif intérêt. Ces matériaux ont été largement étudiés, tant théoriquement qu'expérimentalement, en raison de leurs propriétés physiques uniques [144–147]. En particulier, les nanostructures de type cœur-coquille, composées d'un noyau central entouré d'une coquille de composition différente, contribuent de manière déterminante à l'ajustement des caractéristiques des matériaux. Cette conception particulière favorise l'optimisation des propriétés essentielles, telles que l'anisotropie magnétique (la dépendance directionnelle des propriétés magnétiques) et la stabilité de l'aimantation, des qualités essentielles pour des applications technologiques avancées. Les nanofils et nanotubes à structure cœur-coquille, représentant des exemples remarquables de structures quasi unidimensionnelles, suscitent un intérêt croissant grâce à leurs propriétés exceptionnelles issues de leur taille réduite et de leur structure singulière. Ces matériaux, considérés comme quasi unidimensionnels, se distinguent par un rapport surface/volume extrêmement élevé par rapport aux matériaux massifs, leur conférant des caractéristiques remarquables [148, 149]. À l'échelle nanométrique, les effets de surface et les interactions entre les différentes couches du matériau deviennent prépondérants. Les nanofils semi-conducteurs illustrent particulièrement bien ce potentiel grâce à leur flexibilité exceptionnelle du point de vue de la composition et de l'organisation structurale. La possibilité de concevoir des hétérostructures radiales et axiales offre un avantage significatif : ces nanofils peuvent être dotés de propriétés électroniques et magnétiques ajustables, facilitant leur adaptation à des applications spécifiques et à des besoins technologiques variés, telles que la spintronique, la thermoélectricité et la détection biomédicale. Dans le cas de la spintronique, par exemple, les nanofils et nanotubes à structure cœur-coquille peuvent être utilisés pour contrôler

le flux de spin des électrons dans des dispositifs magnétiques miniaturisés, permettant ainsi de concevoir des dispositifs plus efficaces pour le stockage de données ou les capteurs. Dans le cadre expérimental, la fabrication des nanofils et des nanotubes repose sur diverses méthodes adaptées aux propriétés spécifiques et aux applications ciblées. Parmi ces techniques, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se distingue par sa capacité à contrôler avec précision la croissance des nanostructures, telles que les structures nanométriques telles que les nanotubes de carbone et les nanofils à caractère semi-conducteur [150]. Les réactions hydrothermales combinées à des techniques d'électrodéposition sont également largement employées, notamment pour la synthèse de nanotubes cœur-coquille comme les NiCoS-NiS, en exploitant des conditions soigneusement régulées de température et de pression. Ces matériaux trouvent des applications prometteuses dans les supercondensateurs asymétriques [151]. Le mouillage de matrice poreuse est une autre méthode couramment utilisée, où des membranes agissent comme moules pour la production de nanofils et de nanotubes métalliques. Cette technique permet un contrôle précis de leur morphologie, comme en témoignent les exemples des nanotubes FeNi et Co-Ni [152]. De plus, des traitements solvothermaux ont été employés pour déposer des couches de dioxyde de titane (TiO) sur des nanotubes de carbone. Après un traitement thermique sous flux d'ammoniac, ces structures ont permis de produire des nanocomposites de nitrure de titane (TiN)-nanotubes de carbone, ouvrant la voie à des applications avancées dans divers domaines [153]. Dans le cadre théorique, diverses approches ont été employées pour analyser les propriétés des nanotubes et nanofils à structure cœur-coquille, notamment la théorie du champ moyen (MFT), la théorie du champ effectif (EFT) et les simulations Monte Carlo (MCS). Ces méthodes permettent de comprendre les comportements magnétiques et thermiques complexes de ces nanostructures. La théorie du champ effectif (EFT) a été largement exploitée pour étudier les transitions de phase magnétique et les boucles d'hystérésis dans des structures cœur-coquille, en particulier dans les nanotubes Ising à spins mixtes. Par exemple, Jiang et al. ont utilisé cette méthode pour analyser les propriétés magnétiques et thermiques de nanoparticules ferrimagnétiques hexagonales à spins mixtes ($3/2$, $5/2$) de type core-shell [154]. D'autres recherches ont montré que les nanotubes ferrimagnétiques à spins mixtes ($1/2$ et 1) présentent des comportements critiques remarquables, y compris des points critiques et tricritiques [155, 156]. De plus, l'application de l'EFT a révélé que des nanofils cylindriques à structure cœur-coquille peuvent exhiber des événements de renversement magnétique et des pics de susceptibilité magnétique distincts à basse température [157]. Les simulations Monte Carlo (MCS), une méthode reconnue pour son efficacité dans l'analyse des systèmes complexes, ont également été utilisées pour explorer les propriétés magnétiques des nanotubes à structure cœur-coquille. Par exemple, Liu et al. ont appliqué cette méthode pour étudier l'hystérésis magnétique et l'impact de paramètres tels que le couplage d'échange et l'anisotropie ionique sur des nanotubes à spins mixtes (1 , $3/2$) [158]. Des études récentes, notamment celles de Masrour et Jabar, ont mis en évidence des comportements critiques complexes, comme des boucles d'hystérésis triples, dans des nanotubes cœur-coquille à spins mixtes (1 , $3/2$) [159]. Le dopage des matériaux nanostructurés est une méthode essentielle pour modifier leurs propriétés magnétiques, électriques ou optiques. Cependant, l'intégration et l'activation des dopants à l'échelle nanométrique restent des défis technologiques majeurs. Le contrôle précis des impuretés dopantes est indispensable pour ajuster les caractéristiques des nanofils et des nanotubes en vue de leur utilisation dans des applications spécifiques. L'intérêt croissant pour les systèmes magnétiques à dilution de surface découle de la difficulté à obtenir des matériaux magnétiques avec des surfaces parfaites et homogènes. En réalité, même les aimants les plus avancés contiennent des impuretés inévitables, qu'elles soient introduites de

manière contrôlée ou qu'elles résulteront de défauts dans la structure cristalline. Ces impuretés exercent une incidence marquée sur le comportement magnétique des matériaux, notamment en influençant la température de compensation et les phénomènes d'hystérésis, comme le montrent plusieurs études récentes [160–163]. Elles influencent à la fois le comportement magnétique et les transitions de phase, l'hystérésis ainsi que les points de compensation, en fonction de la concentration et de la répartition des impuretés.

Dans ce chapitre, nous cherchons à comprendre en profondeur les propriétés magnétiques des structures à base de nanofils et de nanotubes avec des architectures cœur-coquille.

Dans un premier temps, nous présenterons une revue des nanostructures cœur-coquille, en mettant en évidence leurs caractéristiques physiques, leurs applications potentielles et les principaux modèles théoriques utilisés pour décrire leur comportement magnétique. Dans la deuxième section, nous étudierons les nanotubes ferrimagnétiques à structure cœur-coquille hexagonale avec des spins mixtes (2, 3/2). Une analyse comparative entre les simulations Monte Carlo (MCS) et l'approximation du champ moyen (MFA) nous permettra d'évaluer l'efficacité de chaque méthode pour prédire les comportements magnétiques de ces systèmes. Dans la troisième section, nous analyserons les propriétés magnétiques d'un nanofil hexagonal Ising à spins mixtes (1, 2) avec une structure cœur-coquille, en mettant en lumière l'impact des interactions et de la géométrie de la structure. Enfin, dans la quatrième section, nous utiliserons les MCS pour explorer les propriétés magnétiques et les diagrammes de phase d'un nanotube ferrimagnétique hexagonal Ising à spins mixtes (5/2, 2). Nous étudierons en particulier l'effet de la dilution de surface et de la concentration d'impuretés non magnétiques sur les températures critiques et les courbes d'hystérésis.

1 Généralités sur les nanostructures cœur-coquille

Les structures cœur-coquille sont des matériaux cristallins, constitués soit de semiconducteurs, soit de métaux, et présentent une forme sphérique avec des dimensions nanométriques. Leur diamètre total varie généralement entre 1 et 10 nm. Ces structures sont composées de deux phases distinctes : un cœur métallique interne entouré d'une coquille externe formée d'un autre métal, comme l'illustre la Figure III.1.

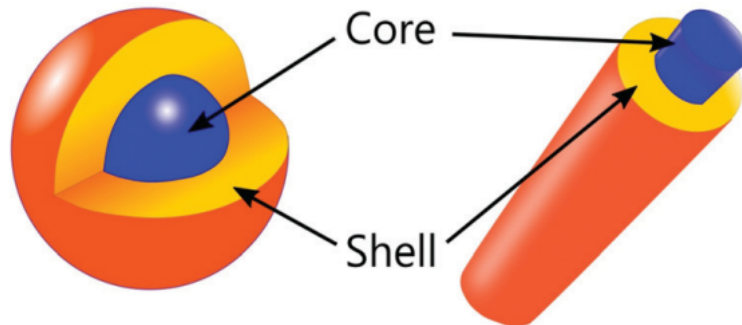


Figure III.1 – Schéma de la nanoparticule cœur-coquille et du nanofil/nanorod cœur-coquille [18].

Cette architecture, fréquemment représentée par la notation A@B dans la littérature, met en évidence le fait que seul le métal constituant la coquille est en contact direct avec l'environnement. En entourant le cœur, la coquille joue un rôle protecteur, préservant ainsi le cœur

des interactions extérieures et limitant son oxydation, comme en témoigne la protection fournie par la coquille de ZnO contre l'oxydation du cœur de Fe dans les nanoparticules Fe@ZnO. Par ailleurs, la coquille peut moduler les propriétés électroniques et catalytiques du matériau en influençant les interactions entre le cœur et son environnement, ce qui permet d'optimiser ses performances dans une variété d'applications, telles que la catalyse, l'électronique, les biotechnologies, la photoluminescence, les capteurs, la piézoélectricité, le stockage d'énergie, les cellules solaires et la capture du CO₂ [18, 164].

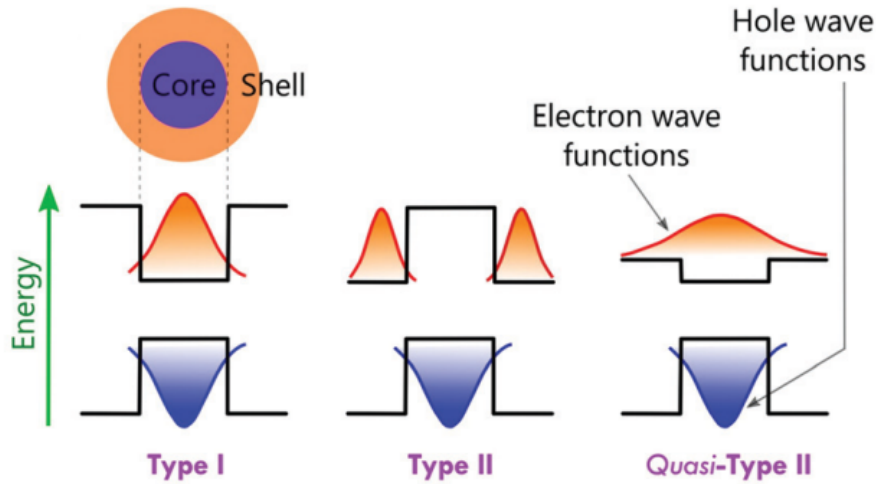


Figure III.2 – Représentations schématiques des diagrammes de bandes d'énergie et de la localisation des porteurs de charge dans différents types de structures cœur-coquille [18].

Les matériaux cœur-coquille possèdent des propriétés électroniques uniques grâce à l'alignement des bandes d'énergie à l'interface entre le cœur et la coquille. Cet alignement influence directement la répartition des porteurs de charge, permettant ainsi de classer ces structures en différentes catégories, comme le montre la Figure III.2, offrant ainsi un contrôle précis de leurs caractéristiques électroniques et optiques. Ces catégories comprennent [18] :

- **Type-I** : Dans cette configuration, la coquille présente un gap énergétique plus large que celui du cœur, ce qui confine les porteurs de charge (électrons ou trous) dans la région du cœur. La coquille empêche les porteurs de charge de migrer vers elle, protégeant ainsi le cœur et préservant ses propriétés. Ce type de structure est fréquemment utilisé dans des applications biologiques, telles que le marquage des cellules, ainsi que dans les télécommunications optiques pour la fabrication de diodes électroluminescentes (C. Javaux, 2012).
- **Type-II** : Dans cette structure, les niveaux d'énergie des bandes sont décalés, entraînant une répartition des porteurs de charge entre le cœur et la coquille. Par exemple, les électrons peuvent être localisés dans le cœur, tandis que les trous se déplacent vers la coquille, ou vice versa.
- **Quasi-Type-II** : Cette variante du Type-II se produit lorsque le décalage des bandes d'énergie est faible. Dans ce cas, bien que les porteurs de charge soient partiellement délocalisés sur l'ensemble de la nanostructure, une partie reste confinée soit dans le cœur, soit dans la coquille.

Les nanostructures cœur-coquille sont généralement fabriquées à l'aide de méthodes de synthèse colloïdale, qui permettent de contrôler la taille, la forme et les propriétés des nanoparticules. Ces techniques reposent sur la formation de nanoparticules dans une solution homogène, où des précurseurs chimiques réagissent pour créer des structures de type cœur-coquille, comme l'illustre la Figure III.3. Les principales stratégies de croissance incluent :

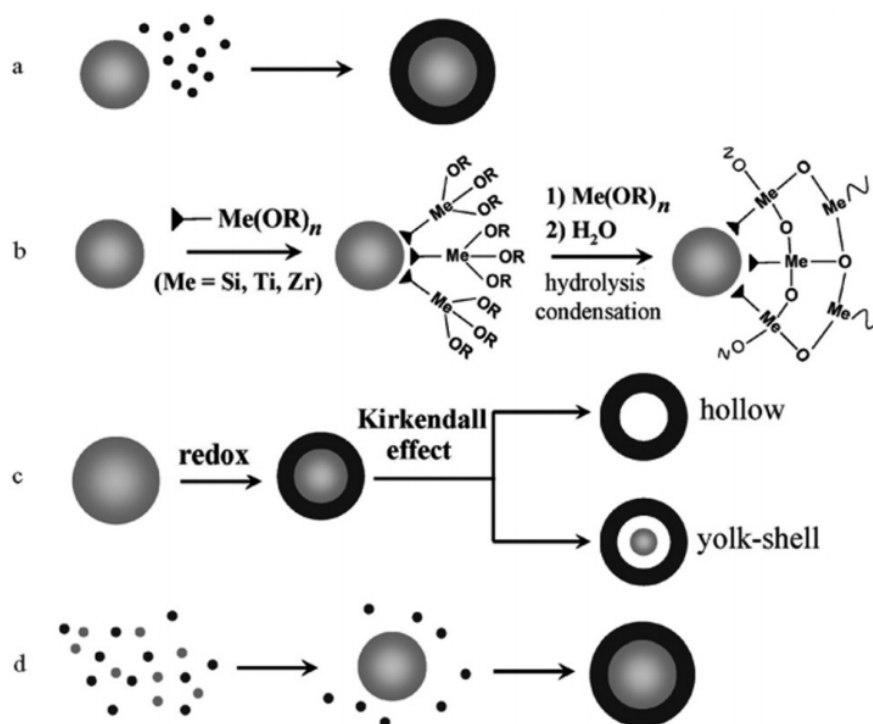


Figure III.3 – Schéma des différents mécanismes de formation des hétérostructures cœur-coquille. (a) Nucléation directe et croissance de la couche de coquille sur des cœurs préformés. (b) Croissance de la couche de coquille après activation chimique du cœur. (c) Remplacement redox sacrificiel de la région/surface externe du cœur. (d) Croissance auto-contrôlée en une seule étape du cœur et de la coquille [18].

- **Nucléation et croissance directe de la coquille sur des cœurs préformés :**
Dans cette méthode, le cœur est d'abord synthétisé indépendamment et stabilisé avant d'être exposé aux précurseurs de la coquille. La coquille se forme ensuite directement sur la surface du cœur par une réaction chimique, généralement à température ambiante ou modérée. Ce processus permet de former des structures cœur-coquille bien définies avec un contrôle précis de l'épaisseur de la coquille.
- **Formation de la coquille après activation chimique du cœur :**
Dans cette approche, le cœur est d'abord préparé, puis il subit une activation chimique, qui peut impliquer un traitement de surface pour accroître sa réactivité. Cette activation permet d'améliorer l'adhésion de la coquille au cœur ou d'introduire des sites réactifs favorisant la croissance de la coquille. Une fois l'activation effectuée, les précurseurs de la coquille sont ajoutés, entraînant sa croissance autour du cœur, souvent de manière plus uniforme et contrôlée.
- **Remplacement redox sacrificiel de la région ou de la surface externe du cœur :**
Cette méthode repose sur des réactions redox où une région spécifique du cœur est sacrifiée pour créer la coquille. En pratique, cela implique une réaction chimique dans laquelle

des ions ou des molécules réactifs oxydent la surface du cœur, remplaçant ainsi une partie du matériau par un autre. Cette stratégie est souvent utilisée pour les matériaux nécessitant un remplacement de surface spécifique, comme les cœurs métalliques enveloppés de matériaux plus résistants à l'oxydation ou à d'autres conditions environnementales. Elle permet de créer des coquilles très fines et homogènes.

• **Croissance auto-contrôlée en une seule étape du cœur et de la coquille :**

Dans cette méthode, le cœur et la coquille se forment simultanément au cours d'une seule étape de réaction. Ce processus auto-contrôlé est souvent obtenu par l'utilisation de réactifs qui, en fonction des conditions de température, de concentration et de temps, favorisent la formation coordonnée du cœur et de la coquille. Ce procédé est particulièrement utile pour la production de nanostructures cœur-coquille complexes, car il offre une grande flexibilité dans la conception des matériaux tout en minimisant le nombre d'étapes nécessaires. Ce type de croissance permet de créer des structures d'une grande uniformité et de contrôler finement les propriétés des deux phases, cœur et coquille, simultanément.

Une autre structure cœur-coquille d'un intérêt particulier dans la littérature est celle à coquilles multiples. Ces nanostructures suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés fonctionnelles uniques, issues de la superposition de plusieurs couches autour d'un cœur central. Un exemple représentatif de cette configuration est la nanoparticule $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag-SiO}_2\text{-SnO}_2$. Cette structure est constituée d'un cœur en hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), connu pour ses propriétés magnétiques et photocatalytiques. Autour de ce cœur, une première coquille en argent (Ag) est déposée, améliorant la conductivité électrique et induisant des effets plasmoniques. Une seconde coquille en silice (SiO_2) est ajoutée afin de servir de barrière protectrice et d'isolant, contrôlant les interactions entre l'argent et la couche externe. Enfin, une troisième coquille en dioxyde d'étain (SnO_2) apporte des propriétés semi-conductrices essentielles, notamment pour des applications liées à la détection de gaz et à l'électronique. Un élément clé de cette architecture est la couche intermédiaire en SiO_2 , qui joue un rôle fondamental dans la régulation du couplage entre l'argent et le SnO_2 comme illustré sur la Figure III.4 [19].

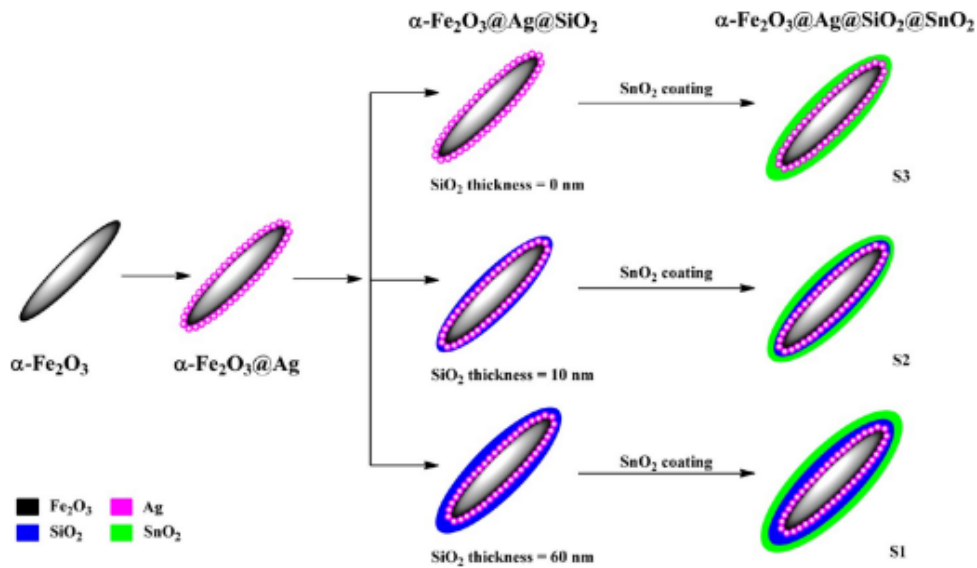


Figure III.4 – Processus de fabrication de la nanoparticule cœur-coquille $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag-SiO}_2\text{-SnO}_2$. [19].

2 Contribution 1 : Étude comparative de la théorie du champ moyen et des simulations de Monte Carlo des propriétés magnétiques dans un nanotube ferrimagnétique à spins mixtes (3/2, 2) avec une structure cœur-coquille. (*Ferroelectrics* 615.1 (2023) : 223-240)

2.1 Cadre théorique et modèle

Nous considérons un modèle de nanotube ferrimagnétique hexagonal à spins mixtes dans le cadre de la théorie d'Ising. Le modèle considère un noyau ferromagnétique à spins 3/2 et une coquille de surface ferromagnétique à spins 2, avec un couplage d'échange ferrimagnétique entre ces couches. Le total des spins dans le nanotube est égal à $N_T = 30N$, chaque couche hexagonale comportant trente spins : douze spins-3/2 dans le noyau et dix-huit spins-2 dans la coquille, comme il est illustré dans la Figure III.5.

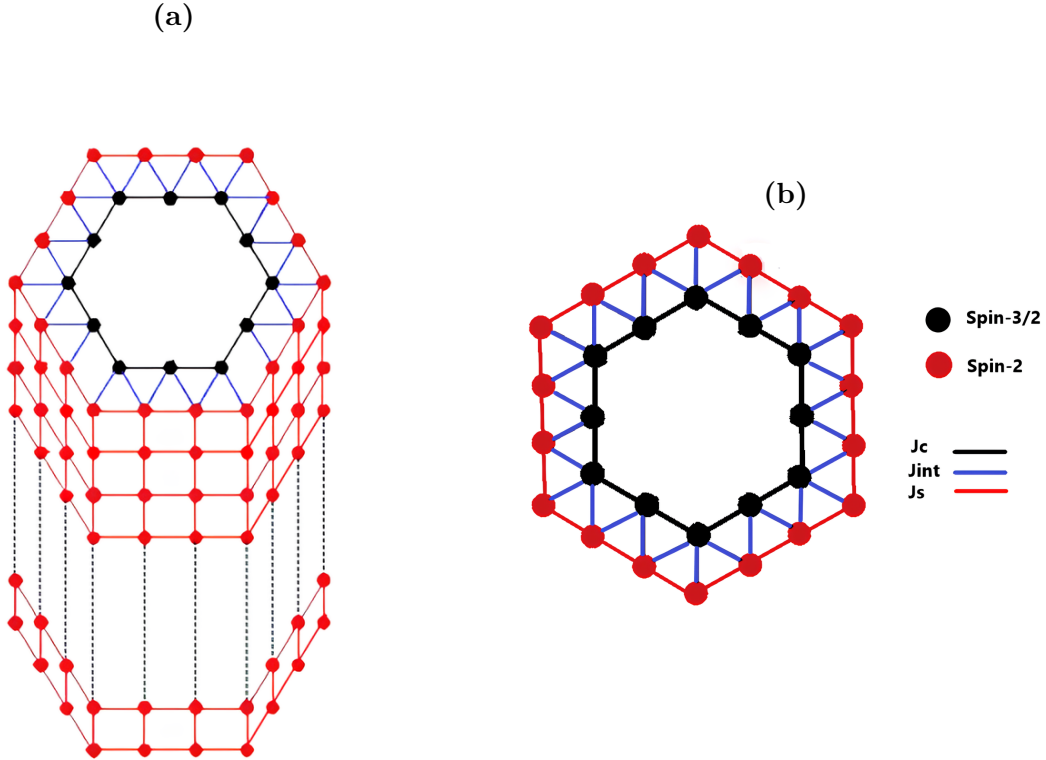


Figure III.5 – Un schéma illustratif d'un nanotube hexagonal à structure cœur-coquille : (a) vue tridimensionnelle, (b) coupe transversale. Les cercles noirs représentent les atomes magnétiques du cœur, et les cercles rouges symbolisent les atomes magnétiques de la coquille [20].

L'expression du Hamiltonien du système est la suivante :

$$H = -J_c \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - J_s \sum_{\langle kl \rangle} S_k^z S_l^z - J_{int} \sum_{\langle ik \rangle} \sigma_i^z S_k^z - D_c \sum_i (\sigma_i^z)^2 - D_s \sum_k (S_k^z)^2 - h \left(\sum_i \sigma_i^z + \sum_k S_k^z \right) \quad (3.1)$$

Les moments de spin associés aux ions du cœur et de la coquille sont $\sigma_i^z = \pm 3/2, \pm 1/2$ et $S_k^z = \pm 2, \pm 1, 0$, respectivement. Où J_{int} désignant la constante d'échange antiferromagnétique entre spins adjacents du noyau et de la coquille, et J_c et J_s sont les constantes de couplage d'échange propres à chaque couche. Le champ magnétique externe h affecte chaque spin, tandis que les constantes d'anisotropie magnétique des couches du noyau et de la coquille sont notées D_c et D_s , respectivement.

❖ Approximation du champ moyen

Cette approche demeure un outil puissant pour l'étude des systèmes de spins complexes [145], bien qu'elle néglige toutes les corrélations de spins. En utilisant la variation principale basée sur l'inégalité de Gibbs-Bogoliubov pour l'énergie libre [165, 166] :

$$G(H) \leq \varphi = G(H_0) + \langle H - H_0 \rangle \quad (3.2)$$

où $G(H_0)$ est l'énergie libre moyenne d'un Hamiltonien effectif H_0 en fonction des paramètres variationnels, $\langle H - H_0 \rangle$ est la valeur moyenne calculée dans l'ensemble défini par H_0 , et $G(H)$ est l'énergie libre réelle de l'Hamiltonien H donnée par l'Équation (3.1). Dans cet article, on suppose que l'Hamiltonien effectif H_0 a la forme suivante :

$$\begin{aligned} H_0 = & -\lambda_{\sigma 1} \sum_{i=1}^N \sigma_i^z - \lambda_{\sigma 2} \sum_{j=1}^N \sigma_j^z - \lambda_{s1} \sum_{k=1}^N S_k^z - \lambda_{s2} \sum_{l=1}^N S_l^z - D_c \sum_{i=1}^N (\sigma_i^z)^2 - D_c \sum_{j=1}^N (\sigma_j^z)^2 \\ & - D_s \sum_{k=1}^N (S_k^z)^2 - D_s \sum_{l=1}^N (S_l^z)^2 - h \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i^z + \sum_{k=1}^N S_k^z \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

où $\lambda_{\sigma 1}, \lambda_{\sigma 2}, \lambda_{s1}, \lambda_{s2}$ sont des paramètres variationnels liés respectivement aux spins : $\sigma_1 = \frac{3}{2}$ dans les coins des couches de cœur, $\sigma_2 = \frac{3}{2}$ au milieu des côtés des couches de cœur, $S_1 = 2$ dans les coins des couches de coquille, et $S_2 = 2$ au milieu des côtés des couches de coquille.

$$\begin{cases} \lambda_{\sigma 1} = 2J_c m_{c1} + 2J_c m_{c2} + J_{int} m_{s1} + 2J_{int} m_{s2}, \\ \lambda_{\sigma 2} = 2J_c m_{c1} + 2J_c m_{c2} + 2J_{int} m_{s2}, \\ \lambda_{s1} = J_{int} m_{c1} + 2J_s m_{s1} + 2J_s m_{s2}, \\ \lambda_{s2} = J_{int} m_{c1} + J_{int} m_{c2} + 2J_s m_{s1} + 2J_s m_{s2}. \end{cases} \quad (3.4)$$

Les équations suivantes fournissent respectivement la fonction de partition approximative et l'énergie libre G_0 :

$$Z_0 = \text{Tr} (\exp (-\beta H_0)) = \text{Tr} \left(\exp \left(-\frac{H_0}{T} \right) \right) \quad (3.5)$$

$$G_0 = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_0) \quad (3.6)$$

avec $\beta = -\frac{1}{k_B T}$, où k_B est la constante de Boltzmann (pour simplifier, nous prendrons $k_B = 1$).

L'expression pour l'énergie libre variationnelle φ de l'Équation (3.2) est exprimée comme suit :

$$\begin{aligned}
\frac{\varphi}{6N} = & -\frac{1}{\beta} \ln \left(2 \cosh \left(\frac{3}{2} \beta \lambda_{\sigma_1} \right) e^{\frac{9}{4} \beta D_c} + 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \lambda_{\sigma_1} \right) e^{\frac{1}{4} \beta D_c} \right) \\
& -\frac{1}{\beta} \ln \left(2 \cosh \left(\frac{3}{2} \beta \lambda_{\sigma_2} \right) e^{\frac{9}{4} \beta D_c} + 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \lambda_{\sigma_2} \right) e^{\frac{1}{4} \beta D_c} \right) \\
& -\frac{1}{\beta} \ln \left(2 \cosh (2\beta h_{s_1}) e^{4\beta D_s} + 2 \cosh (\beta \lambda_{s_1}) e^{\beta D_s} + 1 \right) \\
& -2\frac{1}{\beta} \ln \left(1 + 2 \cosh (2\beta \lambda_{s_2}) e^{4\beta D_s} + 2 \cosh (\beta \lambda_{s_2}) e^{\beta D_s} \right) \\
& + \lambda_{\sigma_1} m_{c1} + \lambda_{\sigma_2} m_{c2} + \lambda_{s1} m_{s1} + \lambda_{s2} m_{s2} \\
& - 2J_c m_{c1} m_{c2} - J_c m_{c1}^2 - 3J_{\text{int}} m_{c1} m_{s2} - J_{\text{int}} m_{c1} m_{s1} \\
& - J_c m_{c2}^2 - J_{\text{int}} m_{c2} m_{s2} - J_s m_{s1}^2 - 3J_s m_{s1} m_{s2} - J_s m_{s2}^2.
\end{aligned} \tag{3.7}$$

où $m_{c1} = \langle \sigma_i \rangle$, $m_{c2} = \langle \sigma_j \rangle$, $m_{s1} = \langle S_k \rangle$, et $m_{s2} = \langle S_l \rangle$ sont respectivement les paramètres d'ordre correspondant aux magnétisations par site des sous-réseaux (L_{σ_1}) , (L_{σ_2}) , (L_{s1}) , et (L_{s2}) .

Les équations du champ moyen suivantes sont obtenues en minimisant l'énergie libre par rapport aux paramètres variationnels et aux paramètres d'ordre :

$$m_{c1} = \frac{3 \sinh \left(\frac{3}{2} \beta \lambda_{\sigma_1} \right) e^{\frac{9}{4} \beta D_c} + \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \lambda_{\sigma_1} \right) e^{\frac{1}{4} \beta D_c}}{2 \cosh \left(\frac{3}{2} \beta \lambda_{\sigma_1} \right) e^{\frac{9}{4} \beta D_c} + 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \lambda_{\sigma_1} \right) e^{\frac{1}{4} \beta D_c}} \tag{3.8}$$

$$m_{c2} = \frac{3 \sinh \left(\frac{3}{2} \beta \lambda_{\sigma_2} \right) e^{\frac{9}{4} \beta D_c} + \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \lambda_{\sigma_2} \right) e^{\frac{1}{4} \beta D_c}}{2 \cosh \left(\frac{3}{2} \beta \lambda_{\sigma_2} \right) e^{\frac{9}{4} \beta D_c} + 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \lambda_{\sigma_2} \right) e^{\frac{1}{4} \beta D_c}} \tag{3.9}$$

$$m_{s1} = \frac{4 \sinh (2\beta h_{s1}) e^{4\beta D_s} + 2 \sinh (\beta \lambda_{s1}) e^{\beta D_s}}{1 + 2 \cosh (2\beta h_{s1}) e^{4\beta D_s} + 2 \cosh (\beta \lambda_{s1}) e^{\beta D_s}} \tag{3.10}$$

$$m_{s2} = \frac{4 \sinh (2\beta h_{s2}) e^{4\beta D_s} + 2 \sinh (\beta \lambda_{s2}) e^{\beta D_s}}{1 + 2 \cosh (2\beta h_{s2}) e^{4\beta D_s} + 2 \cosh (\beta \lambda_{s2}) e^{\beta D_s}} \tag{3.11}$$

La magnétisation par site du noyau et de la coquille sont définies par :

$$m_c = \frac{m_{c1} + m_{c2}}{2} \tag{3.12}$$

$$m_s = \frac{6m_{s1} + 12m_{s2}}{18} \tag{3.13}$$

La magnétisation totale par site est définie comme :

$$m_{\text{tot}} = \frac{12m_c + 18m_s}{30} \tag{3.14}$$

Nous trouverons plusieurs solutions en résolvant numériquement les équations auto-cohérentes (3.8), (3.9), (3.10) et (3.11) par itérations. La solution qui minimise l'énergie libre (3.7) indique la phase d'équilibre stable. De plus, en notant l'existence d'une continuité des magnétisations par site lorsque $m_c = m_s = 0$, les températures critiques (T_c) caractérisant la transition de phase de type second ordre sont identifiées.

❖ Simulation de Monte Carlo

La simulation de Monte Carlo utilisant l'algorithme de Metropolis est utilisée dans ce cas. Les données ont été obtenues en effectuant 10^5 étapes de Monte Carlo par site, en écartant les 10^4 premières étapes par site pour atteindre l'équilibre du système. Pour simuler le modèle, nous utilisons l'algorithme de Metropolis en appliquant la méthode de simulation MC avec échantillonnage d'importance par retournement simple de spin standard, en imposant des conditions aux limites libres dans le plan xy et des conditions périodiques le long de l'axe z .

Les magnétisations du noyau et de la coquille sont calculées comme suit :

$$M_c = \frac{1}{N_c L} \sum_i \sigma_i^z \quad (3.15)$$

$$M_s = \frac{1}{N_s L} \sum_k S_k^z \quad (3.16)$$

La magnétisation totale est donnée par :

$$M_{\text{tot}} = \frac{N_s M_s + N_c M_c}{N_s + N_c} \quad (3.17)$$

2.2 Propriétés magnétiques et diagrammes de phase

Dans cette partie, l'étude a porté sur les diagrammes de phase ainsi que sur les dépendances en température des caractéristiques magnétiques du système pour différentes valeurs des interactions d'échange (J_{int} et J_s) et des anisotropies à un ion (D_s et D_c).

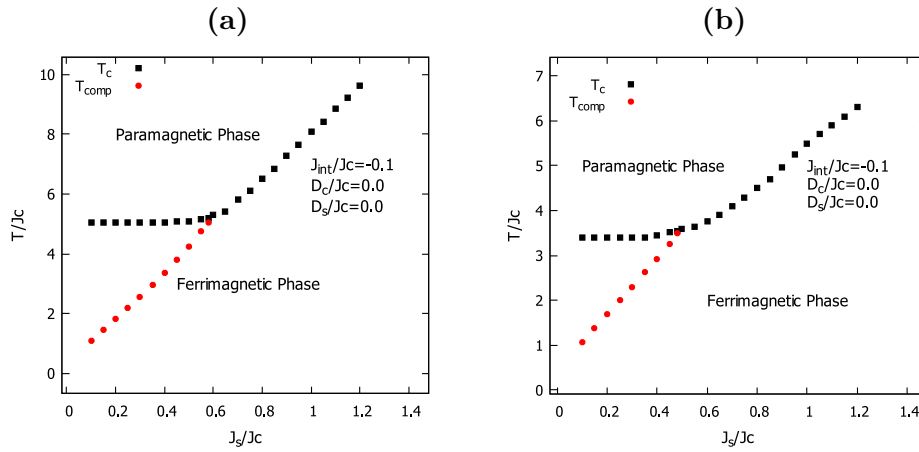


Figure III.6 – La représentation du diagramme de phase dans le plan $(J_s/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par MFA, (b) obtenu par MCS [20].

La Figure III.6 présente la structure des phases dans le plan $(J_s/J_c, T/J_c)$, illustrant la dépendance des seuils thermiques critiques et de compensation par rapport à l'intensité du couplage d'échange de la couche (J_s/J_c) en utilisant la théorie du champ moyen (MFA) et les simulations Monte Carlo (MCS) pour les deux méthodes, les phases ferrimagnétique et paramagnétique sont reliées par une transition sans discontinuité. Les points de compensation surviennent à des intervalles variés : $0 \leq J_s/J_c \leq 0.58$ pour les résultats MFA et $0 \leq J_s/J_c \leq$

0.48 pour les résultats MCS. Ces écarts proviennent des limites de la MFA, qui néglige les corrélations des fluctuations de spin. De plus, les températures critiques (T_c) et de compensation (T_{comp}) augmentent avec J_s/J_c , et les différences entre les prédictions MFA et MCS deviennent plus prononcées avec l'augmentation de J_s/J_c .

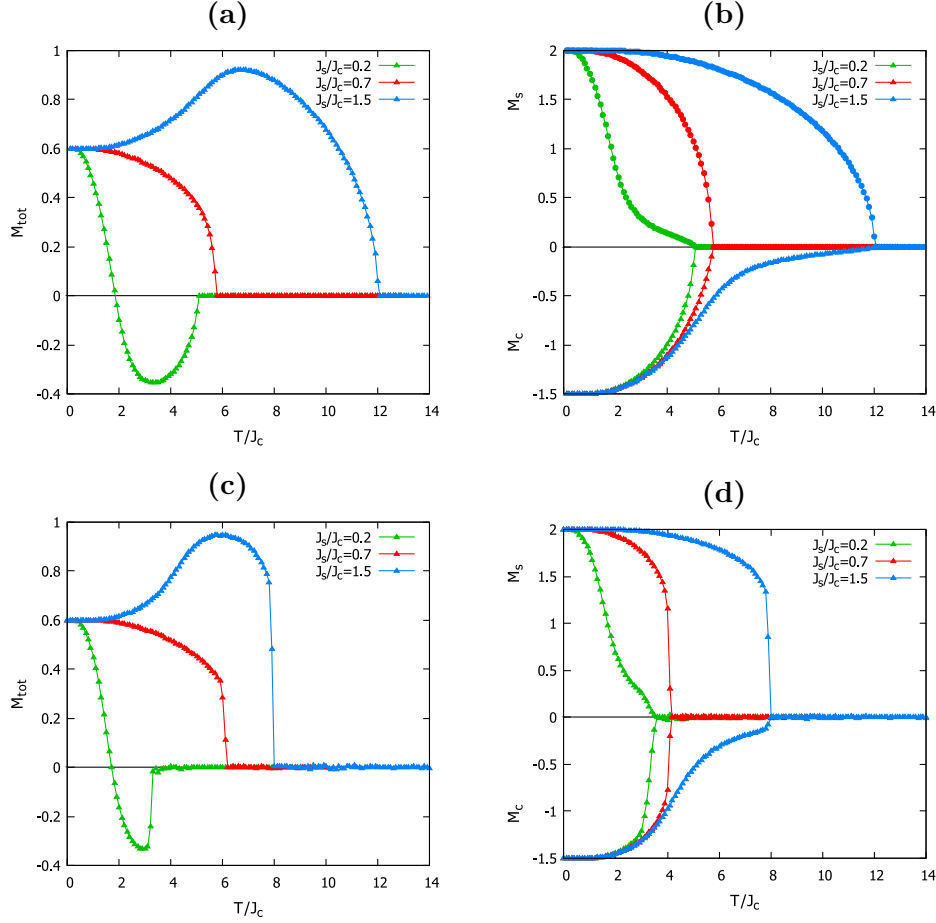


Figure III.7 – Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , ainsi que des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s , pour différentes valeurs de J_s/J_c . (a-b) Résultats obtenus par la MFA et (c-d) résultats obtenus par MCS [20].

Pour comprendre la structure du diagramme de phase, la Figure III.7 illustre l'aimantation du cœur (M_c), de la couche (M_s) et totale (M_{tot}) par site à différentes températures, pour certains paramètres de J_s/J_c . À $T = 0$, l'aimantation totale est saturée à $M_{\text{tot}} = 0.6$, ce qui correspond à une phase ferrimagnétique stable caractérisée par $M_c = -1.5$ et $M_s = 2$. En augmentant J_s/J_c , trois types de courbes de M_{tot} émergent, conformément à la théorie de Néel [167] : le type N ($J_s/J_c = 0.2$) avec une température de compensation (T_{comp}), le type Q ($J_s/J_c = 0.7$) et le type P ($J_s/J_c = 1.5$). Ces comportements reflètent l'influence croissante de J_s , qui rend plus difficile le désordre des spins de la coquille (M_s) par rapport à ceux du cœur (M_c). Les résultats sur l'effet de J_s sont comparables à des études antérieures, notamment celles utilisant l'EFT ou la MCS pour analyser des nanostructures magnétiques comme les nanotubes [168, 169], les nanofils [170, 171], les nanoparticules coeur-coquille hexagonales [172] et les nanofils cubiques [173].

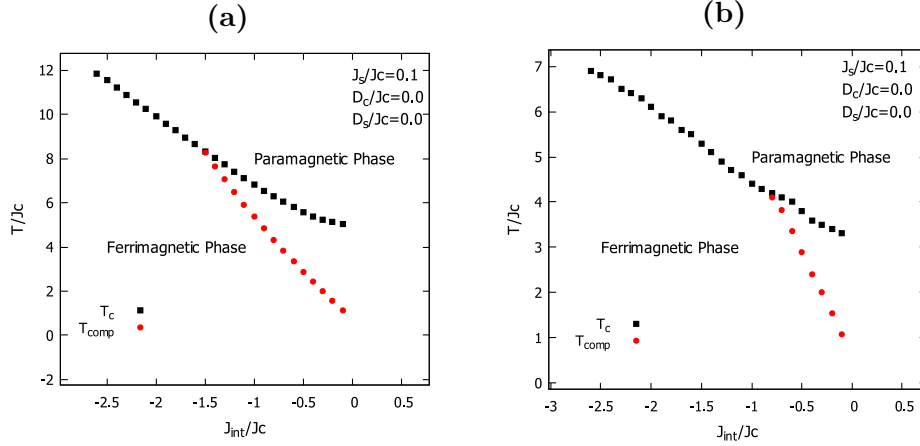


Figure III.8 – La représentation du diagramme de phase dans le plan $(J_{\text{int}}/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par MFA, (b) obtenu par MCS [20].

Dans la Figure III.8, le diagramme de phase typique dans le plan est présenté dans le plan $(J_{\text{int}}/J_c, T/J_c)$ avec $J_s/J_c = 0.1$ et $D_c/J_c = D_s/J_c = 0$. À partir de ce diagramme, pour toutes les valeurs de J_{int}/J_c , le passage du régime ferrimagnétique à basse température vers le régime paramagnétique à haute température s'effectue via une transition continue. On peut également remarquer que l'interaction négative J_{int} favorise l'apparition de points de compensation qui appartiennent à l'intervalle $-1.5 \leq J_{\text{int}}/J_c < 0$ pour la méthode MFA, et pour la méthode MCS, ces points de compensation appartiennent à l'intervalle $-0.8 \leq J_{\text{int}}/J_c < 0$. Il convient d'observer que T_c et T_{comp} augmentent lorsque J_{int}/J_c diminue. Les températures critiques et de compensation obtenues par la technique MFA sont supérieures à celles générées par la technique MCS ; cette différence entre les deux méthodes devient plus importante pour de petites valeurs de J_{int}/J_c .

La Figure III.9 illustre la dépendance en température des aimantations M_c , M_s et M_{tot} pour certaines valeurs sélectionnées de J_{int}/J_c avec $J_s/J_c = 0.1$ et $D_c/J_c = D_s/J_c = 0$. À partir de cette figure, il est montré que les courbes M_{tot} ont les mêmes valeurs de saturation ($M_{\text{tot}} = 0.6$) à zéro absolu, en raison de l'aimantation partielle du cœur et de la couche, égales respectivement à $M_c = -1.5$ et $M_s = 2$. Selon les résultats trouvés par la méthode MFA, M_{tot} présente deux types de courbes : le type N ($J_{\text{int}}/J_c = -0.1, -0.5, -1$) et le type Q ($J_{\text{int}}/J_c = -2.5$), comme décrit dans la théorie de Néel [167]. Pour les résultats obtenus par MCS, seules les courbes pour $J_{\text{int}}/J_c = -1$ présentent une courbe de type Q , où l'aimantation s'annule une seule fois. En outre, des courbes d'aimantation similaires avec des températures critiques et de compensation peuvent être trouvées dans certaines références traitant des systèmes nanostructurés [172–177].

Nous nous intéressons maintenant aux effets des anisotropies cristallines sur le comportement thermique de notre système. À cette fin, la Figure III.10 présente un diagramme de phase représentatif des paramètres $J_s/J_c = 0.5$ et $J_{\text{int}}/J_c = -0.1$, tracé dans le plan $(D_s/J_c, T/J_c)$ à l'aide des deux approches précédemment décrites. Cette figure met en évidence que le système subit une transition de phase du second ordre. Lorsque D_s/J_c est négatif, la température critique reste constante, avec $T_c/J_c = 5.03$ pour la méthode MFA et $T_c/J_c = 3.3$ pour les simulations MCS. En revanche, pour des valeurs positives de D_s/J_c , la température critique T_c augmente progressivement. De plus, le système présente un phénomène de compensation dépendant de la variation de D_s . Pour la méthode MFA, la ligne des points de compensation se

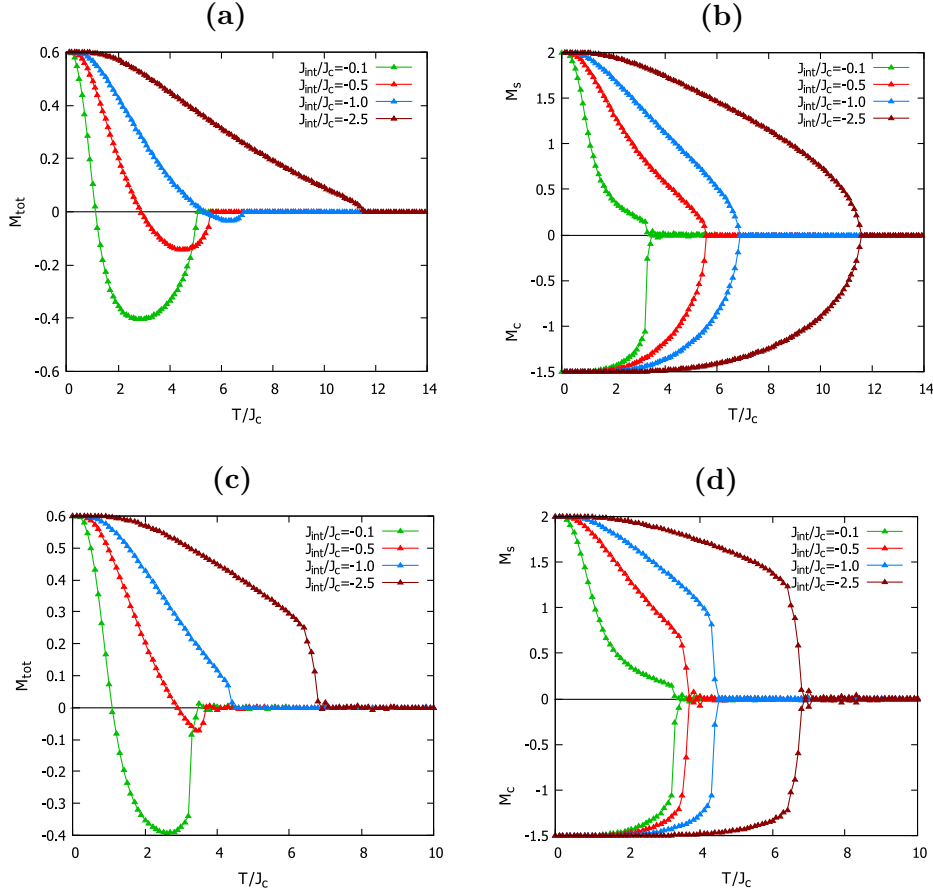


Figure III.9 – Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , ainsi que des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s , pour différentes valeurs de J_{int}/J_c . (a-b) Résultats obtenus par la méthode MFA et (c-d) résultats obtenus par MCS [20].

situe dans l'intervalle $-1 \leq T_{\text{comp}}/J_c \leq 0.6$, tandis que pour la méthode MCS, elle appartient à l'intervalle $-1 \leq T_{\text{comp}}/J_c \leq -0.25$. Il convient aussi de souligner que pour de faibles valeurs de D_s/J_c , les deux méthodes convergent et donnent des valeurs identiques pour T_{comp} .

La Figure III.11 illustre les courbes des aimantations du cœur (M_c), de la coquille (M_s) et totale (M_{tot}) en fonction de T/J_c pour les paramètres $J_s/J_c = 0.5$, $J_{\text{int}}/J_c = -0.1$, et plusieurs valeurs choisies de D_s/J_c . Les données obtenues grâce aux approches MFA et MCS, complètent l'analyse de la Figure III.10 en révélant la diversité des formes des courbes M_{tot} . À mesure que D_s/J_c augmente, le système affiche des transitions progressives entre des courbes de type Q ($D_s/J_c = -2$), de type N ($D_s/J_c = -0.5$) et de type P ($D_s/J_c = 4$). Pour $D_s/J_c = -0.5$, le système présente des points de compensation. Cependant, ces points disparaissent avec l'augmentation de D_s/J_c . Une autre caractéristique notable apparaît pour $D_s/J_c = -2$: une nouvelle valeur de saturation $M_{\text{tot}} = -0.6$ se manifeste à $T = 0$, en plus de la saturation classique $M_{\text{tot}} = 0.6$. Une analyse détaillée des aimantations des sous-réseaux montre que cette nouvelle saturation résulte d'une particularité des spins de la coquille : pour $D_s/J_c = -2$, l'aimantation M_s atteint une valeur de saturation nulle ($M_s = 0$), tandis que M_c conserve sa saturation habituelle à $M_c = -1.5$. La saturation totale du système peut être déterminée à partir de l'équation (3.14) : $M_{\text{tot}} = [12 \cdot (-1.5) + 18 \cdot 0]/30 = -0.6$. Ces résultats montrent

également que D_s/J_c influence fortement les spins de la coquille, tandis que les spins du cœur demeurent relativement insensibles aux variations de D_s/J_c , en particulier pour $T/J_c < 2$. Cette stabilité des spins du cœur favorise l'apparition de points de compensation. Cependant, à mesure que D_s/J_c augmente, l'ordre dans les spins de la coquille devient plus prononcé, rendant ces spins plus résistants aux inversions et provoquant ainsi la disparition des points de compensation. Il est essentiel de mentionner que des phénomènes similaires, impliquant différents types de courbes d'aimantation et des comportements de compensation dans les diagrammes de phase, ont également été mis en évidence dans d'autres types de systèmes nanométriques. Par exemple, des études sur des nanofils utilisant les méthodes MFA [178] et EFT [179], ainsi que sur des nanotubes cylindriques de spins-1 [169] et de spins-3/2 [168] dans le cadre du modèle d'Ising, mettent en évidence des températures de compensation pour certaines valeurs spécifiques d'anisotropie. Ces résultats soulignent la richesse des propriétés magnétiques induites par les anisotropies cristallines dans les nanostructures.

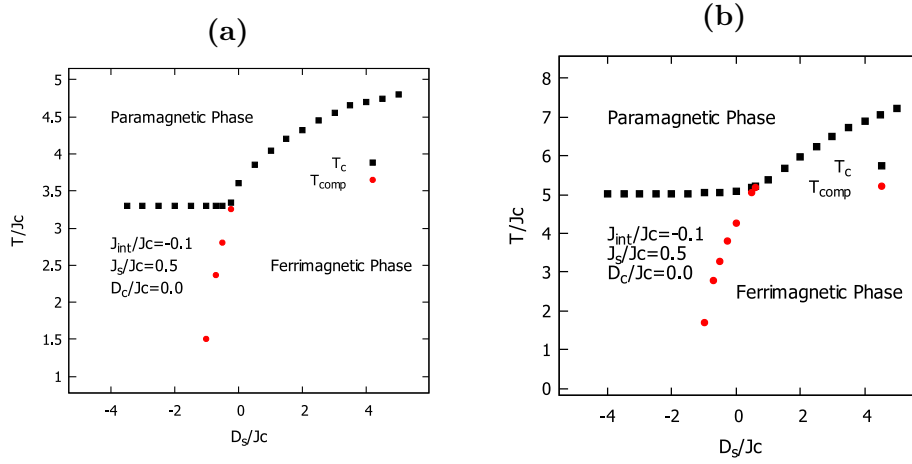


Figure III.10 – Le diagramme de phase dans le plan $(D_s/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par la méthode MFA et (b) obtenu par la méthode MCS [20].

Ce dernier segment explore en détail l'impact du champ cristallin (D_c) sur les caractéristiques magnétiques du système. Le diagramme de phases de la Figure III.12 révèle un changement d'état de second ordre, distinguant clairement les phases ferrimagnétique et paramagnétique. La température critique (T_c) reste stable pour certaines valeurs négatives de D_c/J_c , avec une légère différence entre les résultats des deux méthodes. En particulier, pour $-5 \leq D_c/J_c \leq -2,5$ (pour MCS) et $-5 \leq D_c/J_c \leq -3,0$ (pour MFA), T_c reste presque constante à 0,9 et 1,36 respectivement. Lorsque D_c/J_c dépasse une valeur critique, notée D_{c_k}/J_c ($D_{c_k}/J_c = -2$ pour les résultats obtenus via la méthode MFA et $D_{c_k}/J_c = -1,55$ pour les résultats issus des simulations MC), le système révèle l'existence de points de compensation T_{comp} . Ces points de compensation demeurent remarquablement stables face à l'augmentation de D_c , avec des valeurs respectives de $T_{comp}/J_c = 1,67$ pour les résultats MFA et $T_{comp}/J_c = 1,48$ pour les résultats MC.

Dans la Figure III.13, nous présentons des courbes des aimantations du cœur (M_c), de la coquille (M_s) et de l'aimantation totale (M_{tot}) en fonction de T/J_c , les méthodes MFA et MCS sont utilisées pour étudier le système avec les paramètres $J_s/J_c = 0,5$, $J_{int}/J_c = -0,1$, $D_s/J_c = -1$, en faisant varier D_c/J_c . Ces courbes permettent de mieux comprendre le diagramme de

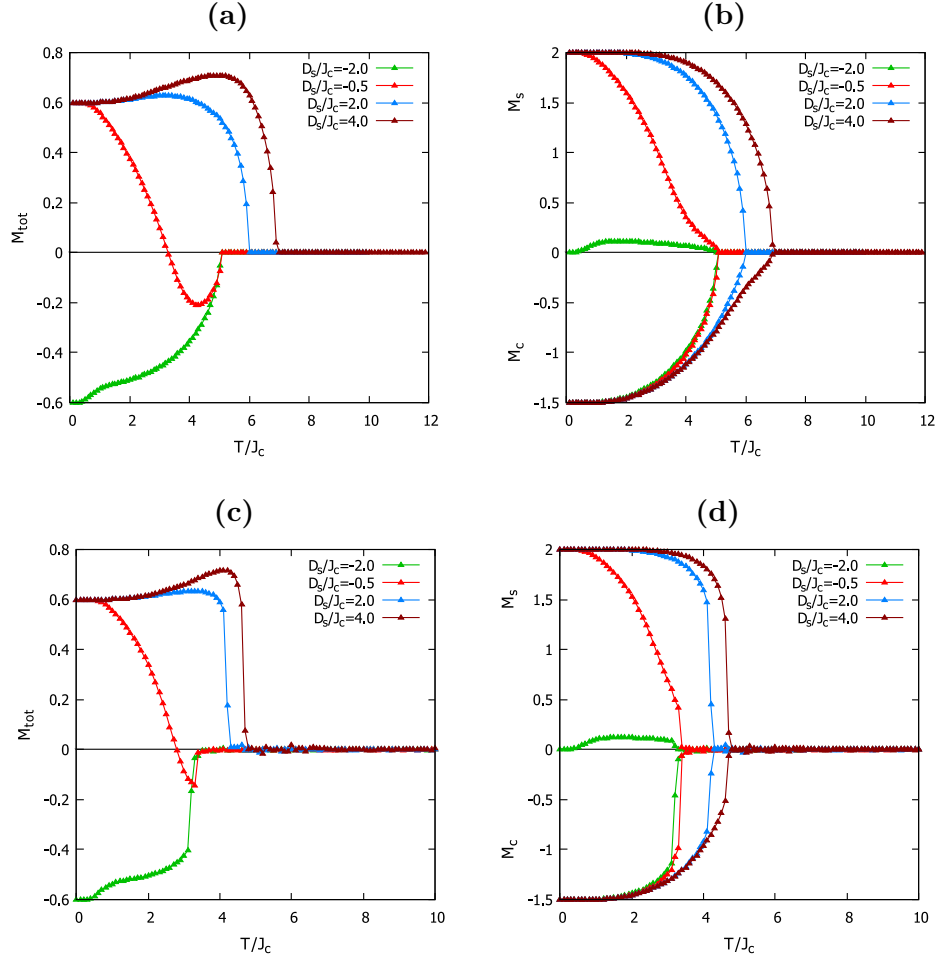


Figure III.11 – Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , ainsi que des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s , en fonction de la température, pour différentes valeurs de D_s : (a-b) Résultats obtenus par la méthode MFA et (c-d) résultats obtenus par la méthode MCS [20].

phase précédent.

Lorsque $D_c/J_c = -4$, la courbe de M_{tot} montre une nouvelle valeur de saturation ($M_{\text{tot}} = 1$). Cette valeur peut être expliquée à travers les contributions magnétiques distinctes du cœur et de la coquille à $T = 0$, qui valent respectivement $M_c = -0.5$ et $M_s = 2$. Cela correspond à l'apparition d'une nouvelle phase $(2, -0.5)$, donnant une aimantation totale calculée comme $M_{\text{tot}} = (12 \cdot (-0.5) + 18 \cdot 2)/30 = 1$. À mesure que D_c/J_c augmente, le système évolue vers une phase ferrimagnétique $(2, -1.5)$, caractérisée par des courbes de type N.

Par ailleurs, on observe que l'aimantation totale disparaît pour $D_c/J_c = -1$ et $D_c/J_c = 4$ à la même température avant les points de saturation, ce qui indique que la température de compensation reste constante. L'analyse des aimantations partielles pour ces valeurs de D_c/J_c révèle que M_s , initialement à sa valeur de saturation ($M_s = 2$), diminue rapidement, tandis que M_c , également à saturation ($M_c = -1.5$), augmente plus lentement. Ce comportement résulte de l'augmentation des valeurs de D_c/J_c , qui renforcent l'ordre des spins du cœur, rendant leur inversion plus difficile.

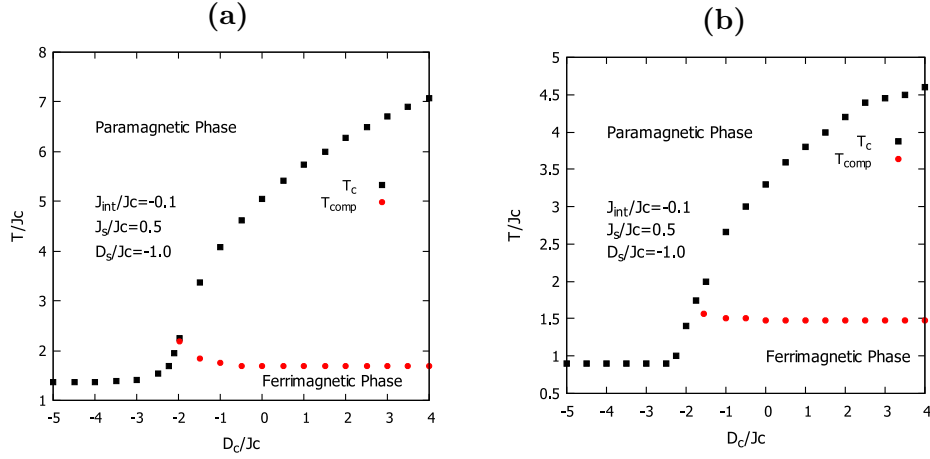


Figure III.12 – Le diagramme de phase dans le plan $(D_c/J_c, T/J_c)$: (a) obtenu par la méthode MFA et (b) obtenu par la méthode MCS [20].

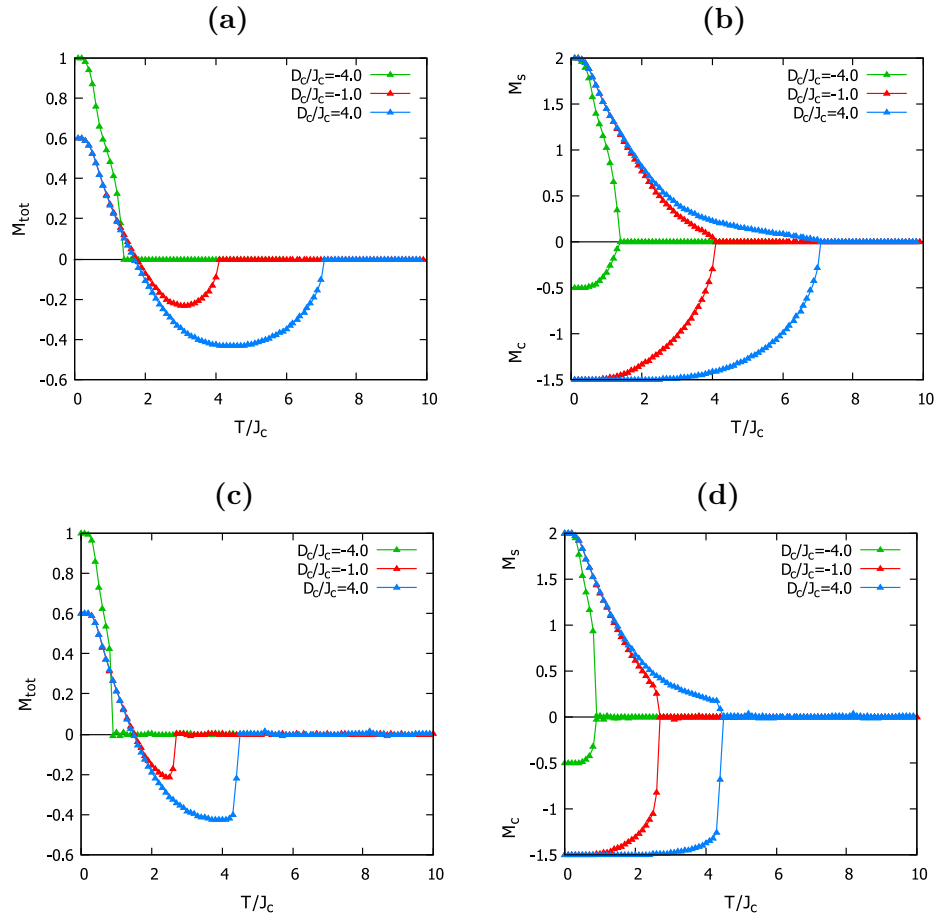


Figure III.13 – Comportement thermique de la magnétisation totale M_{tot} , des magnétisations du noyau M_c et de la coque M_s pour différentes valeurs de D_c . (a-b) Résultats obtenus par la méthode MFA et (c-d) résultats obtenus par la méthode MCS [20].

2.3 Comportement d'hystérésis magnétique

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux aux boucles d'hystérésis observées dans les nanotubes magnétique, Cette section s'attache à étudier de manière approfondie l'impact de divers facteurs influençant ce comportement, tels que le couplage d'échange, la température, ainsi que d'autres propriétés spécifiques du système, sur les caractéristiques des boucles d'hystérésis.

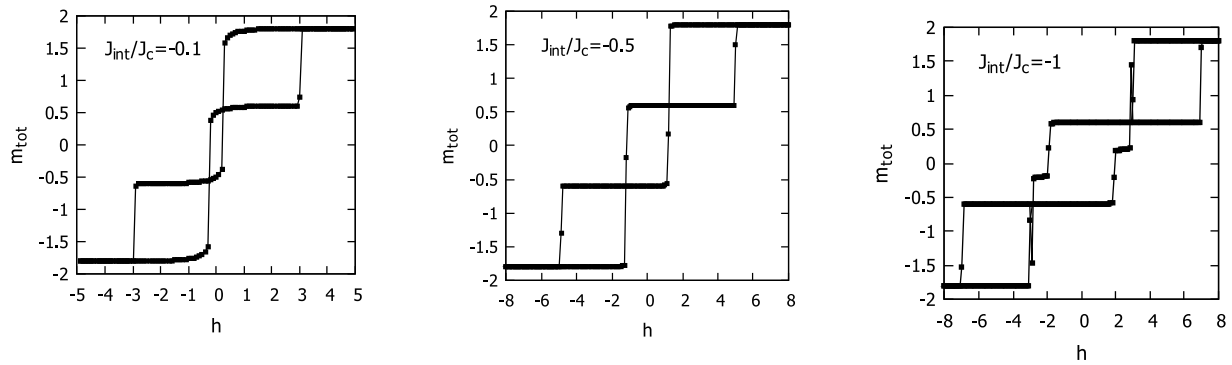


Figure III.14 – Boucles d'hystérésis avec différents couplages d'échange J_{int}/J_c pour le système total [20].

La Figure III.14 illustre les boucles d'hystérésis du système en fonction de différentes valeurs du couplage d'échange J_{int}/J_c , avec des paramètres fixes de $J_s/J_c = 0.1$, $D_c/J_c = D_s/J_c = 0$ et $T/J_c = 0.2$. Cette figure met clairement en évidence que le système présente un comportement caractérisé par des boucles d'hystérésis triples. En effet, à mesure que la valeur de J_{int}/J_c diminue pour atteindre -0.5 , la boucle centrale s'élargit, ce qui entraîne une augmentation de la coercivité du système global. Pour une valeur de $J_{\text{int}}/J_c = -1$, un nouveau palier apparaît au niveau de la boucle centrale. De nombreuses études théoriques ont observé des comportements de boucles d'hystérésis triples dans divers systèmes, tels que les nanotubes cubiques [180], les nanofils [181], les nanotubes magnétiques à paroi unique [182], et les nanoparticules ferromagnétiques avec une structure cœur-coquille hexagonale [172].

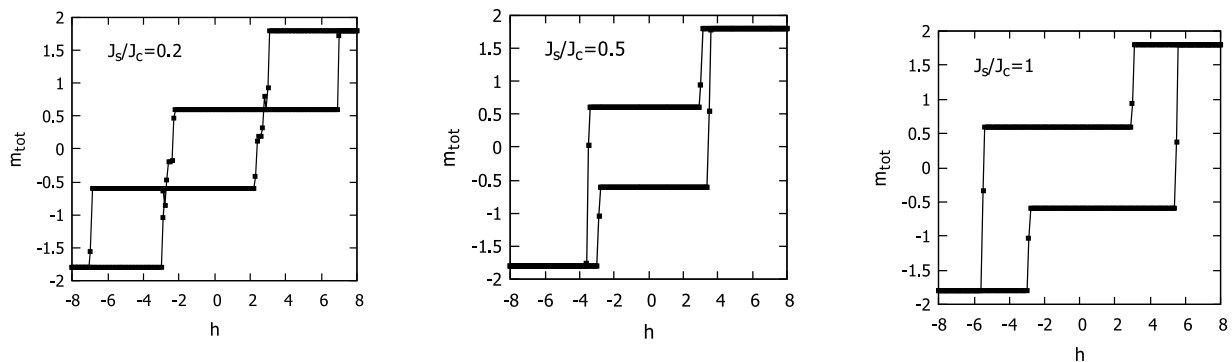


Figure III.15 – Boucles d'hystérésis avec différents couplages d'échange J_s/J_c pour le système total [20].

La Figure III.15 montre les cycles d'hystérésis du système global en fonction de diverses valeurs de J_s/J_c . Comme le montre cette figure, on observe que le système passe d'une boucle

triple à une boucle simple lorsque J_s/J_c varie de 0.2 à 0.5. En augmentant davantage J_s/J_c de 0.5 à 1.0, il est intéressant de constater que la boucle simple devient plus large, ce qui entraîne une augmentation de la coercivité du système global.

Dans la Figure III.16, nous examinons l'effet de l'anisotropie d'un ion unique D_s/J_c pour une température fixe de $T/J_c = 0.2$. D'après la Figure III.16(a), nous remarquons que lorsque $D_s/J_c = -0.5$, le système total présente une boucle centrale comportant deux paliers. Ce comportement peut être interprété par la similitude du comportement du nanotube avec un matériau ferromagnétique. Lorsque D_s/J_c est réduit davantage à -1, le système conserve un comportement à boucle simple, bien qu'avec l'apparition de nouveaux paliers. Pour $D_s/J_c = -2$, la dimension de la boucle diminue.

Pour mieux comprendre les courbes d'hystérésis de notre système, nous traçons séparément dans la Figure III.16(b) les cycles d'hystérésis du cœur et de la coquille pour $D_s/J_c = -0.5$. Nous observons que tant le noyau que la coquille présentent un comportement ferromagnétique, représentant chacun une seule boucle, mais avec une largeur de boucle du noyau supérieure à celle de la coquille. Cela signifie qu'il est plus aisé d'orienter les spins de la coquille sous l'effet d'un champ externe que ceux du noyau. Lors de la variation de D_s/J_c , nous constatons que la boucle du cœur reste inchangée, indiquant que les différents paliers observés dans le système total sont dus aux spins de la coquille.

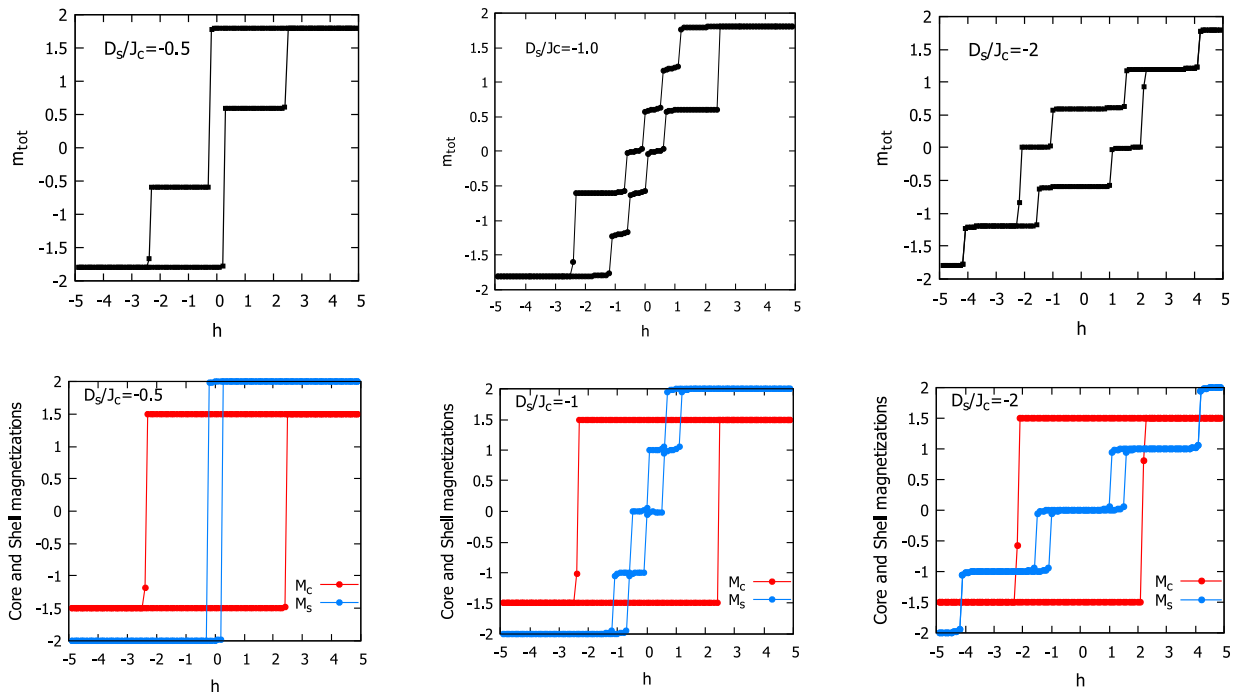


Figure III.16 – Boucles d'hystérésis avec différents couplages d'échange D_s/J_c . (a) pour le système total, (b) pour le cœur et la coquille [20].

L'influence de la température T/J_c sur les boucles d'hystérésis est illustrée à la Figure III.17. À basse température ($T/J_c = 0.1$), le système présente un comportement caractérisé par des boucles triples, avec une boucle centrale plus petite que les boucles secondaires. Lorsque la température atteint une valeur proche de la température de compensation ($T_{comp}/J_c = 1.01$), on observe qu'à $T/J_c = 1$, le système maintient encore des boucles triples, bien que les surfaces des

trois boucles soient réduites. En augmentant davantage la température, à $T/J_c = 2$, le système montre une transition vers une boucle unique, révélant un comportement typiquement ferromagnétique. Cette boucle unique se rétrécit de manière significative à $T/J_c = 3$. Enfin, lorsque la température atteint $T/J_c = 4$, la courbe devient linéaire, indiquant que des températures élevées perturbent le système, le faisant évoluer vers un état paramagnétique.

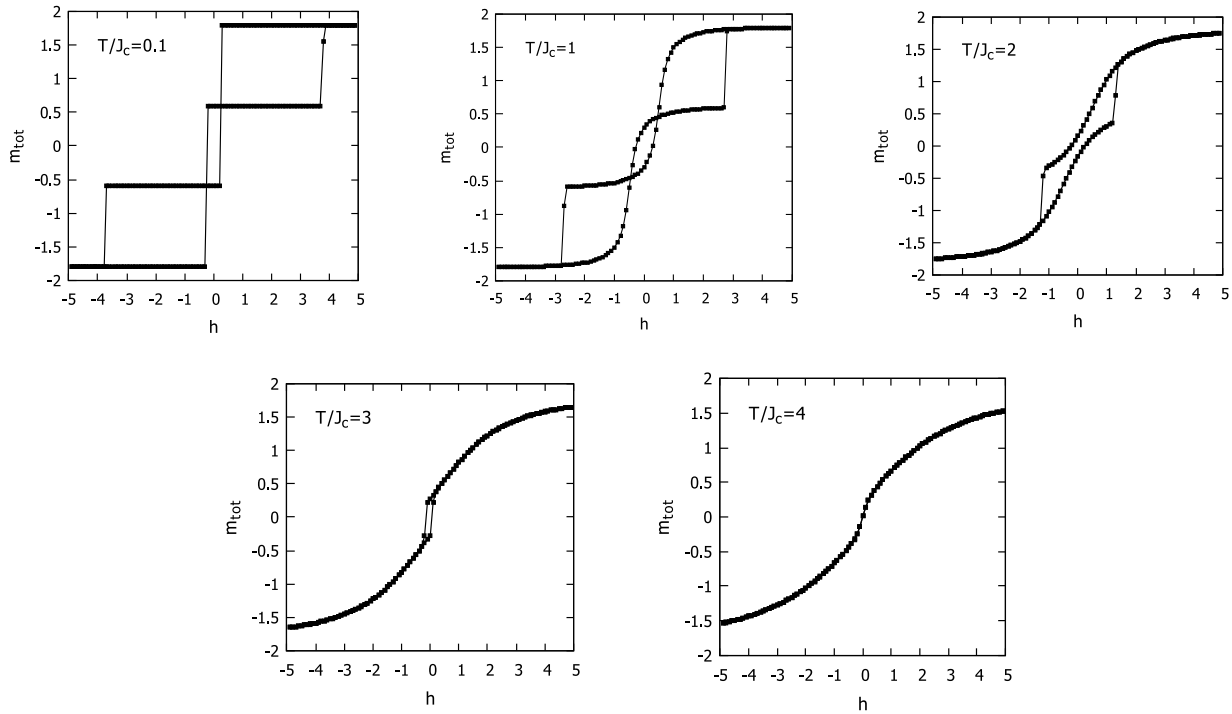


Figure III.17 – Boucles d’hystérésis pour différentes températures T/J_c [20].

2.4 Conclusion

Ce travail examine un nanotube hexagonal ferrimagnétique Ising, composé d’un cœur de spin $3/2$ et d’une coque de spin 2 , en utilisant les simulations de Monte Carlo (MCS) et la théorie du champ moyen (MFA). Les diagrammes de phase ont été étudiés en détail dans différents plans en fonction des paramètres du Hamiltonien. Les résultats des deux méthodes révèlent un comportement qualitatif similaire, bien que les valeurs obtenues par MCS soient inférieures à celles de MFA. Le système présente des transitions de phase du second ordre et un comportement de compensation, influencés par les interactions d’échange et l’anisotropie d’un ion unique. Les diagrammes de magnétisation totale suivent la classification de Néel en types Q, R, P et N. De plus, le système montre des caractéristiques remarquables de boucles d’hystérésis, allant de boucles simples à triples, selon la compétition entre les interactions d’échange, l’anisotropie, la température et le champ magnétique externe.

3 Contribution 2 : Comportements de compensation et propriétés magnétiques d'un nanofil ferrimagnétique à spins mixtes (1,2) avec une structure cœur-coquille. (*SPIN (2010-3247) 15.1 (2025)*)

3.1 Cadre théorique et modèle

Nous étudions un modèle de nanofil hexagonal ferrimagnétique d'Ising composé d'un cœur ferromagnétique formé de couches de spins 1, entouré d'une coque de surface constituée de couches de spins 2, chaque section transversale est structurée avec un couplage d'échange ferrimagnétique à l'interface, tel qu'indiqué dans la Figure III.18.

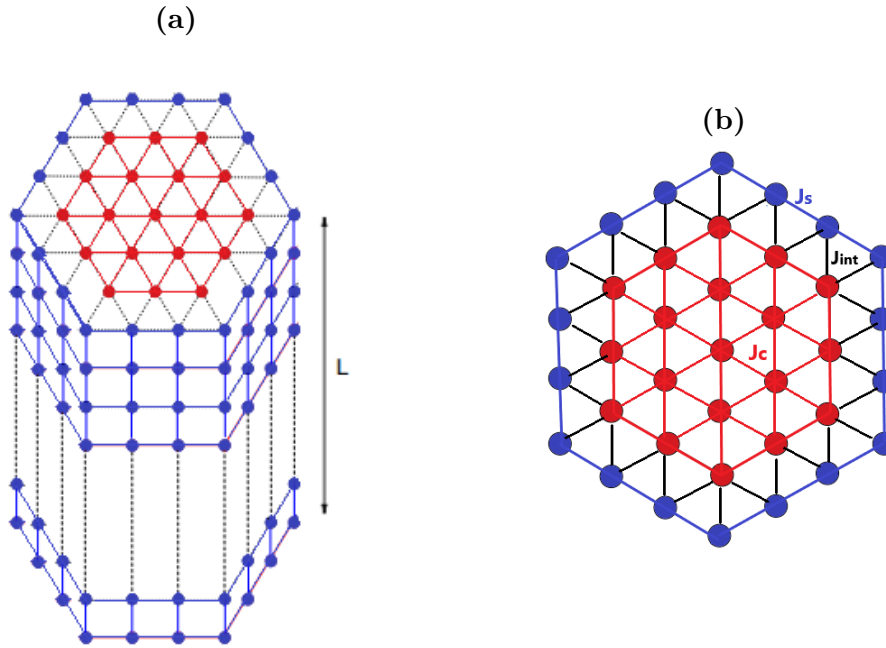


Figure III.18 – Une représentation schématique d'un nanofil hexagonal à structure cœur-coquille : (a) vue tridimensionnelle, (b) coupe transversale. Les cercles rouges représentent les atomes magnétiques du cœur, et les cercles bleus symbolisent les atomes magnétiques de la coquille [21].

Dans ce modèle, le nombre total de spins est donné par $N = (N_c + N_s) \times L$, où $N_c = 19$ et $N_s = 18$ représentent respectivement le nombre de spins dans le cœur et la coque par section transversale, tandis que $L = 400$ indique la longueur du nanofil le long de l'axe z .

Dans cette étude, nous avons adopté le même Hamiltonien que celui présenté dans l'équation (3.1). Les moments de spin des ions du cœur et de la coque prennent respectivement les valeurs $\sigma_i^z = \pm 1, 0$ et $S_k^z = \pm 2, \pm 1, 0$. Les grandeurs physiques d'intérêt, notamment les aimantations partielle et totale, essentielles pour caractériser les comportements thermodynamique et magnétique du système, sont précisément définies dans les équations (3.15), (3.16) et (3.17).

3.2 Diagrammes de phases à l'état fondamental

Cette section se concentre sur l'analyse des configurations de phases correspondant au régime fondamental du système, qui représentent les configurations stables du système à température nulle. Ces phases stables correspondent aux énergies minimales obtenues à partir de l'Hamiltonien précédent.

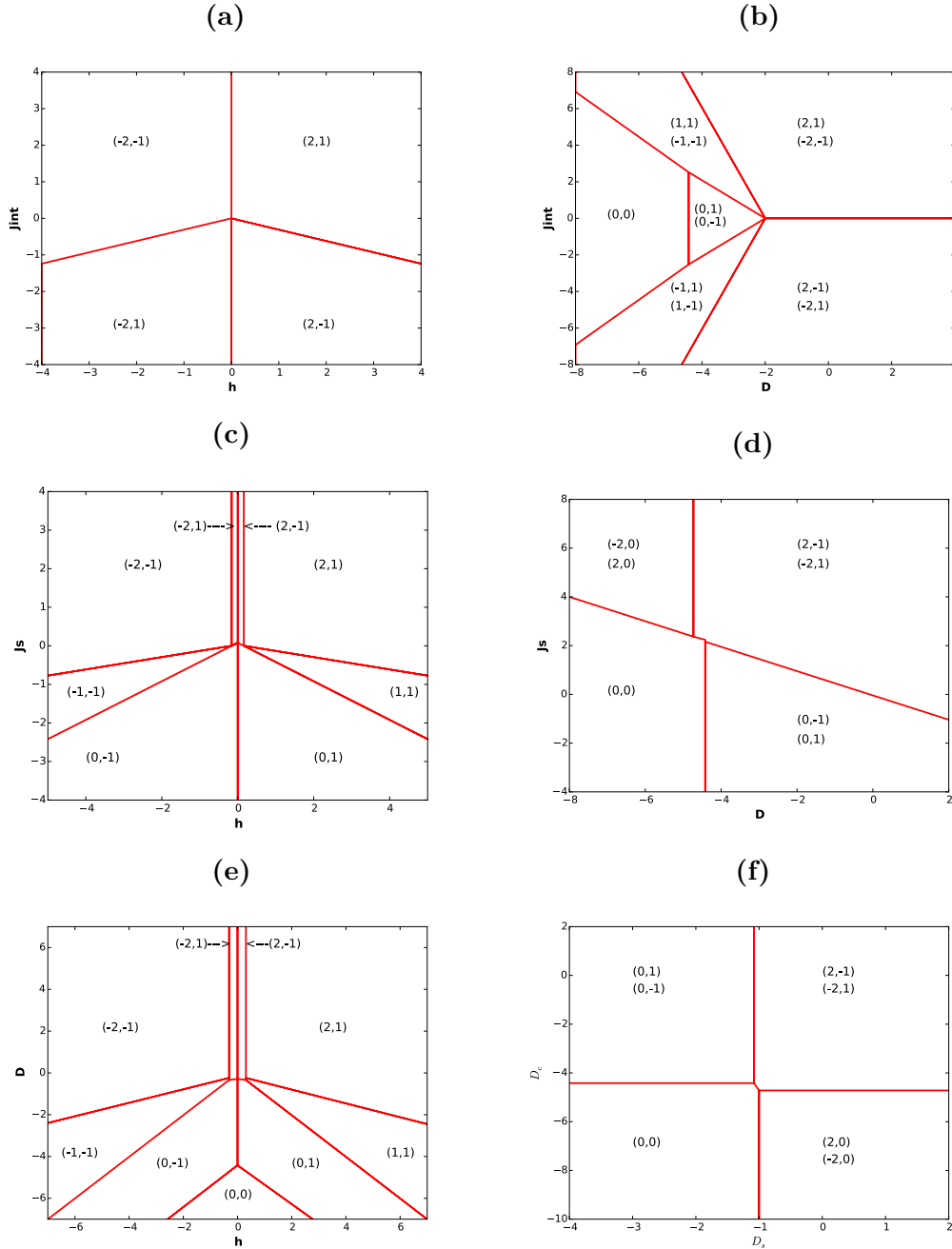


Figure III.19 – Les configurations stables correspondant à l'état fondamental dans les plans suivants : (a) (J_{int}, h) pour $J_s = 0.1$ et $D_c = D_s = 0$, (b) (J_{int}, D) pour $J_s = 0.1$ et $h = 0$, (c) (J_s, h) pour $J_{int} = -0.1$ et $D_c = D_s = 0$, (d) (J_s, D) pour $J_s = 0.1$ et $h = 0$, (e) (D, h) pour $J_s = 0.5$ et $D_c = D_s = 0$, (f) (D_c, D_s) pour $J_{int} = -0.1$, $J_s = 0.5$ et $h = 0$ [21].

Les phases magnétiques à l'état fondamental sont illustrés dans la Figure III.19 (a-f) pour divers plans : (J_{int}, h) , (J_{int}, D) , (J_s, h) , (J_s, D) , (D, h) et (D_c, D_s) , mettant en évidence les configurations stables identifiées. Dans le plan (J_{int}, h) (Figure III.19(a)), pour $J_s = 0.1$ et $D_c = D_s = 0$, quatre configurations stables sont observées : $(-2, -1)$, $(2, 1)$, $(-2, 1)$ et $(2, -1)$. La Figure III.19(b) présente les phases stables dans le plan (J_{int}, D) pour $J_s = 0.1$, $D_c = D_s = D$ et $h = 0$. Onze configurations stables, symétriques par rapport à l'axe $J_{\text{int}} = 0$, sont identifiées, notamment : $(0, 0)$, $(\pm 1, \pm 1)$, $(\pm 1, \mp 1)$, $(0, \pm 1)$ et $(\pm 2, \pm 1)$. La phase paramagnétique $(0, 0)$ demeure stable lorsque le champ cristallin D prend des valeurs fortement négatives.

L'effet de la variation du couplage d'échange J_s est examiné dans la Figure III.19(c) pour $J_{\text{int}} = -0.1$ et $D_c = D_s = 0$ dans le plan (J_s, h) . Huit configurations stables y sont identifiées : $(\pm 2, \pm 1)$, $(\pm 2, \mp 1)$, $(\pm 1, \pm 1)$ et $(0, \pm 1)$, dotée d'une symétrie exacte vis-à-vis de l'axe $h = 0$. Le plan (J_s, D) , représenté dans la Figure III.19(d) pour $J_{\text{int}} = -0.1$ et $D_c = D_s = 0$, révèle les phases stables suivantes : $(0, 0)$, $(0, \pm 1)$, $(\pm 2, 0)$, $(\pm 2, \pm 1)$ et $(\pm 2, \mp 1)$.

Dans le plan (D, h) (Figure III.19(e)), pour $J_{\text{int}} = -0.1$ et $J_s = 0.5$, neuf configurations stables sont identifiées : $(\pm 2, \mp 1)$, $(\pm 2, \pm 1)$, $(\pm 1, \pm 1)$, $(0, \pm 1)$ et $(0, 0)$. Pour de grandes valeurs positives de D , les phases associées aux moments les plus élevés sont prédominantes. Enfin, la Figure III.19(f) présente les phases stables dans le plan (D_c, D_s) pour $J_{\text{int}} = -0.1$, $J_s = 0.5$ et $h = 0$. Les configurations stables identifiées dans ce plan incluent : $(\pm 2, 0)$, $(\pm 2, \mp 1)$, $(0, \pm 1)$ et $(0, 0)$.

3.3 Effet de taille finie

Afin d'examiner l'effet des dimensions finies sur le comportement magnétique du système, l'analyse de la susceptibilité selon la température a été réalisée pour différentes longueurs de nanofils ($L = 100, 200, 300, 400$ et 500), en fixant les paramètres $J_{\text{int}} = -0.1$, $J_s = 0.5$ et $D_c = D_s = 0$ (Figure III.20). Les résultats révèlent que les températures critiques obtenues restent identiques quelle que soit la longueur de la nanofibre, à partir de $L \geq 100$. Cela suggère que, au-delà de cette valeur, la température critique ne dépend plus de la taille du système. Dès lors, nous avons décidé de considérer une longueur fixe de $L = 400$ pour le reste de l'étude.

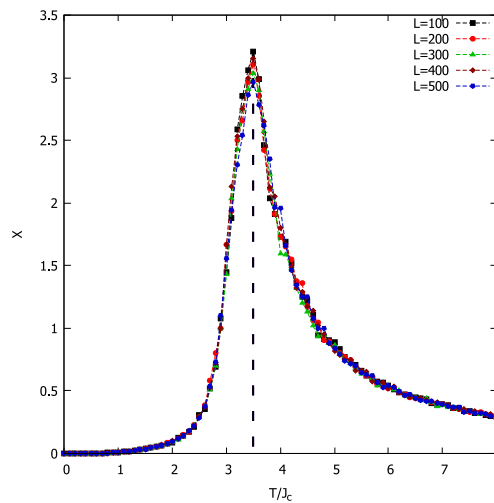


Figure III.20 – Comportement de la susceptibilité vis-à-vis de la température T pour $J_{\text{int}} = -0.1$, $J_s = 0.5$, $D_c = D_s = 0$ et pour différentes longueurs du nanofils [21].

3.4 Effets des couplages d'échange (J_{int} et J_s) et des anisotropies cristallines (D_s et D_c) sur les magnétisations .

Nous abordons dans cette sous-section l'influence des couplages d'échange J_{int} et J_s , ainsi que des anisotropies de spin unitaire D_s et D_c , sur la magnétisation totale m_{tot} et les magnétisations des sous-réseaux m_c et m_s .

La Figure III.21 présente les courbes de la magnétisation totale m_{tot} , ainsi que des magnétisations du cœur (m_c) et de la coque (m_s) en variant la température, pour plusieurs valeurs de couplage intermédiaire J_{int} . Comme le montre la Figure III.21(a), les courbes de m_{tot} atteignent la même valeur de saturation ($m_{\text{tot}} = 0.45$) à température nulle. Cette valeur résulte des magnétisations partielles du cœur et de la coque, respectivement égales à $m_c = -1$ et $m_s = 2$. En appliquant l'équation (3.14), la saturation de m_{tot} peut être calculée comme suit : $m_{\text{tot}} = [19 * (-1) + 18 * (2)]/37 = 0.45$. À mesure que $|J_{\text{int}}|$ augmente, on observe deux types de courbes pour m_{tot} : de type N ($J_{\text{int}} = -0.1, -0.2, -0.3, -0.5, -0.8$) et de type Q ($J_{\text{int}} = -1, -1.5$), conformément à la théorie de Néel [167]. Il est crucial de mentionner que, en ce qui concerne les courbes de type N, deux magnétisations nulles apparaissent : le premier point correspond à la température d'annulation nette T_{comp} , tandis que le second désigne la température seuil T à laquelle se produit la transition magnétique. Il est clairement observé qu'en augmentant les valeurs de $|J_{\text{int}}|$, la température de compensation se déplace vers des températures plus élevées, jusqu'à disparaître pour $|J_{\text{int}}| = 1$.

En observant la Figure III.21(b), on remarque que la magnétisation partielle du cœur m_c reste insensible aux variations de température tant que $T < 1.5$, tandis que les courbes de m_s , après avoir atteint leur saturation initiale ($m_s = 2$), diminuent rapidement jusqu'à atteindre zéro.

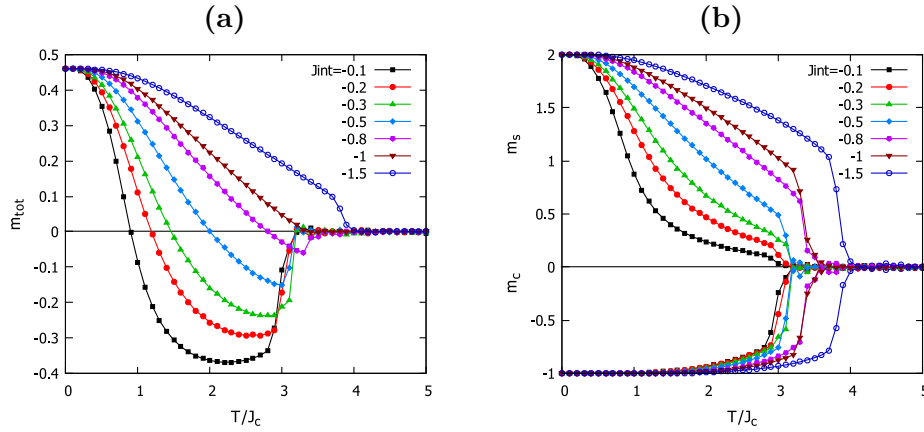


Figure III.21 – (a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) magnétisations du cœur et de la coque m_c , m_s pour différentes valeurs de J_{int} avec $J_s = 0.1$, $D_c = D_s = 0$, et $h = 0$ [21].

La Figure III.22 présente les variations de m_{tot} , m_c et m_s selon la température, considérant plusieurs paramètres distincts de J_s . Dans la Figure III.22(a), on remarque que toutes les courbes de m_{tot} démarrent avec la même valeur de saturation $m_{\text{tot}} = 0.54$. Avec l'augmentation de J_s , les courbes évoluent du type N ($J_s = 0.2, 0.4$) au type Q ($J_s = 0.6$), puis au type P ($J_s = 0.8, 1.0$). Ces différentes formes traduisent une compétition entre le couplage d'échange et les effets de la température.

Dans la Figure III.22(b), il apparaît clairement que J_s a une influence plus marquée sur les profils de m_s que sur ceux de m_c , ce qui corrobore les observations faites pour J_{int} . On constate également que plus la valeur de J_s est élevée, plus les spins des deux sous-réseaux résistent à la désorganisation thermique, ce phénomène provoque une hausse de la température critique T_c .

Enfin, des phénomènes similaires concernant les différents types de courbes de magnétisation ont été identifiés dans divers autres nanosystèmes, notamment dans les nanofils [183–185], les nanotubes [186–188] et les nanocubes [189].

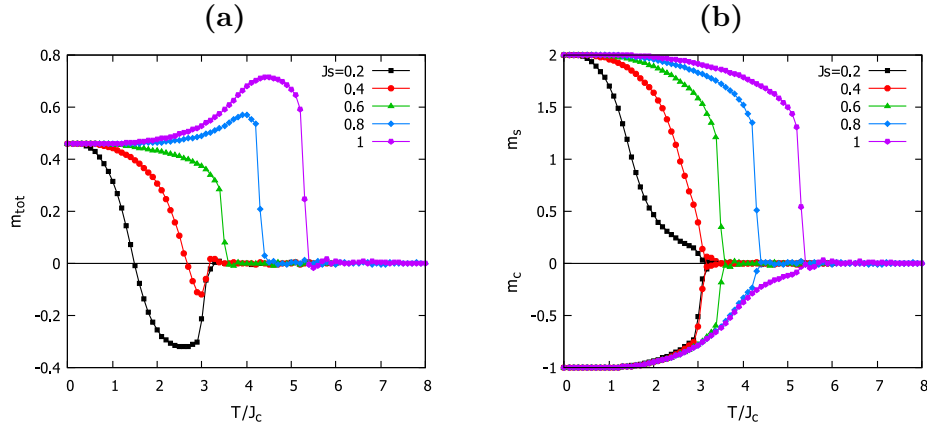


Figure III.22 – (a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) magnétisations du cœur et de la coque m_c , m_s pour différentes valeurs de J_s avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = D_s = 0$, et $h = 0$ [21].

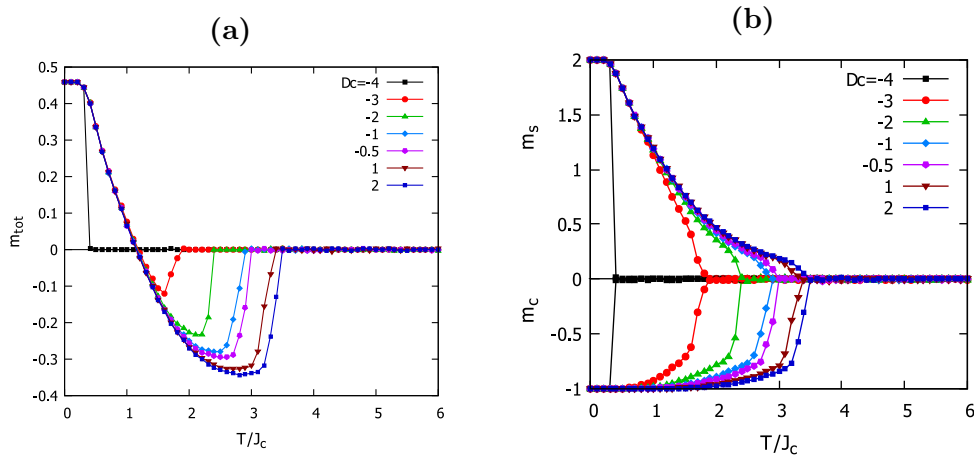


Figure III.23 – (a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) des magnétisations du cœur et de la coque m_c , m_s considérées pour une gamme de D_c avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_s = -1$, $J_s = 0.5$, $h = 0$ [21].

La Figure III.23 illustre la variation en fonction de la température de m_{tot} , m_c et m_s pour différentes valeurs de D_c , avec les paramètres fixés à $D_s = -1$, $J_{\text{int}} = -0.1$ et $J_s = 0.5$. Dans la Figure III.23(a), on observe que toutes les courbes de m_{tot} convergent vers la même valeur de saturation ($m_{\text{tot}} = 0.45$) à $T = 0$. Cette uniformité résulte des valeurs choisies de D_c , qui

appartiennent au domaine ferrimagnétique (2, -1), comme l'indique le diagramme de phase à l'état fondamental. En tenant compte des valeurs de D_c , le système présente des courbes de type N ($D_c = -3$ à $D_c = 2$) ou de type Q ($D_c = -4$), conformément à la théorie du ferrimagnétisme de Néel [167]. Pour $D_c = -4$, le système fait l'expérience d'une transition de phase du premier ordre, mise en évidence par une discontinuité dans la courbe de m_{tot} . Dans les courbes de type N, la magnétisation totale s'annule à la même température avant d'atteindre le point de saturation, indiquant que la température de compensation reste constante dans ces cas.

La Figure III.23(b) illustre le comportement de m_c et m_s en fonction des variations de température. La magnétisation de surface m_s , partant de sa valeur de saturation de 2, diminue rapidement avec la hausse de la température. En revanche, la magnétisation du cœur m_c , initialement à -1 , décroît plus lentement. Cette disparité s'explique par la croissance des valeurs de D_c , qui renforcent l'ordre des spins dans le cœur. En conséquence, les spins du cœur deviennent de plus en plus résistants à la réorientation thermique, ce qui entraîne la décroissance plus lente de m_c .

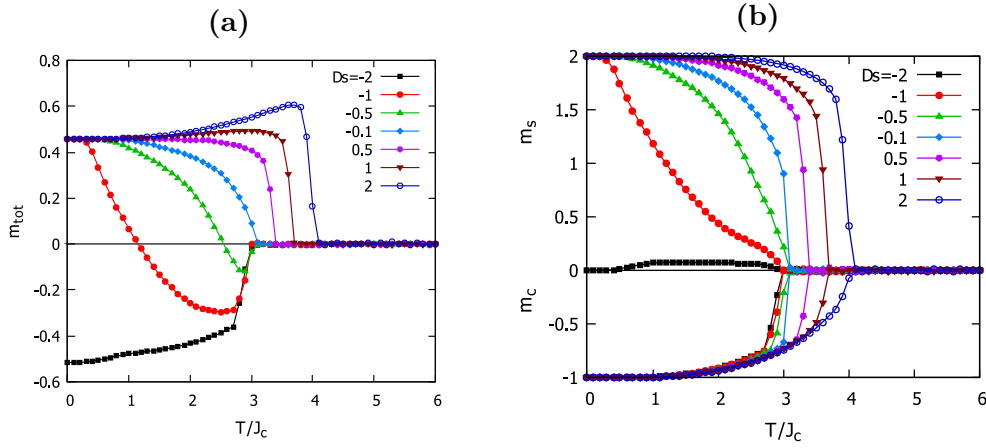


Figure III.24 – (a) Dépendances en température de la magnétisation totale m_{tot} , (b) des magnétisations du cœur m_c et de la coquille m_s considérées pour une gamme de D_s avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = -0.5$, $J_s = 0.5$, $h = 0$ [21].

La Figure III.24 illustre l'influence de D_s sur la magnétisation totale m_{tot} , ainsi que sur les magnétisations du cœur (m_c) et de la coquille (m_s). Dans la Figure III.24(a), on remarque que les courbes de m_{tot} montrent une grande diversité en fonction des valeurs de D_s . Lorsque D_s augmente, les courbes passent successivement par des comportements de type Q ($D_s = -0.1, 0.5, 1$), N ($D_s = -1, -0.5$) et P ($D_s = 2$), en accord avec la classification proposée par Néel [167]. Les points de compensation apparaissent pour $D_s = -1$ et $D_s = -0.1$, mais disparaissent progressivement lorsque D_s continue d'augmenter. Un comportement remarquable est observé pour $D_s = -2$, où une nouvelle valeur de saturation apparaît à $m_{\text{tot}} = -0.51$ à $T = 0$, en plus de la valeur classique $m_{\text{tot}} = 0.45$. Ce phénomène s'explique par l'analyse des sous-réseaux de magnétisation, présentée dans la Figure III.24(b). En effet, pour $D_s = -2$, m_s adopte une valeur de saturation supplémentaire à $m_s = 0$, tandis que m_c conserve une valeur constante de $m_c = -1$. Ce comportement est cohérent avec le diagramme de phase à l'état fondamental (Figure III.19(b)), selon lequel cette configuration correspond à la phase (0, -1). La valeur totale de saturation du système peut ainsi être calculée comme suit : $m_{\text{tot}} = [19 * (-1) + 18 * 0] / 37 = -0.51$. Par ailleurs, les spins de la coquille sont très sensibles aux

variations de D_s , contrairement aux spins du cœur, qui restent globalement inchangés pour des températures inférieures à 1.5 ($T < 1.5$). Cette stabilité relative des spins du cœur favorise l'émergence de points de compensation. Cependant, à mesure que D_s augmente, l'ordre dans les spins de la coquille devient plus marqué, rendant plus difficile leur inversion. Ce processus explique la disparition progressive des points de compensation à des valeurs plus élevées de D_s .

3.5 Diagrammes de phases

Pour mieux illustrer les variations de la température de compensation et de la température de transition, nous présentons dans cette section les diagrammes de phase correspondants pour différents paramètres physiques, comme indiqué à la Figure III.25. Le diagramme de phase dans le plan $(J_{\text{int}}/J_c, T/J_c)$ est représenté à la Figure III.25(a), avec $J_s = 0.1$, $D_c = 0$ et $D_s = 0$. On observe que lorsque $|J_{\text{int}}|$ augmente, T_{comp} croît de manière linéaire jusqu'à atteindre la courbe T_c pour une valeur spécifique $|J_{\text{int}}| = 1$. Au-delà de cette valeur, T_{comp} disparaît pour des $|J_{\text{int}}|$ supérieurs à 1. Ce comportement de compensation peut être interprété comme suit : à $T = 0$, les aimantations des sous-réseaux du cœur et de la coquille sont orientées en directions opposées, comme illustré à la Figure III.21(b). À mesure que la température augmente, l'aimantation de la coquille, qui est couplée par un échange, diminue plus rapidement que celle du cœur. L'aimantation totale devient nulle lorsque les spins des sous-réseaux du cœur et de la coquille ont des valeurs absolues égales mais des signes opposés à une certaine température. En revanche, lorsque $|J_{\text{int}}|$ diminue, l'aimantation du cœur décroît plus rapidement avec l'augmentation de la température, entraînant ainsi une réduction de la température de compensation. Concernant la température critique T_c , $|J_{\text{int}}|$ exerce un effet similaire : T_c augmente avec une augmentation de $|J_{\text{int}}|$.

La Figure III.25(b) illustre le diagramme de phase dans le plan $(J_s/J_c, T/J_c)$ avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = 0$ et $D_s = 0$. On y observe que J_s influence T_{comp} et T_c de manière similaire à $|J_{\text{int}}|$. En augmentant le couplage d'échange de la coquille (J_s), T_{comp} augmente jusqu'à croiser la courbe T_c lorsque $J_s = 0.5$. Au-delà de cette valeur ($J_s > 0.5$), T_{comp} disparaît, et le système ne présente alors que T_c . L'impact de J_s sur le comportement de compensation s'explique par la sensibilité des spins du sous-réseau de la coquille aux faibles valeurs de J_s . Cela confirme les résultats de la Figure III.22(b), qui montrent que l'aimantation de la coquille décroît plus rapidement que celle du cœur pour de faibles J_s , favorisant les comportements de compensation. En revanche, pour des J_s élevés, le désordre dans les spins de la coquille diminue, entraînant la disparition des points de compensation. Dans ce cas, seul T_c subsiste, augmentant linéairement avec J_s .

La Figure III.25(c) représente le diagramme de phase dans le plan $(D_c/J_c, T/J_c)$ pour $J_{\text{int}} = -0.1$, $J_s = 0.5$ et $D_s = -1$. À basse température, le système subit des transitions de phase du premier ordre pour des D_c très négatifs, qui disparaissent au point tricritique ($D_c = -4$). À haute température, des transitions du second ordre apparaissent avec l'augmentation de D_c . Ces transitions délimitent deux régions distinctes : ferrimagnétique et paramagnétique. Les points de compensation (T_{comp}) émergent pour $D_c > -3.3$, restent constants au-delà de cette valeur et croisent T_c au seuil critique. De plus, T_c augmente avec D_c . Ce comportement est lié à la différence de variation des aimantations : les spins du sous-réseau de la coquille (spin-2) changent plus rapidement avec la température que ceux du cœur (spin-1), permettant l'apparition des points de compensation. Une faible anisotropie D_c renforce l'ordre dans les spins du cœur, ralentissant leur variation et rendant le phénomène de compensation plus visible.

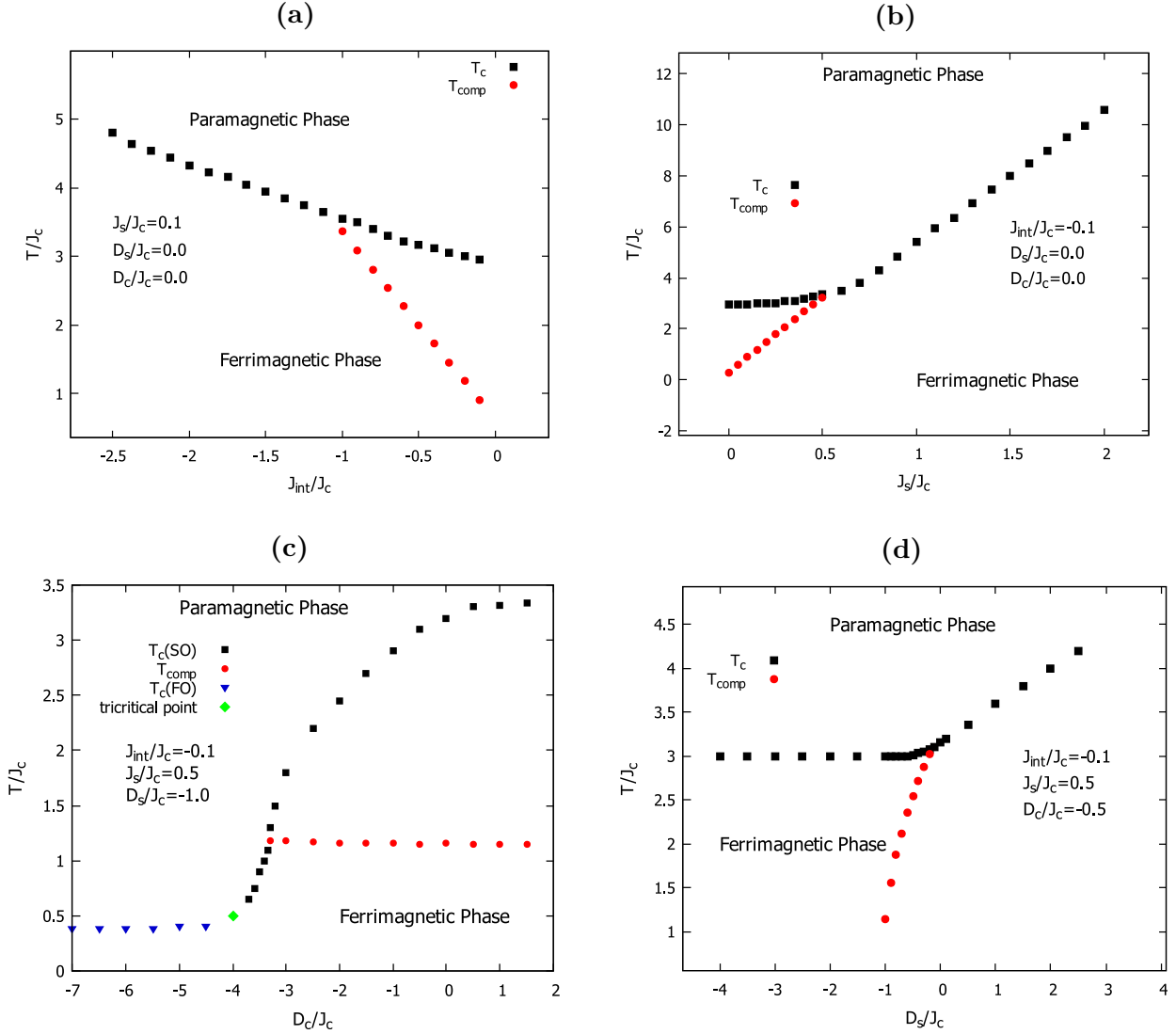


Figure III.25 – Les diagrammes de phase dans les plans (J_{int}, T) , (J_s, T) , (D_s, T) et (D_c, T) respectivement : (a) avec $J_s = 0.1$, $D_c = D_s = 0$; (b) avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = D_s = 0$; (c) avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_s = -1$, $J_s = 0.5$; (d) avec $J_{\text{int}} = -0.1$, $D_c = -0.5$, $J_s = 0.5$ [21].

La Figure III.25(d) présente le diagramme de phase dans le plan $(D_s/J_c, T/J_c)$ pour $J_{\text{int}} = -0.1$, $J_s = 0.5$ et $D_c = -0.5$. Le système montre uniquement des transitions de phase du second ordre et un comportement de compensation, qui se manifeste plus clairement lorsque D_s est dans la plage $-1 < D_s < -0.2$. À $D_s = -0.2$, les courbes T_{comp} et T_c se croisent. Au-delà de cette valeur ($D_s > -0.2$), les points de compensation disparaissent et le système n'affiche plus que la température critique T_c . Ce phénomène de compensation est dû à l'anisotropie D_s , car une anisotropie plus forte rend les flips des spins de la coquille plus difficiles. Cela ralentit la diminution de l'aimantation de la coquille par rapport à celle du cœur avec l'augmentation de la température, ce qui conduit à la disparition des points de compensation. En comparaison avec les recherches précédentes sur les nanofils et nanotubes magnétiques, nos résultats sont qualitativement similaires à ceux obtenus avec la théorie du champ effectif (EFT) [190, 191] et la simulation de Monte Carlo (MC) [170, 192]. Cependant, contrairement à nos résultats, certaines

études n'ont pas observé deux températures de compensation malgré la prise en compte de l'anisotropie.

3.6 Conclusion

les propriétés magnétiques et les boucles d'hystérésis d'un nanofil cœur-coquille hexagonal, modélisé par un modèle d'Ising ferrimagnétique à spins mixtes (2,1), ont été étudiées à l'aide de simulations de Monte Carlo en tenant compte de diverses anisotropies, interactions d'échange et variations de température. Nos résultats révèlent que le système peut adopter une large gamme de profils d'aimantation et de valeurs de saturation. Les diagrammes de phase mettent en évidence une richesse de comportements, incluant des transitions de phase du premier et du second ordre, l'existence d'un point tricritique ainsi que des effets de compensation. Nous avons également observé que les interactions d'échange $|J_{\text{int}}|$ et J_s influencent de manière similaire les phénomènes de compensation, tandis que D_c et D_s exercent des effets distincts. En particulier, la température de compensation demeure insensible aux variations de D_c , alors qu'elle augmente rapidement avec D_s .

4 Contribution 3 : Effets de la dilution de surface sur les propriétés magnétiques et les phénomènes de compensation des nanotubes ferrimagnétiques à cœur-coque (Fe^{2+} , Fe^{3+}) : une étude par simulation Monte Carlo (*In Journal of Low Temperature Physics 2025*)

4.1 Cadre théorique et modèle

Dans cette étude, nous considérons un modèle de nanotubes ferrimagnétiques à structure hexagonale. Ces nanotubes sont composés d'un cœur ferromagnétique constitué de couches d'atomes de fer (Fe^{2+}) ayant un spin de 2, entouré d'une coquille ferromagnétique de surface constituée d'atomes de fer (Fe^{3+}) ayant un spin de 5/2. Une telle structure peut représenter un système réel mêlant des atomes de fer de différents états d'oxydation. L'interface entre le cœur et la coquille présente un couplage d'échange ferrimagnétique, tandis que la coquille de surface est diluée avec des atomes non magnétiques, comme il est illustré dans la Figure III.26.

Le Hamiltonien du système est exprimé comme suit :

$$H = -J_c \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z - J_s \sum_{\langle kl \rangle} \eta_k \eta_l S_k^z S_l^z - J_{\text{int}} \sum_{\langle ik \rangle} \sigma_i^z \eta_k S_k^z - D_c \sum_i (\sigma_i^z)^2 - D_s \sum_k \eta_i (S_i^z)^2 - h \left(\sum_i \eta_i \sigma_i^z + \sum_k S_k^z \right) \quad (3.18)$$

Les moments de spin des ions dans le cœur et la coquille sont respectivement $\sigma_i^z = \pm 2, \pm 1, 0$ et $S_k^z = \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$. Le terme J_{int} représente une interaction d'échange antiferromagnétique entre les spins voisins dans la coquille de surface et dans le cœur. Les constantes J_c et J_s régissent les interactions entre les spins adjacents dans le cœur et la coquille de surface. Chaque spin est également influencé par un champ magnétique externe, noté h . Les anisotropies pour les ions dans le cœur et la coquille sont désignées par D_c et D_s , respectivement. Le paramètre η_i indique l'occupation d'un site, prenant les valeurs 1 ou 0 selon que le site est occupé. Dans le

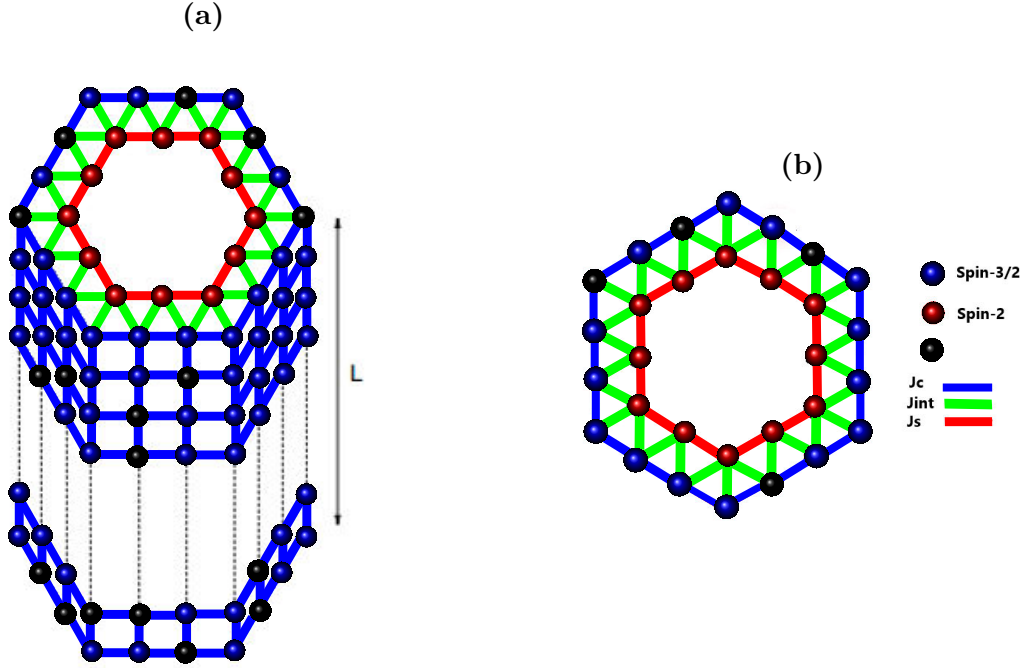


Figure III.26 – Une représentation schématique d’un nanotube hexagonal à structure cœur-coquille : (a) vue tridimensionnelle, (b) coupe transversale. Les boules rouges représentent les atomes magnétiques (spin = 2) du cœur, et les boules bleues représentent les atomes magnétiques (spin $S = 5/2$) de la coquille, ainsi que les boules noires représentent les atomes non magnétiques en surface.

système étudié, où seule la surface subit une dilution, η_i vaut 1 avec une probabilité x lorsque le site i est occupé par un atome magnétique, et 0 avec une probabilité de $(1 - x)$ lorsqu’il est occupé par un atome non magnétique.

Dans notre modèle, la coquille de surface contient $N_s \times L \times x$ spins par unité, tandis que le cœur en contient $N_c \times L$ spins par unité. Le nombre total de spins dans le fil est donné par $N_T = (N_s \times x + N_c) \times L$, où N_s est fixé à 18, N_c à 12, et L à 500. Les valeurs N_s et N_c représentent respectivement le nombre de spins dans la surface et dans les sections centrales du nanotube, tandis que L indique la longueur totale du fil. Pour simuler ce modèle, nous utilisons une méthode de Monte Carlo par échantillonnage d’importance avec un flip unique, appliquant l’algorithme de Metropolis. Nous avons établi des conditions aux limites libres dans le plan xy et des conditions périodiques dans la direction z . Notre ensemble de données a été constitué à partir de 10^5 étapes de Monte Carlo dans une seule simulation, en omettant les 10^4 premières étapes pour atteindre un état d’équilibre.

Les magnétisations par site des sous-réseaux dans le cœur et à la surface de la coquille sont définies par :

$$M_c = \frac{1}{N_c L} \sum_i \sigma_i^z \quad (3.19)$$

$$M_S = \frac{1}{x N_s L} \sum_k S_k^z \quad (3.20)$$

La magnétisation totale est donnée par :

$$M_{\text{tot}} = \frac{x N_s M_S + N_c M_c}{x N_s + N_c} \quad (3.21)$$

La susceptibilité du système est :

$$\chi = \frac{\langle M_{\text{tot}}^2 \rangle - \langle M_{\text{tot}} \rangle^2}{K_B T (x N_s + N_c)} \quad (3.22)$$

K_B représente la constante de Boltzmann. Pour simplifier le calcul, nous utilisons $K_B = 1$.

4.2 Résumé de la publication

Avec l'intérêt croissant pour les nanotubes magnétiques ces dernières années, nous avons mené des simulations de Monte Carlo basées sur l'algorithme de Metropolis afin d'examiner en détail l'influence de la concentration de dilution sur les propriétés magnétiques des nanotubes hexagonaux ferrimagnétiques. Notre étude s'est focalisée sur plusieurs paramètres clés influençant le comportement du système, notamment la concentration des atomes magnétiques à la surface de la coquille, les anisotropies cristallines D_s et D_c , ainsi que le couplage d'échange de surface J_s . Nous avons analysé leur impact sur les comportements critiques et le phénomène de compensation, qui est une caractéristique remarquable des systèmes ferrimagnétiques. Les résultats obtenus révèlent qu'à faibles valeurs de l'interaction d'échange J_s , la dilution n'a pas d'effet significatif sur la température critique du système. De plus, nous avons mis en évidence l'existence d'un point de compensation pour certaines valeurs de dilution, notamment lorsque $x \geq 0.6$.

Concernant les anisotropies cristallines D_s et D_c , nous avons identifié des seuils critiques en dessous desquels la température critique reste stable. Au-delà de ces seuils, elle commence à augmenter progressivement jusqu'à atteindre une valeur de saturation. De plus, nous avons observé que l'augmentation de la dilution élargit la plage des valeurs d'anisotropie dans laquelle la température de compensation est observable, ce qui suggère une interaction complexe entre ces paramètres. Enfin, l'analyse des cycles d'hystérésis met en évidence une influence marquée de la dilution sur les propriétés hystérétiques du système. En particulier, une concentration plus élevée d'atomes magnétiques entraîne une augmentation du nombre de boucles d'hystérésis, traduisant une évolution des propriétés coercitives et remanentes du matériau. Ces observations soulignent l'importance des paramètres étudiés dans la conception et l'optimisation des nanotubes ferrimagnétiques pour des applications potentielles en nanotechnologie et en spintronique.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE ET MAGNÉTOCALORIQUE DES NANOMATÉRIAUX BIDIMENSIONNELS

Ce chapitre explore le potentiel des matériaux ferrimagnétiques et ferromagnétiques bidimensionnels en mettant en évidence leurs propriétés magnétiques exceptionnelles et leur rôle clé dans les technologies émergentes, notamment la spintronique et l'électronique avancée.

Dans une première contribution, nous étudions les propriétés magnétiques d'un système ferrimagnétique mixte d'Ising, disposé sur une structure quadratique, à l'aide de simulations Monte Carlo. Ce modèle est constitué de deux sous-réseaux interpénétrés et comprend plusieurs types d'interactions d'échange : une interaction bilinéaire, une interaction à quatre spins, ainsi que des interactions entre les spins de deuxième plus proches voisins. Ces interactions complexes permettent d'explorer les corrélations entre les spins et d'analyser leur influence sur le comportement magnétique du système. Notre étude se concentre principalement sur le diagramme de phase du modèle, en mettant en évidence les températures critiques et de compensation. Pour ce faire, nous avons d'abord déterminé avec précision l'état fondamental du modèle, en identifiant les configurations d'énergie minimale des spins en fonction des paramètres d'interaction. Ensuite, nous avons utilisé des simulations Monte Carlo afin d'analyser le comportement thermodynamique et magnétique du système à différentes températures.

Dans une seconde contribution, nous analysons les propriétés magnétiques des points quantiques bilayers en graphène en forme de diamant, dopés avec des impuretés magnétiques, à l'aide de simulations Monte Carlo. Nos résultats mettent en évidence l'impact de la concentration d'atomes magnétiques sur les magnétisations, les susceptibilités et la formation de divers diagrammes de phase. De plus, nous examinons l'influence de la concentration de dopage, de la température et des couplages d'échange sur les cycles d'hystérésis, ainsi que l'effet magnétocalorique du système. L'incorporation d'ions magnétiques dans ces points quantiques permet d'ajuster leurs propriétés, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour diverses applications technologiques.

1 Généralités sur l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) désigne une réponse thermique particulière des structures magnétiques, résultant de l'interaction entre leurs structures internes magnétiques et un champ magnétique appliqué. Ce phénomène prend une importance particulière dans les domaines de la réfrigération magnétique et du stockage d'énergie, où il ouvre la voie à des technologies innovantes et écologiques.. Le EMC se caractérise par deux grandeurs : le changement de température adiabatique (ΔT_{ad}) et la variation d'entropie isotherme (ΔS_M). Lorsqu'un matériau paramagnétique ou un ferromagnétique doux est soumis à une magnétisation isotherme, une diminution de l'entropie est observée. Ce phénomène est crucial pour comprendre le comportement thermique des matériaux magnétiques. Dans le cadre d'un processus réversible, la démagnétisation, qui peut être comparée à l'expansion d'un gaz, permet de rétablir l'entropie magnétique du système à son niveau initial, sans champ appliqué. [193].

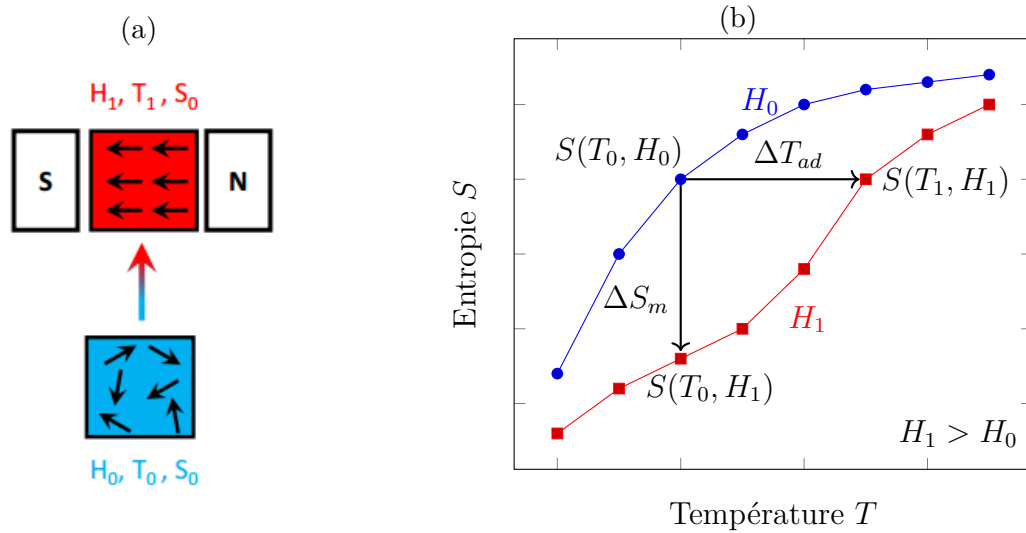


Figure IV.1 – (a) Schéma explicatif de la transformation adiabatique dans un matériau magnétique. (b) Graphiques illustrant la variation de l'entropie selon la température.

À pression constante, l'entropie totale (S) d'un ferromagnétique varie en fonction à la fois du champ magnétique appliqué et de la température. Elle se compose de deux contributions distinctes : celle du réseau cristallin (S_r), liée aux vibrations des atomes dans la structure cristalline du matériau, et celle de la structure magnétique (S_M), qui résulte de la configuration des spins magnétiques dans le matériau. Ces deux termes sont exprimés par la formule suivante :

$$S = S_M(T, H) + S_r(T) \quad (4.1)$$

À l'état initial, le matériaux non aimanté est à une température T_0 , comme représenté schématiquement sur la Figure IV.1(a). Pour deux champs magnétiques différents, H_0 et H_1 (avec $H_1 > H_0$), les moments magnétiques locaux s'alignent. Cette interaction entraîne deux processus distincts d'effet magnétocalorique (MCE), comme le montre la Figure IV.1(b) [193, 194] :

- **Processus adiabatique** : Lorsqu'un champ magnétique est appliqué adiabatiquement et de manière réversible, l'entropie magnétique diminue. Cette diminution est contrebalancée par l'augmentation de l'entropie du réseau, S_r , puisque l'entropie totale S est constante lors de

la transformation adiabatique :

$$S(T_0, H_0) = S(T_1, H_1) \quad (4.2)$$

Cette diminution de l'entropie magnétique induit une augmentation du degré thermique du matériau. Le changement de température adiabatique, ΔT_{ad} , représente alors la différence entre la température initiale T_0 et la température finale T_1 , traduisant ainsi une variation isentropique du MCE du matériau.

• **Processus isotherme** : Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sans variation de température (isotherme), l'entropie totale diminue en raison de l'accroissement de l'ordre magnétique. Dans ce cas, le changement d'entropie magnétique isotherme (ΔS_M) est défini par l'expression suivante :

$$\Delta S_M = S(T_0, H_1) - S(T_0, H_0) \quad (4.3)$$

Ainsi, ΔT_{ad} et ΔS_M , qui dépendent de la température de départ T_0 et des changements du champ magnétique $\Delta H = H_1 - H_0$, sont des mesures du MCE. Lorsque l'augmentation du champ magnétique entraîne un accroissement de l'ordre magnétique, ΔT_{ad} devient positive, indiquant un réchauffement du matériau (ΔS_M devient alors négatif). En revanche, une diminution du champ inverse ces signes.

Les paramètres de l'effet magnétocalorique (EMC), à savoir la réponse thermique adiabatique ΔT_{ad} et la modification d'entropie isotherme ΔS_M , sont reliés à la magnétisation M , à l'intensité du champ magnétique H , à la capacité thermique C et à la température absolue T par l'une des relations fondamentales de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H. \quad (4.4)$$

Pour un processus isotherme et isobare, l'équation présentée ci-dessus s'exprime ainsi :

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (4.5)$$

L'équation (4.5) indique que la modification de l'entropie magnétique est directement liée à la dérivée de la magnétisation par rapport à la température, lorsque le champ magnétique reste constant. En combinant l'équation (4.4) avec l'équation thermodynamique TdS, on peut montrer que la variation infinitésimale de température adiabatique pour un processus adiabatique et isobare réversible est donnée par :

$$dT = -\frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (4.6)$$

On remarque ainsi que la montée de température adiabatique est directement proportionnelle à la température absolue, à la dérivée de la magnétisation par rapport à la température et à la variation du champ magnétique. En revanche, elle est inversement proportionnelle à la capacité thermique. En intégrant l'équation (4.6), on obtient l'expression de l'EMC :

$$\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta H) = - \int_{H_0}^{H_1} \frac{T}{C(T, H)} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (4.7)$$

Les équations précédentes de l'EMC révèlent les caractéristiques suivantes :

- Dans les ferromagnétiques, $|\frac{\partial M}{\partial T}|_H$ atteint son maximum à la température de Curie, T_C , ce qui entraîne un pic de $|\Delta S_M(T)|_{\Delta H}$.
- En limitant ΔH à une valeur proche de zéro, ΔT_{ad} présente également un pic à proximité de T_C , et ΔT_{ad} et $|\Delta S_M(T)|_{\Delta H}$ diminuent graduellement de part et d'autre de T_C [195].
- À des températures absolues élevées et pour une capacité thermique plus faible, ΔT_{ad} est plus grand pour une même valeur de $|\Delta S_M(T)|_{\Delta H}$. À haute température, des valeurs significatives de ΔT_{ad} ne sont observées que lorsque la dérivée en température de la magnétisation devient notable. Ainsi, pour qu'un matériau présente un effet magnétocalorique (EMC) géant, il doit posséder une variation d'entropie magnétique élevée (ΔS_M), ce qui se traduit par un moment magnétique élevé, essentiel pour maximiser cet effet. De plus, une faible capacité thermique (C) est nécessaire, car elle permet une réponse plus rapide aux variations de champ magnétique.

La réfrigération magnétique est une application clé de l'effet magnétocalorique (EMC), permettant de contrôler la température d'un matériau magnétocalorique en appliquant ou en supprimant un champ magnétique [80, 194, 196, 197]. Cette technologie est particulièrement prometteuse pour des systèmes de refroidissement opérant aux conditions ambiantes, grâce à l'utilisation de matériaux présentant une transition de phase dans cette plage de température. En comparaison avec les méthodes classiques de réfrigération, la réfrigération magnétique offre plusieurs avantages significatifs. Les systèmes de réfrigération traditionnels reposent sur la compression et l'expansion de gaz, ce qui implique l'utilisation de fluides frigorigènes souvent nocifs pour l'environnement et contribuant à l'effet de serre, comme l'illustre la Figure IV.2. En revanche, la réfrigération magnétique utilise des matériaux solides et ne nécessite pas de fluides frigorigènes, ce qui réduit son impact environnemental.

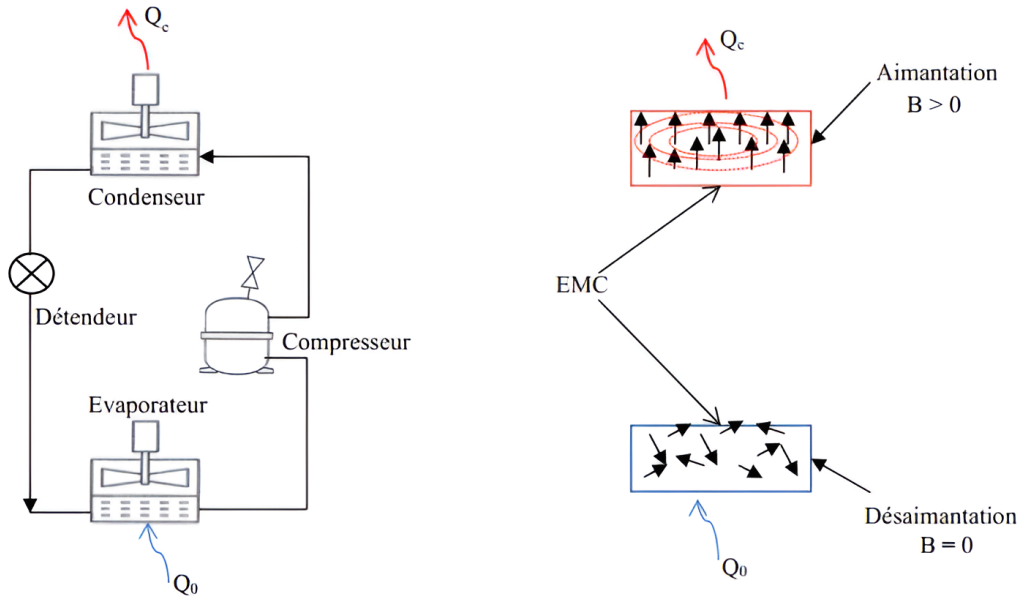


Figure IV.2 – Comparaison entre le système de refroidissement traditionnel et magnétique [22].

La technologie de refroidissement magnétique s'appuie sur le cycle illustré à la Figure IV.3, qui met en évidence les différentes étapes du processus. Parallèlement, le cycle de Brayton,

représenté à la Figure IV.4, est inclus comme exemple en raison de sa clarté et de son approche intuitive . Ce cycle, largement utilisé dans les systèmes de réfrigération, permet de mieux comprendre les principes fondamentaux de la thermodynamique appliqués à la réfrigération magnétique :

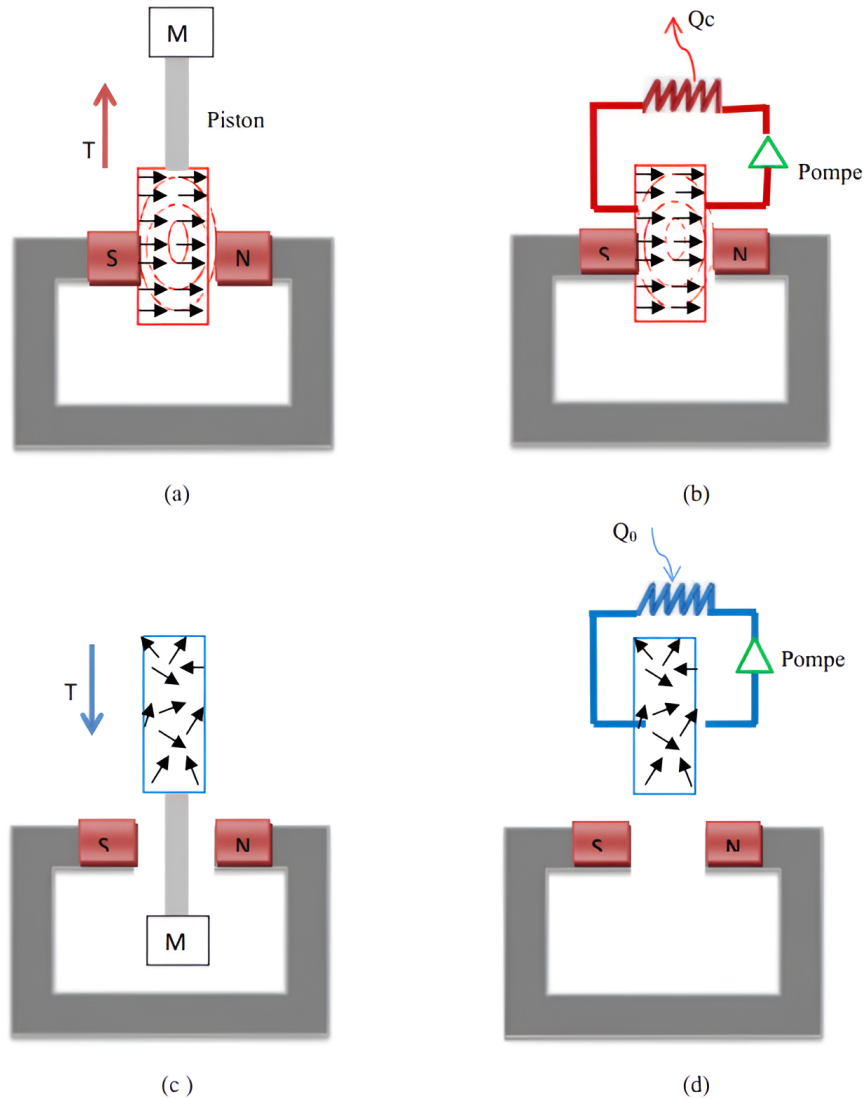


Figure IV.3 – Schéma de fonctionnement de la réfrigération magnétique. [22].

- **Aimantation adiabatique (A-B) :** Le matériau magnétocalorique, initialement en équilibre thermique avec le système à refroidir. L'exposition à un champ magnétique provoque l'alignement des moments magnétiques, ce qui entraîne une diminution de l'entropie magnétique S_m , ce qui se manifeste par une élévation de l'entropie du réseau S_r . Sous conditions adiabatiques, cette augmentation conduit à une hausse de la température du matériau de T_A à T_B .
- **Transfert de chaleur au réservoir chaud (B-C) :** À température élevée, le matériau est mis en contact avec un réservoir thermique. Un fluide caloporteur, souvent une eau glycolée, transfère la chaleur accumulée du matériau vers le réservoir, abaissant ainsi la température du matériau à T_C tout en maintenant le champ magnétique constant.

- **Désaimantation adiabatique (C-D)** : Lorsque le champ magnétique est supprimé, les spins magnétiques retournent à un état désordonné, augmentant ainsi S_m et abaissant l'entropie du réseau S_r . Ce processus réduit la température du matériau à T_D , en dessous de la température initiale.
- **Transfert de chaleur au système à réfrigérer (D-A)** : Le matériau, maintenant plus froid, est mis en contact thermique avec le système à réfrigérer, absorbant la chaleur jusqu'à ce que le système retrouve un équilibre thermique. Le cycle peut alors recommencer.

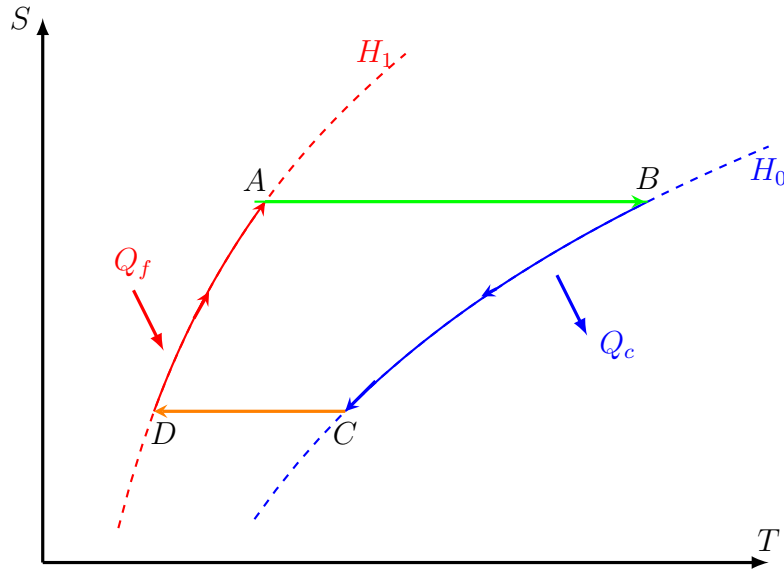


Figure IV.4 – Cycle magnétique de Brayton tracé sur un diagramme ($S - T$) [22].

Depuis la découverte des matériaux présentant un effet magnétocalorique, le principal défi consiste à maximiser leur efficacité en augmentant l'aire des cycles thermodynamiques associés. Cela implique d'accroître le changement de température en régime adiabatique ΔT_{ad} et la modification de l'entropie isotherme ΔS . De telles optimisations améliorent les performances de ces matériaux en tant qu'éléments réfrigérants, permettant une réfrigération plus efficace et économe en énergie.

Dans le cadre d'un cycle de Brayton, par exemple, le pouvoir réfrigérant P_r est calculé en intégrant la courbe de ΔS en relation avec la température T entre les limites de température du système [198] :

$$P_r = \int_{T_{\text{froid}}}^{T_{\text{chaud}}} \Delta S(T) dT \quad (4.8)$$

où T_{froid} et T_{chaud} représentent respectivement les températures des réservoirs froid et chaud dans le système thermodynamique. Pour une plage de température donnée $[T_{\text{froid}}, T_{\text{chaud}}]$, une valeur élevée de ΔS conduit à une aire de cycle plus importante, augmentant ainsi l'efficacité réfrigérante du cycle magnétocalorique.

2 Étude des phénomènes critiques et de compensation dans des systèmes bidimensionnels à spins mixtes avec interactions d'échange multiples

Dans les systèmes ferromagnétiques de Heisenberg et d'Ising, les interactions d'échange d'ordre supérieur ont suscité un intérêt considérable il y a plusieurs décennies. Ces études approfondies ont mis en évidence des interactions complexes telles que l'échange biquadratique $J_2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)^2$, l'interaction à quatre spins répartis sur trois sites $J_3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k)$, et l'interaction à quatre spins répartis sur quatre sites $J_4(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_l)$. Ces termes complexes élargissent considérablement notre compréhension des phénomènes magnétiques dans divers systèmes [96, 199–201]. La théorie du super-échange, associée aux mécanismes magnétoélastiques, permet de rendre compte de leur origine théorique. D'autres explications reposent sur l'expansion perturbative, qui intègre des contributions d'ordre supérieur dans les hamiltoniens magnétiques, et sur le couplage spin-phonon, reliant les vibrations du réseau (phonons) aux interactions magnétiques [201].

Sur le plan théorique, les interactions d'échange d'ordre supérieur interviennent de manière déterminante dans l'altération des transitions de phase magnétiques dans certains systèmes physiques. Contrairement aux modèles classiques qui décrivent ces transitions à l'aide de lois bien établies, telles que celles des classes universelles d'Ising ou de Heisenberg, ces interactions introduisent des comportements critiques inhabituels et révèlent des phénomènes physiques absents des systèmes conventionnels. Par exemple, elles permettent d'expliquer la déviation de la loi de Bloch ($T^{3/2}$) à basse température [202] et de révéler certains phénomènes critiques non universels [203], où les propriétés près du point de transition dépendent des particularités intrinsèques du système.

Les caractéristiques physiques de plusieurs systèmes, notamment les bicouches lipidiques [204], les solides comme le ^3He [205], les gaz rares [206], et les fluides classiques [207], ont pu être expliquées expérimentalement à l'aide du modèle d'interactions multi-spins. Ce modèle permet également de prédire la transition d'état appartenant au premier ordre du cristal d'acide squarique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) [208], ainsi que de certains copolymères [209]. Par ailleurs, il a été utilisé pour caractériser les propriétés thermodynamiques des ferroélectriques à liaisons hydrogène, tels que PbHPO_4 et PbDPO_4 [210], ainsi que la conductivité optique [211] observée dans les cuprates en échelle $\text{La}_x\text{Ca}_{14-x}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [212, 213]. De plus, l'interaction à quatre spins a été identifiée dans le matériau parent des supraconducteurs à haute température critique, l'antiferromagnétique bidimensionnel La_2CuO_4 [214]. Les auteurs ont utilisé un éventail de techniques théoriques pour examiner les caractéristiques fondamentales des interactions multi-spins, notamment des simulations Monte Carlo [215–217], les théories approches du champ moyen et du champ effectif [218], les méthodes du groupe de renormalisation [219, 220] et les développements en séries [201, 202] ont contribué de manière significative à la compréhension des systèmes magnétiques complexes.

Des recherches récentes ont mis en lumière les effets de l'anisotropie d'ion unique et des interactions à quatre spins dans divers systèmes magnétiques. Dans le cadre de leur étude sur un réseau carré bidimensionnel, Iwachita et al. [218] ont eu recours à des simulations Monte Carlo afin d'établir les diagrammes de phase associés à ce modèle. De leur côté, Zaim et al. [217] ont étudié les modèles ferrimagnétiques de Blume-Capel sur un réseau carré, en tenant compte des interactions à quatre spins en plaquette et des spins mixtes ($1/2$, 1). Leurs travaux

ont révélé des diagrammes de phase présentant des transitions de réentrance, voire de double réentrance. Par ailleurs, Kaneyoshi [221] a étudié les diagrammes de phase des modèles d'Ising sur un réseau en nid d'abeille, en analysant deux types d'interactions à quatre spins : l'une se limitant aux sites voisins directs et l'autre incluant à la fois les voisins directs et les voisins de second ordre. Cette analyse met en évidence que le modèle d'Ising avec interactions à quatre spins entre voisins directs constitue un système particulièrement fascinant, du fait de sa nette distinction par rapport au modèle intégrant les interactions entre voisins de second ordre.

2.1 Exploration des effets des interactions d'échange multiples dans les modèles magnétiques complexes

Les interactions d'échange multiples sont clés pour comprendre les mécanismes des systèmes physiques complexes, surtout dans les matériaux magnétiques. Leur intégration dans les modèles théoriques permet d'expliquer des phénomènes qui ne peuvent être décrits par de simples interactions bilinéaires entre spins de voisins immédiats. Ces interactions plus sophistiquées, impliquant par exemple quatre spins ou davantage, permettent de rendre compte des effets à longue portée et des corrélations complexes souvent observées dans des systèmes réels. Dans de nombreuses études, les chercheurs ont minutieusement exploré l'impact des interactions de spin d'ordre supérieur sur une large gamme de matériaux magnétiques. Bien que ces interactions trouvent des applications variées, nous nous limiterons ici à deux exemples particulièrement significatifs : les matériaux ferroélectriques à liaison hydrogène et les transitions de phase dans l'acide squarique. Ces cas illustrent parfaitement comment les interactions d'échange multiples permettent de dépasser les limites des modèles classiques et offrent une compréhension plus approfondie des comportements physiques observés.

❖ Cristaux ferroélectriques avec ponts hydrogène

Les propriétés des transitions de phase dans les ferroélectriques ordre-désordre à liaison hydrogène, tels que les cristaux PbHPO et PbDPO, nécessitent une compréhension approfondie des mécanismes sous-jacents, en particulier concernant l'ordre des protons et les interactions au sein du réseau cristallin [222]. Les études traditionnelles sur des cristaux de type KDP ont montré que les dipôles résultant de l'ordre des protons dans des potentiels à double puits contribuent faiblement à la polarisation spontanée. Celle-ci est principalement due aux déplacements des atomes lourds le long de l'axe ferroélectrique. Cependant, des analyses expérimentales récentes, basées sur des techniques de diffraction de neutrons ainsi que de diffusion Brillouin et Raman [23, 221], ont révélé un comportement distinct pour les cristaux PbHPO et PbDPO.

Dans ces matériaux, la polarisation spontanée est principalement due à l'ordre des protons, tandis que les déplacements des atomes lourds, qui sont orientés perpendiculairement à l'axe ferroélectrique, comme l'illustre la Figure IV.5, exhibent une dépendance en température distincte de celle de la polarisation spontanée. Ces divergences mettent en évidence les limites des modèles traditionnels afin de représenter précisément les transitions de phase dans ces cristaux complexes.

Pour surmonter ces insuffisances, il est crucial d'incorporer les interactions à quatre spins dans les modèles théoriques. Ces interactions permettent de reproduire fidèlement les comportements collectifs complexes et les singularités thermodynamiques observées expérimentalement dans les cristaux PbHPO et PbDPO. Elles offrent plusieurs avantages cruciaux.

Premièrement, les interactions à quatre spins améliorent la précision dans la description de l'ordre protonique. Elles permettent de capturer l'organisation des protons dans les potentiels

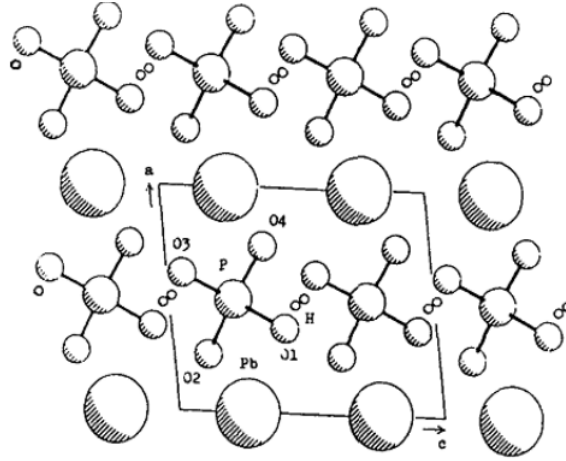


Figure IV.5 – La structure du cristal PbHPO4 projeté sur le plan a-c [23].

à double puits ainsi que les corrélations complexes entre les dipôles qui en résultent, expliquant ainsi leur forte contribution à la polarisation spontanée.

Deuxièmement, elles permettent de reproduire les singularités thermodynamiques associées aux transitions de phase. Contrairement aux modèles basés uniquement sur des interactions à deux spins, qui échouent à produire des transitions de phase nettes, l'inclusion des interactions à quatre spins permet de représenter avec justesse les réorganisations collectives lors de ces transitions.

Enfin, ces interactions intègrent de manière cohérente les contributions intra- et inter-chaînes, essentielles pour comprendre les dynamiques structurales des réseaux de liaisons hydrogène dans PbHPO et PbDPO. Elles unifient ainsi la description des corrélations au sein des chaînes de liaisons hydrogène et entre elles, offrant une vision globale des mécanismes à l'œuvre dans ces matériaux.

L'Hamiltonien enrichi, intégrant ces interactions, se formule comme suit :

$$H = -\Omega \sum S_i^x - \frac{1}{2} \sum J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{1}{4} \sum J'_{ijkl} S_i^z S_j^z S_k^z S_l^z \quad (4.9)$$

Le premier terme de cette expression désigne l'effet tunnel, le second décrit les interactions dipolaires, et le troisième, les interactions quadripolaires. Cette formulation théorique permet de capturer efficacement les anomalies expérimentales et de prendre en compte les contributions intra- et inter-chaînes de manière cohérente.

Ainsi, pour expliquer le comportement atypique des cristaux PbHPO et PbDPO par rapport aux ferroélectriques de type KDP, l'interaction à quatre spins s'impose comme un élément central. Elle dépasse les limites des modèles classiques, tels que le modèle pseudo-spin-lattice coupled mode (PLCM) ou le modèle Ising unidimensionnel, en fournissant une description précise et complète des transitions de phase dans ces ferroélectriques complexes. Grâce à cette approche, il devient plus facile d'appréhender les phénomènes fondamentaux et de rendre compte des propriétés singulières de ces matériaux innovants.

❖ Phénomène de transition de phase dans l'acide squarique

L'acide squarique $H_2C_4O_4$ est un matériau fascinant caractérisé par une transition de phase antiferroélectrique autour de $T_c = 373$ K [24, 223]. Cette transition, étudiée à travers des expériences de biréfringence et de ^{13}C -RMN, se caractérise par un comportement de premier ordre.

Cependant, les modèles traditionnels, basés sur des interactions à deux spins, se révèlent incapables de reproduire cette discontinuité et de décrire de manière adéquate les phénomènes observés. Pour surmonter ces limites, l'introduction d'interactions à quatre spins dans le modèle pseudo-spin s'avère indispensable [224]. La structure unique de l'acide squarique est au cœur de ce besoin. À basse température, les unités C_4O_4 s'organisent en un réseau bidimensionnel où les protons occupent les coins des molécules et sont liés par des liaisons hydrogène asymétriques, comme illustré dans la Figure IV.6. Ces couches sont liées entre elles par de faibles interactions de Van der Waals, tandis que les vecteurs de polarisation des couches adjacentes s'orientent de manière antiparallèle, annulant ainsi tout moment dipolaire macroscopique. Cette organisation génère des corrélations complexes entre les protons au sein des liaisons hydrogène, qui ne peuvent être modélisées de manière satisfaisante par des interactions à deux spins. Ces interactions sont insuffisantes pour décrire l'ordre protonique et les singularités thermodynamiques associées à la transition [225].

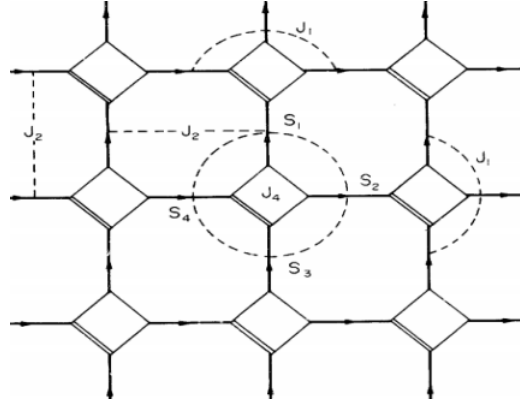


Figure IV.6 – Modèle du pseudo-spin de l'acide squarique [24].

Les modèles à deux spins prédisent uniquement des transitions continues (de second ordre), en contradiction avec les données expérimentales. L'ordre-désordre des protons dans les doubles puits de potentiel est en réalité accompagné d'un couplage subtil avec les déformations du réseau cristallin, produisant ainsi une transition de premier ordre. Pour capturer cette complexité, il est nécessaire d'introduire une interaction à quatre spins dans le modèle pseudo-spin. Cette interaction représente les corrélations entre les quatre protons situés aux coins des molécules C_4O_4 , corrélations essentielles pour expliquer la dynamique collective des protons [225].

L'Hamiltonien enrichi qui intègre cette interaction se présente sous la forme suivante [225] :

$$H = -\Omega \sum_i S_i^x - \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} J'_{ijkl} S_i^z S_j^z S_k^z S_l^z - 2\mu E \sum_i S_i^z \quad (4.10)$$

Ω correspond ici à la fréquence caractéristique de l'effet tunnel, S_i^x l'opérateur de tunnel au site i , et S_i^z l'opérateur dipôle mesurant la différence d'occupation dans les doubles puits. Les termes J_{ij} et J'_{ijkl} représentent respectivement les interactions à deux corps et à quatre corps. Les interactions à deux corps incluent des contributions intra- et inter-couches, tandis que les interactions à quatre corps traduisent les effets de corrélation entre les protons des quatre coins d'une unité C_4O_4 . Enfin, le dernier terme décrit la contribution d'un champ extérieur, où μ est le moment dipolaire effectif.

2.2 Contribution 4 : Étude Monte Carlo des Comportements Critiques et de Compensation d'un Système Ising à Spins Mixtes (1, 3/2) avec des sous-Réseaux Interpénétrés (*J. Supercond. Nov. Magn*, 35(12), 3671–3681.)

2.2.1 Présentation du système étudié

Nous analysons un système ferrimagnétique mixte basé sur le modèle d'Ising, basés sur une configuration bidimensionnelle où les sites sont interpénétrés. Le premier sous-réseau, noté A , est composé de spins de type 1, qui peuvent prendre les valeurs $\sigma_i^A = \pm 3/2$ ou $\pm 1/2$. Le second sous-réseau, désigné B , est formé de spins de type 3/2, prenant les valeurs $S_j^B = 0$ ou ± 1 . Le comportement de ce système est régi par le Hamiltonien suivant :

$$H = -J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^A S_j^B - J_4 \sum_{i,j,k,l} \sigma_i^A \sigma_k^A S_j^B S_l^B - J' \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i^A \sigma_k^A - J'' \sum_{\langle j,l \rangle} S_j^B S_l^B \quad (4.11)$$

Le premier terme représente l'interaction entre spins adjacents appartenant aux sous-réseaux A et B . Le second terme traduit une interaction à quatre spins, essentielle pour capturer les corrélations complexes présentes dans le système. Le troisième terme décrit les interactions de second voisinage entre les spins du sous-réseau A , tandis que le quatrième terme modélise les interactions de second voisinage entre les spins du sous-réseau B .

En vue d'explorer les propriétés magnétiques associées à ce système, nous avons employé la méthode de simulation Monte Carlo, en imposant des conditions périodiques aux frontières. Les inversions de spins (σ_i^A ou S_j^B) sont régies par l'algorithme de Metropolis, qui arbitre entre acceptation et refus des changements en fonction de la variation d'énergie associée (ΔE). La probabilité d'acceptation suit la distribution de Boltzmann donnée par $\exp(-\Delta E/k_B T)$.

Pour garantir la précision des résultats, chaque point de données a été obtenu en effectuant 2×10^5 étapes Monte Carlo, après avoir ignoré les 10^4 premières étapes dans le but de conduire le système vers un état d'équilibre. Différentes grandeurs physiques ont été calculées, en particulier les aimantations partielles des sous-réseaux A et B , notées respectivement m_σ et m_S , définies par :

$$m_\sigma = \frac{2}{L^2} \sum_i \sigma_i^A \quad (4.12)$$

$$m_S = \frac{2}{L^2} \sum_j S_j^B \quad (4.13)$$

L'aimantation totale par site est donnée par l'expression :

$$m_{\text{tot}} = \frac{N_S m_S + N_\sigma m_\sigma}{N_S + N_\sigma} \quad (4.14)$$

où N_S et N_σ représentent le nombre total de spins dans les sous-réseaux B et A , respectivement.

Pour évaluer la réponse du système aux variations de température, la susceptibilité magnétique totale a été calculée selon la formule :

$$\chi = \frac{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}{k_B T L^2} \quad (4.15)$$

où $\langle m^2 \rangle$ indique la moyenne des carrés de l'aimantation totale, alors que $\langle m \rangle$ correspond à la moyenne de l'aimantation totale.

Afin de localiser précisément le point critique, nous avons utilisé le cumulante de Binder défini par :

$$U_L = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2} \quad (4.16)$$

La position des pics de susceptibilité a également permis d'estimer la température de transition. Cependant, pour une précision accrue, nous avons exploité les intersections des courbes des cumulants de Binder du quatrième ordre obtenues pour différentes tailles de réseau L . Cette méthode a été cruciale pour affiner l'estimation des températures critiques et mieux comprendre les transitions de phase dans ce système ferrimagnétique complexe.

La magnétisation totale doit s'annuler au point de compensation. Par conséquent, le point d'intersection entre les valeurs absolues des magnétisations m_S et m_σ peut servir à estimer la température de compensation. Par conséquent, au point de compensation, il faut que :

$$|m_S(T_{\text{comp}})| = |m_\sigma(T_{\text{comp}})|, \quad (4.17)$$

et

$$\text{sign}(m_S(T_{\text{comp}})) = -\text{sign}(m_\sigma(T_{\text{comp}})). \quad (4.18)$$

2.2.2 Influence des couplages d'échange étendus sur les comportements magnétiques du système

❖ Modèle d'Ising à courte portée

Nous commençons par analyser le système sans prendre en compte l'interaction à quatre spins ni les couplages entre voisins immédiats. Ainsi, l'unique interaction considérée est celle ce qui correspond au modèle classique d'Ising bidimensionnel sur un réseau carré. L'état fondamental du système dépend du paramètre d'échange J_2 . À température nulle ($T = 0$), le système présente uniquement deux phases stables : une phase ferromagnétique $(+3/2; +1)$ lorsque $J_2 > 0$, et une phase ferrimagnétique $(+3/2; -1)$ lorsque $J_2 < 0$.

Nous avons ensuite calculé différentes grandeurs physiques, telles que l'aimantation totale m_{tot} (Figure IV.7(a)), le cumulante d'ordre quatre U_L (Figure IV.7(b)) et la susceptibilité magnétique χ (Figure IV.7(c)), en variant la température T et la taille des réseaux, afin d'étudier le comportement du système à taille finie. Nous avons trouvé que la température critique est égale à 2.36, identifiée grâce à l'emplacement des maxima de la susceptibilité magnétique pour $L = 100$.

Pour obtenir une estimation plus précise de la température critique, nous avons utilisé l'intersection des courbes du cumulante d'ordre quatre U_L pour différentes tailles de réseaux. Ce résultat est cohérent avec les valeurs issues de la référence [226].

❖ Modèle d'Ising avec interaction à quatre spins

Dans ce modèle, les interactions de second voisinage, représentées par J' et J'' , sont négligées. Seules les interactions entre les premiers voisins, J_2 , et l'interaction à quatre spins, J_4 , sont prises en compte. Le diagramme de phases à la température nulle, présenté en Figure IV.8, est obtenu

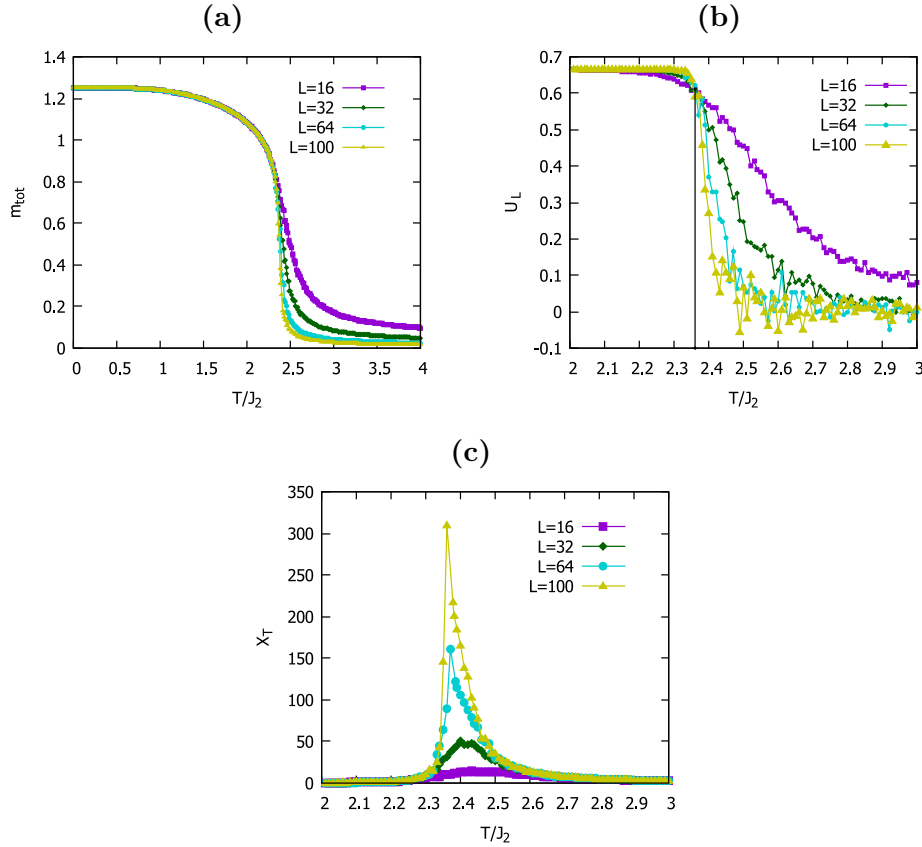


Figure IV.7 – Aimantation totale m_{tot} (a), Cumulant de Binder U_L (b), Susceptibilité magnétique χ_T (c), avec $J_4 = 0$, $J' = 0$ et $J'' = 0$. [25].

en comparant les énergies des configurations correspondantes. Cette analyse révèle l'existence de trois régions distinctes. La première région correspond à une phase ferromagnétique caractérisée par une configuration où les spins des sous-réseaux adoptent des valeurs $(\pm 3/2, \pm 1)$. Cette phase apparaît lorsque les interactions favorisent un alignement parallèle des spins dans les deux sous-réseaux. La deuxième région est une phase désordonnée, où les configurations des spins sont partiellement ordonnées, avec des états tels que $(+3/2, 0)$ ou $(0, +1)$. Cette phase résulte d'une compétition entre J_2 et J_4 , qui empêche l'établissement d'un ordre magnétique global. Enfin, la troisième région correspond à une phase ferrimagnétique, caractérisée par une configuration $(\pm 3/2, \mp 1)$. Cette phase est stabilisée lorsque J_2 favorise une configuration où les spins des deux sous-réseaux sont alignés de manière antiparallèle.

Dans la Figure IV.9, nous illustrons la dynamique de l'aimantation des sous-réseaux ainsi que l'évolution de l'aimantation totale suivant la température, pour des cas spécifiques de J_4 . Ces valeurs correspondent à un régime où le système adopte un comportement ferrimagnétique, comme le montre le diagramme de phases. En se référant à la Figure IV.8, on constate qu'à $T = 0$, l'aimantation totale est de $m_{tot} = 0.25$, tandis que les aimantations des sous-réseaux sont $m_\sigma = 3/2$ et $m_S = -1$. Lorsque la température s'élève, l'aimantation totale diminue progressivement jusqu'à disparaître à la température critique $T_c(J_4/|J_2|)$, laquelle dépend du rapport $J_4/|J_2|$. L'interaction à quatre spins J_4 joue un rôle important en renforçant l'ordre magnétique global, contribuant ainsi à une aimantation totale plus stable. Il convient également

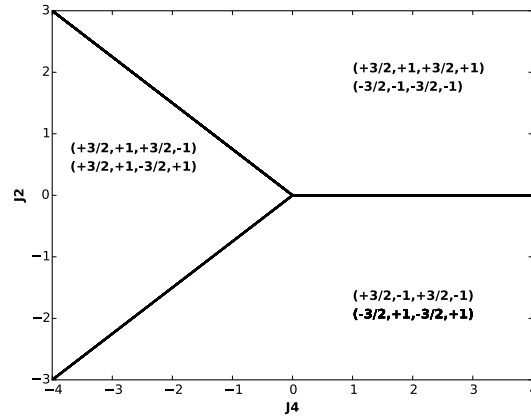


Figure IV.8 – Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle $J_2 - J_4$ [25].

de noter que le système ne révèle pas de température de compensation, car l'aimantation totale reste non nulle pour $T < T_c$.

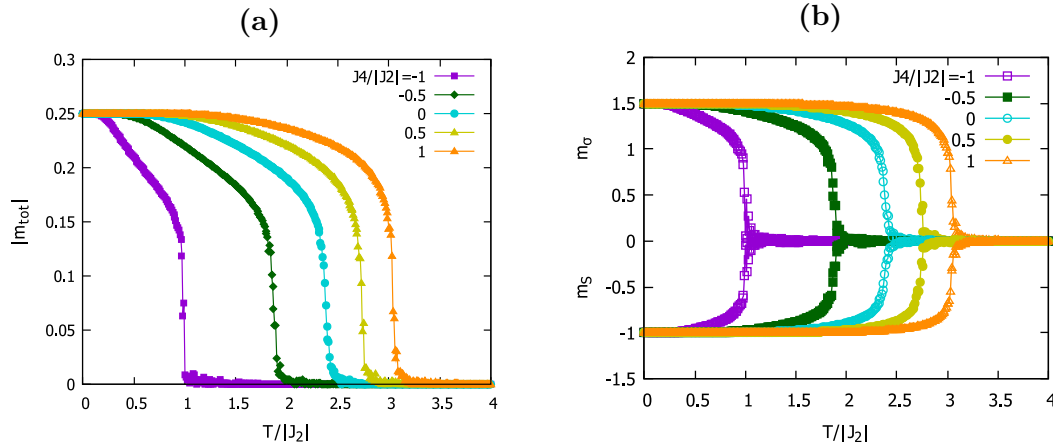


Figure IV.9 – Aimantation totale (a) et Aimantations partielles (b) selon la température, avec $J' = 0$ et $J'' = 0$ [25].

❖ Modèle d'Ising à longue portée

Dans cette étude, nous analysons l'impact du couplage de second voisinage J' entre les spins $\sigma - \sigma$, tout en négligeant l'interaction J'' entre les spins $S - S$, sur le diagramme de phases intégrant des interactions à quatre spins. La Figure IV.10 illustre l'état fondamental du système, révélant la présence de quatre régions distinctes. Par la suite, nous concentrerons notre étude sur le domaine ferrimagnétique. Pour ce faire, nous fixons la valeur $J'/|J_2| = 0.5$ et explorons l'influence de l'interaction J_4 .

Dans la Figure IV.11, nous illustrons la dépendance des aimantations partielles m_σ et m_S à la température, ainsi que l'aimantation totale, pour différentes valeurs de $J_4/|J_2|$ comprises entre 0 et 1,5. À température nulle, les aimantations des sous-réseaux (m_σ, m_S) atteignent respectivement leurs valeurs de saturation ($3/2$ et -1), tout comme l'aimantation totale m_{tot} , qui est de 0,25. En augmentant la température, les effets de l'agitation thermique deviennent

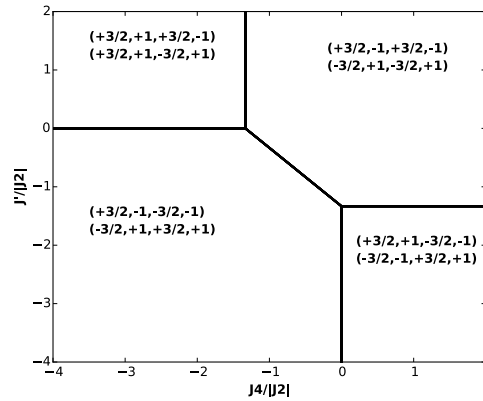


Figure IV.10 – Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle J_2 - J_4 - J' avec $J'' = 0$ [25].

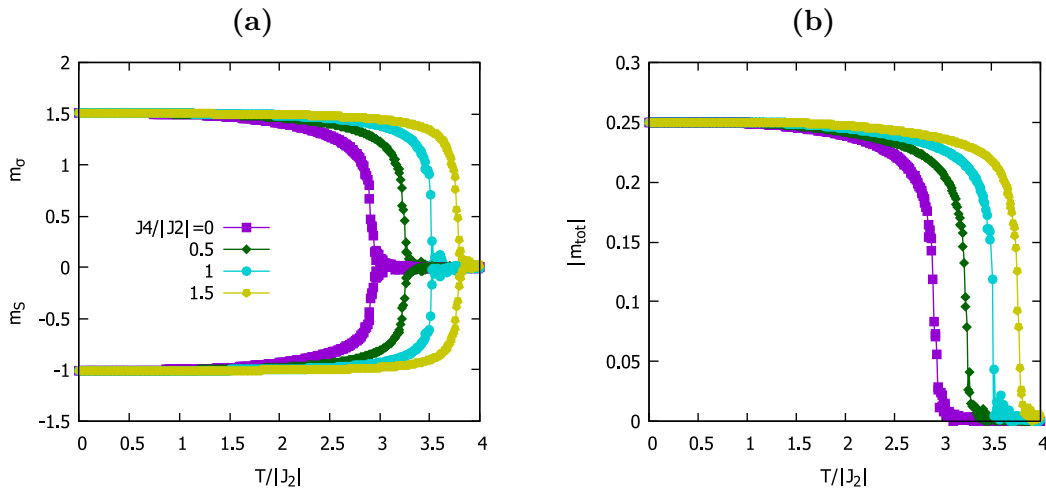


Figure IV.11 – Aimantation totale (a) et Aimantations partielles (b) selon la température, avec $J'/|J_2| = 0.5$ et $J'' = 0$ [25].

perceptibles, entraînant une diminution progressive des aimantations spontanées jusqu'à leur disparition à la température critique T_c . Il est également important de noter qu'aucun point de compensation n'est observé dans le système. Pour toutes les valeurs de $J_4/|J_2|$ étudiées, l'aimantation totale reste différente de zéro en dessous de T_c . Par conséquent, un modèle incluant uniquement les interactions entre les spins $\sigma - \sigma$ ne suffit pas à générer un point de compensation dans ce système.

Dans la Figure IV.12, nous mettons en évidence l'influence de l'interaction à quatre spins sur la température de transition ordre-désordre. Il est observé que le système présente une transition continue (de second ordre) entre la phase ferrimagnétique et la phase désordonnée pour toute valeur de l'interaction $J_4/|J_2| > -1,33$. Comme attendu, la température de transition augmente avec J_4 . En effet, une interaction à quatre spins positive renforce l'ordre ferrimagnétique à longue portée. En revanche, lorsque $J_4 < 0$, cette interaction perturbe l'ordre ferrimagnétique, ce qui conduit à une baisse graduelle de la température de transition à partir de $T_c(J_4 = 0)$ jusqu'à disparaître pour $J_4/|J_2| = -1,33$. On peut aussi remarquer qu'un comportement similaire des diagrammes de phase a été constaté dans un modèle d'Ising mixte (1,1/2) incluant une

interaction à quatre spins [215].

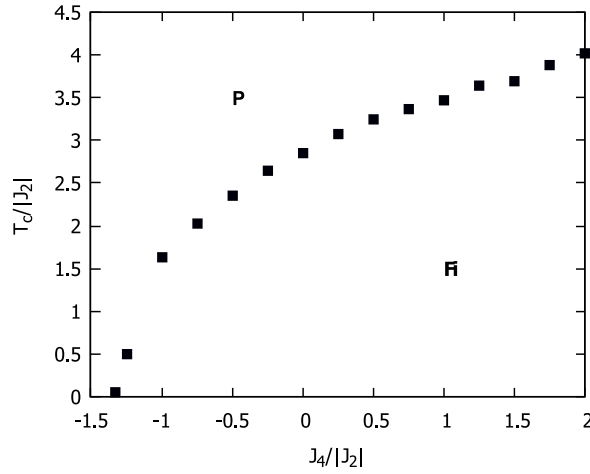


Figure IV.12 – Influence de l'interaction à quatre spins sur la température critique de transition avec $J'/|J_2| = 0.5$ et $J'' = 0$ [25].

Nos résultats montrent que le modèle $J_2 - J_4 - J'$, où seule l'interaction de couplage entre premiers voisins J' entre les spins $\sigma - \sigma$ est prise en compte, ne présente pas de points de compensation. Par conséquent, nous avons intégré l'interaction J'' entre les spins $S - S$. Dans la Figure IV.13, nous présentons la configuration fondamentale du système dans le plan $(J'/|J_2|, J_4/|J_2|)$ pour une valeur fixe de l'interaction $J'' = 2$. Comme dans le cas précédent, la représentation des phases à l'état fondamental révèle quatre régions, dont une phase ferrimagnétique, qui dépend des valeurs de J' et J_4 .

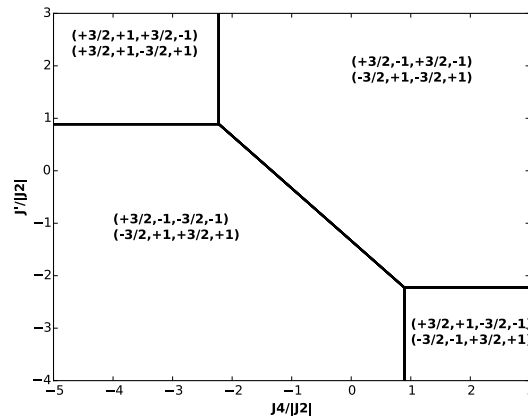


Figure IV.13 – Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle $J_2 - J_4 - J' - J''$ avec $J'' = 2$ [25].

Dans la Figure IV.14, nous présentons la dépendance en température des aimantations et susceptibilités pour différentes valeurs de l'interaction à quatre spins, dans la plage où l'état fondamental est ferrimagnétique. Comme illustré dans la Figure IV.14(a), à $T = 0$, on observe que m_S reste constant à $m_S = -1$ jusqu'à une température critique $T \approx 1.5$, en dessous de laquelle le sous-réseau S conserve son ordre magnétique. En revanche m_σ est fortement influencé par l'augmentation de la température.

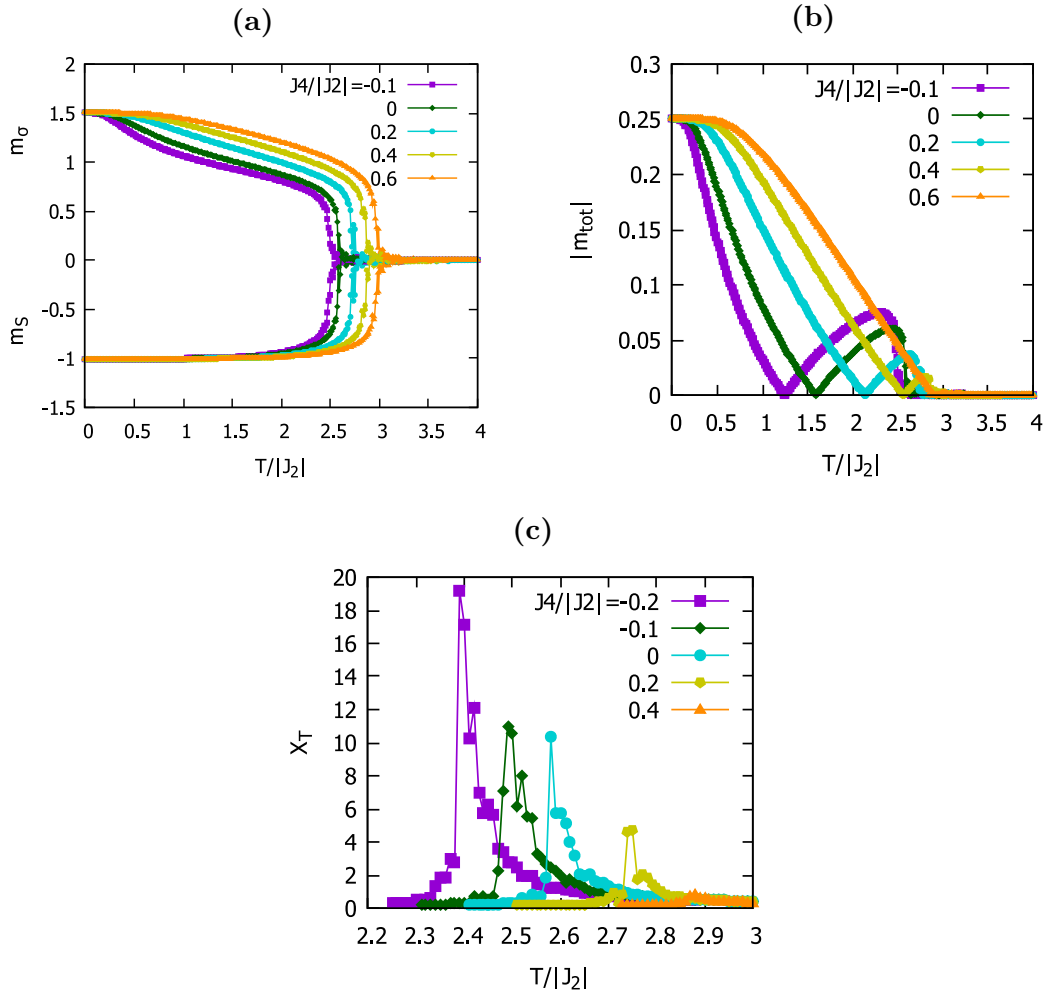


Figure IV.14 – Aimantations partielles (a), aimantation totale (b) et susceptibilité magnétique (c) en fonction de la température, avec $J'/|J_2| = -1$ et $J''/|J_2| = 2$ [25].

La Figure IV.14(b) montre comment la valeur absolue de l'aimantation totale évolue avec la température pour certaines valeurs de $J_4/|J_2|$. Le comportement de l'aimantation totale montre qu'elle disparaît avant d'atteindre son point de saturation à la température critique, ce qui révèle la présence d'un point de compensation qui dépend de l'interaction $J_4/|J_2|$. On remarque qu'à partir de $J_4/|J_2| = 0.6$, ce comportement de compensation n'est plus observé.

La variation thermique de la susceptibilité totale χ_T est montrée dans la Figure IV.14(c) pour différentes valeurs de l'interaction à quatre spins. Il est à noter qu'une transition de phase de second ordre se produit, et pour chaque valeur de $J_4/|J_2|$, un pic de susceptibilité apparaît en T_c , et ce pic se déplace lentement vers des températures plus élevées à mesure que $J_4/|J_2|$ augmente.

Nous allons maintenant analyser l'impact des interactions d'échange J'' entre les spins $S-S$. Pour ce faire, nous fixons la valeur de $J' = -1$, et nous présentons en Figure IV.15 les phases magnétiques stables en état fondamental dans la représentation plane $(J''/|J_2|, J_4/|J_2|)$. Nous concentrons notre étude sur la phase ferrimagnétique en choisissant les valeurs $J'/|J_2| = -1$ et $J_4/|J_2| = 0.1$, afin de mieux observer l'effet des interactions dans ce régime spécifique.

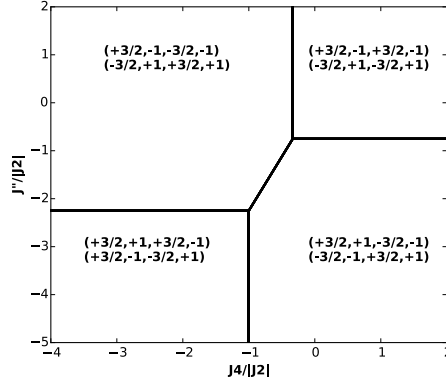


Figure IV.15 – Les phases magnétiques stables en état fondamental pour le modèle $J_2 - J_4 - J' - J''$ avec $J' = -1$ [25].

Dans la Figure IV.16(a), nous montrons l'évolution des aimantations partielles des sous-réseaux en variant la température pour diverses intensités d'interaction $J''/|J_2|$, dans l'intervalle $0.5 < J''/|J_2| < 2.5$. Il est clairement visible que, lorsque la température s'élève, l'aimantation des deux sous-réseaux diminue progressivement jusqu'à s'annuler, qui dépend de l'interaction $J''/|J_2|$. De plus, pour des températures relativement faibles ($T < 1$), l'aimantation du sous-réseau S (m_S) reste pratiquement constante, tandis que l'aimantation du sous-réseau σ (m_σ) tend à diminuer sous l'effet de la montée en température. Cette évolution peut être expliquée par l'augmentation de l'interaction J'' , qui renforce l'ordre du sous-réseau B , rendant ce dernier plus stable à température élevée. En revanche, la magnetisation du sous-réseau A diminue progressivement à cause de la valeur négative de J' , qui réduit l'alignement des spins dans ce sous-réseau. Ainsi, à température plus élevée, les spins ont tendance à s'inverser ou à prendre des valeurs plus faibles.

Dans la Figure IV.16(b), la courbe de la valeur absolue de l'aimantation totale est tracée en fonction de la température réduite pour les valeurs de $J''/|J_2|$ sélectionnées précédemment. On observe que les courbes d'aimantation, en fonction de $J''/|J_2|$, présentent deux points où l'aimantation atteint zéro. Le premier point d'annulation de l'aimantation totale correspond à la température de compensation. Le second zéro marque la température critique, où l'aimantation atteint également zéro. Par ailleurs, pour $J''/|J_2| = 0.5$, la courbe d'aimantation présente un seul zéro, correspondant à la température critique, ce qui signifie que l'aimantation totale ne s'annule pas avant d'atteindre son point de saturation. Dans ce cas, il n'y a donc pas de point de compensation.

Dans la Figure IV.16(c), nous montrons le comportement thermique de la susceptibilité totale χ_T pour plusieurs valeurs de $J''/|J_2|$. On remarque que la susceptibilité présente un pic près de la température critique, et ce pic se déplace progressivement vers des températures plus élevées à mesure que la valeur de $J''/|J_2|$ augmente. En d'autres termes, la température critique augmente avec l'augmentation de l'interaction $J''/|J_2|$.

Pour illustrer clairement l'effet de couplage à quatre spins et l'influence de l'interaction J'' sur les comportements critiques et de compensation, une représentation graphique a été réalisée dans la Figure IV.17 les phases magnétiques stable dans le plan $(T/|J_2|, J_4/|J_2|)$ et dans le plan $(T/|J_2|, J''/|J_2|)$ respectivement. À partir de la Figure IV.17(a), la frontière entre la phase ferrimagnétique à basse température et la phase paramagnétique à haute température est caractérisée par une transition continue (du second ordre). La température critique reste par ailleurs

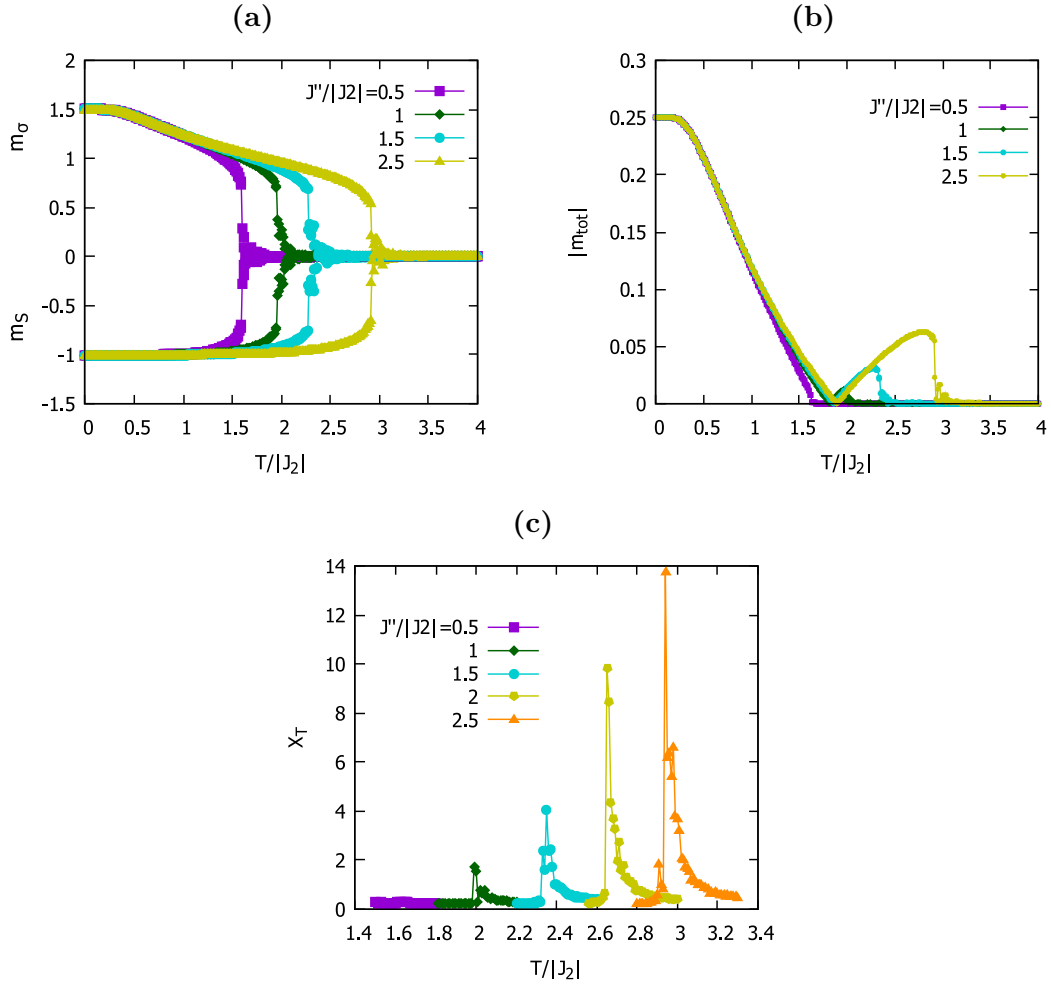


Figure IV.16 – Aimantations partielles (a), aimantation totale (b) et susceptibilité magnétique (c) en fonction de la température, avec $J'/|J_2| = -1$ et $J_4/|J_2| = 0.1$ [25].

quasiment inchangée. D'autre part, la température de compensation augmente linéairement lorsque $J_4/|J_2|$ augmente. Si l'intensité de $J_4/|J_2|$ est suffisamment grande ($J_4/|J_2| > 0.55$), le point de compensation disparaît et le système présente uniquement une température critique.

Comme le montre la Figure IV.17(b), la séparation entre la phase ferrimagnétique à températures basses et la phase paramagnétique à températures élevées s'effectue via une transition continue de second ordre. Ces graphiques montrent clairement que le point de compensation T_{comp} n'apparaît pas tant que la valeur de $J''/|J_2|$ n'est pas au-dessus d'un seuil $J''/|J_2| = 1$, après quoi il reste presque indépendant de l'interaction $J''/|J_2|$. Il est également possible de voir que la température critique croît de manière linéaire avec l'accroissement des valeurs de l'interaction $J''/|J_2|$. Ce diagramme de phases vient confirmer les observations faites dans la Figure IV.16.

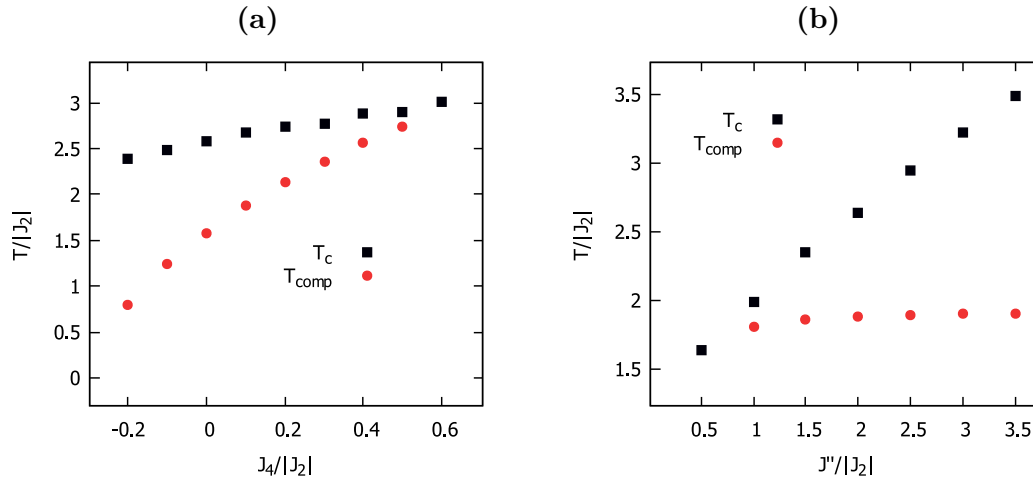


Figure IV.17 – Représentation du diagramme de phase dans le plan $(T/|J_2|, J_4/|J_2|)$ pour $J'/|J_2| = -1$ et $J'' = 2$ (a), et dans le plan $(T/|J_2|, J''/|J_2|)$ pour $J'/|J_2| = -1$ et $J_4/|J_2| = 0.1$ (b) [25].

2.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons exploré les propriétés magnétiques du modèle d'Ising à spins mixtes, prenant en compte des interactions ferrimagnétiques entre des spins de type $S = 1$ (états $1, 0$) et des spins de type $S = 3/2$ (états $\pm 3/2, \pm 1/2$), sur un réseau carré. Nous avons intégré dans le modèle l'interaction à quatre spins J_4 ainsi que les interactions entre voisins de seconde plus proche, à savoir J' et J'' .

Dans un premier temps, nous avons étudié un cas particulier où seule l'interaction entre les premiers voisins est présente, ce qui nous a permis de confirmer la valeur de la température critique du système. Nos résultats ont révélé qu'aucun point de compensation ne peut être observé lorsque l'on considère uniquement l'interaction entre voisins les plus proches et l'interaction à quatre spins J_4 . Toutefois, l'introduction des interactions entre voisins de seconde plus proche, et plus spécifiquement l'interaction J'' entre les spins $S - S$, a montré des effets significatifs sur l'emplacement et l'existence des points de compensation. En effet, pour une valeur fixe de l'interaction J'' ($J''/|J_2| = 2$), l'interaction J_4 agit en augmentant la température de compensation, qui disparaît lorsque $J_4/|J_2| = 0.55$. De plus, l'analyse de l'effet de l'interaction J'' pour des valeurs fixes de J_4 et J' a permis de démontrer l'existence de points de compensation. Ceux-ci apparaissent lorsque $J''/|J_2| = 1$, et semblent rester pratiquement indépendants de l'intensité de l'interaction J'' au-delà de ce seuil.

3 Propriétés magnétiques et effet magnétocalorique dans les systèmes de graphène dopés par des impuretés magnétiques

Depuis des millénaires, les matériaux à base de carbone ont joué un rôle fondamental pour l'humanité, répondant aux besoins énergétiques quotidiens et posant les bases de nombreuses avancées scientifiques et technologiques [227]. Avec l'essor de la nanotechnologie, le graphène a permis la création de diverses structures novatrices, telles que les nanorubans, les polymères composites enrichis en graphène, les points quantiques de graphène (GQDs) et les nanoparticules, obtenues par la découpe de couches de graphène ultra-fines. Ce matériau se distingue par sa structure bidimensionnelle unique, formée par une couche monatomique de carbone avec une configuration en réseau hexagonal et liés par des liaisons sp^2 conjuguées [228, 229].

Les propriétés remarquables du graphène – électriques, mécaniques et thermiques [230, 231] – associées à sa large surface spécifique, sa stabilité chimique et son coût de production relativement bas, en font aujourd'hui un matériau de choix pour la recherche et les applications de haute technologie [232]. Grâce à sa conductivité électronique exceptionnelle, le graphène est également considéré comme une alternative prometteuse au silicium dans la nanoélectronique, un domaine qui exige des matériaux à haute mobilité des charges [233, 234]. Ce potentiel d'innovation a permis au graphène de s'imposer dans des secteurs variés, allant des cellules solaires [235] et capteurs [236, 237], aux semi-conducteurs [172] et dispositifs de stockage magnétique [238].

Parallèlement, la conversion du graphène bidimensionnel en points quantiques de graphène (GQDs) de dimension zéro a ouvert de nouvelles perspectives. Cette transformation permet d'étudier l'influence des effets de confinement quantique et des caractéristiques de bord, qui modifient profondément les propriétés du matériau et élargissent ainsi le champ de ses applications [239, 240]. Outre les GQDs, d'autres nanomatériaux carbonés de dimension 0D, comme les nanopoints de carbone (C-dots), caractérisés par une morphologie quasi-sphérique et un diamètre inférieur à 10 nm [241]. Bien qu'ils possèdent des liaisons sp^2 - similaires à celles du graphite nanocristallin, leur structure reste souvent peu cristalline. Contrairement aux C-dots, les GQDs se distinguent par une taille limitée à moins de 100 nm et une épaisseur maximale de dix couches atomiques, ce qui leur confère des propriétés uniques et adaptées à de nombreuses applications de pointe.

Sur le plan expérimental, la fabrication de points quantiques en graphène (GQDs) pourrait avoir des applications commerciales prometteuses. En utilisant une technique de découpe hydrothermale, Pan et ses collègues ont élaboré des GQDs [242, 243] et ont expliqué la méthode de transformation des feuilles de graphène en points quantiques. Par ailleurs, Mohanty et son équipe ont conçu des GQDs avec des tailles précises et des formes variées, notamment carrées, rectangulaires, triangulaires et en forme de ruban [244]. Grâce à des techniques de découpe de très haute précision, d'autres chercheurs ont également réussi à produire des GQDs aux dimensions homogènes, dotés d'une photoluminescence remarquable [245, 246].

L'émergence des GQDs dopés a suscité un vif intérêt parmi les chercheurs, car ces derniers ont montré qu'ils présentent des propriétés distinctes de celles des GQDs non dopés, offrant ainsi un éventail élargi d'applications [247, 248]. Par exemple, S. Mallakpour et ses collaborateurs ont fabriqué des GQDs dopés à l'azote en utilisant une technique par ultrasons [249]. Les caractéristiques de ces GQDs dopés ont été analysées par Kadian et son équipe [250].

Bien que le graphène pur soit généralement considéré comme non magnétique, il peut ac-

quérir des propriétés magnétiques à travers divers processus tels que l'oxydation, la découpe en formes spécifiques et l'hydrogénation. Ces transformations peuvent mener à la formation de composés tels que le graphène $C_{48}H_{24}$, qui présente un état de spin de $3/2$ [251]. Les propriétés magnétiques et magnétocaloriques des GQDs dopés n'ont pas encore été explorées de manière approfondie, ce qui indique que notre compréhension de ces matériaux est encore à ses débuts. Ce manque d'attention a motivé notre démarche de recherche théorique, visant à approfondir notre connaissance des propriétés magnétiques des GQDs dopés, tout en facilitant le développement d'applications potentielles, notamment dans le domaine du refroidissement magnétique.

3.1 Approches théoriques du magnétisme induit par défaut dans le graphène

Les défauts dans le graphène contribuent de manière essentielle à l'apparition des propriétés magnétiques, bien que ce matériau présente intrinsèquement un comportement diamagnétique en raison de son réseau de liaisons délocalisées. En effet, la présence de défauts structuraux, tels que des perturbations topologiques locales, des lacunes, des défauts de Stone–Wales (SW), des paires pentagonales-octogonales, l'introduction d'atomes non carbonés dans la structure du graphène, des adatoms (c'est-à-dire des atomes fixés à la surface de la feuille de graphène), une hybridation mixte sp^2/sp^3 (fonctionnalisation covalente sp^3) et des bords de type zigzag (liés au confinement), introduit des imperfections significatives dans la structure. Ces défauts se manifestent sous forme d'états « intragap » semi-localisés ou de bandes plates dans la configuration électronique en bande propre au graphène [26, 252]. Ceux-ci produisent des pics de densité d'états électroniques à l'énergie de Fermi (E_F) avec polarisation de spin, donnant lieu à des moments magnétiques localisés.

Ainsi, les défauts perturbent la compensation mutuelle des spins dans les sous-réseaux hexagonaux du graphène, créant des régions magnétiques localisées. Un comportement ferromagnétique induit par ces défauts a été observé dans le graphène et ses dérivés (par exemple, le graphène et le graphane) à basse température [253]. Cependant, sa stabilité à température ambiante reste controversée, car le système d'électrons p du graphène est trop faible pour maintenir des interactions magnétiques (comme les interactions de type RKKY) entre les moments localisés induits à des températures élevées.

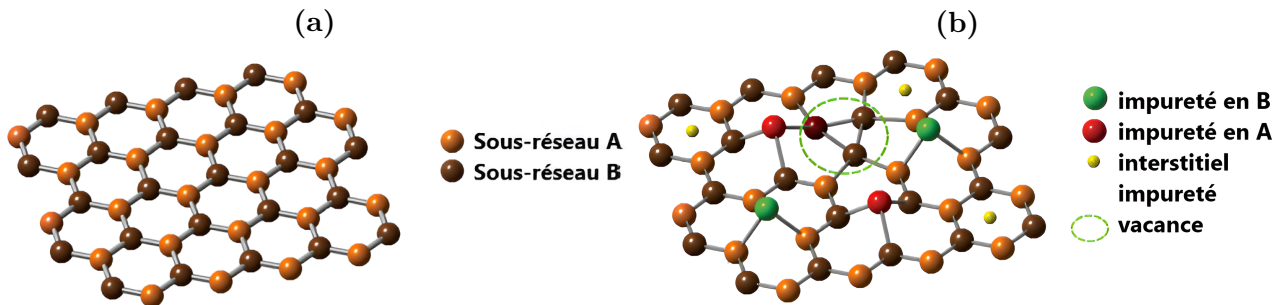


Figure IV.18 – Illustration conceptuelle de certains défauts ponctuels dans le réseau de graphène. (a) Feuille de graphène idéal avec des sous-réseaux A (marron) et B (marron foncé) mis en évidence. (b) Feuille de graphène contenant des imperfections sélectionnées, remplaçant les atomes de carbone dans le sous-réseau A (rouge) et le sous-réseau B (vert) par des atomes d'impuretés [26].

La manière la plus simple d'accommoder des spins localisés sur le graphène consiste en l'adsorption d'une impureté magnétique atomique ou moléculaire à sa surface. Par exemple, en utilisant l'azote ou le bore, les propriétés de liaison locales sont altérées, entraînant des moments magnétiques en raison de la perturbation de la symétrie électronique ; on obtient ainsi le modèle souhaité d'impureté pour le magnétisme dans le graphène [26]. Les différents scénarios possibles sont illustrés à la Figure IV.18. Pour étudier les effets des impuretés dans les matériaux, différents modèles théoriques ont été développés, chacun mettant en évidence des aspects spécifiques de l'effet d'une impureté sur les électrons de conduction. Ces modèles permettent d'analyser l'impact des impuretés sur les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, en introduisant des effets tels que la formation de moments magnétiques localisés, des modifications de la densité d'états et des interactions d'échange [254].

- **Modèle de diffusion électronique en présence d'une impureté non magnétique**

Cette approche se concentre sur une impureté non magnétique, c'est-à-dire une impureté sans spin, qui agit comme un potentiel perturbateur pour les électrons de conduction. Le défaut est donc simplement représentée par un potentiel induisant une variation de la densité d'états électronique à proximité. On utilise couramment ce modèle pour caractériser les impacts d'une impureté légère et ne prend pas en compte d'orbitales localisées. La description du potentiel lié à l'impureté se fait via ses composantes matricielles $V_{kk'}$, et l'Hamiltonien correspondant est :

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \sum_{kk'} V_{kk'} a_{k\sigma}^\dagger a_{k'\sigma}. \quad (4.19)$$

Ce terme représente la contribution des porteurs de charge libres (premier terme) et l'effet de l'impureté comme un potentiel externe (second terme). Les changements dans la densité d'états autour de l'impureté respectent la relation de somme formulée par Friedel [255].

- **Modèle d'Anderson non interactif sur le plan coulombien**

L'approche d'Anderson introduit une impureté magnétique avec une orbitale localisée d'énergie ϵ_d qui peut interagir avec les électrons de conduction via un couplage. Cependant, l'interaction de répulsion coulombienne entre électrons sur une même orbitale n'est pas prise en compte. Ce modèle est utilisé pour comprendre les états localisés formés autour des impuretés, mais sans inclure les effets de répulsion électronique. L'Hamiltonien du modèle de Anderson sans interaction de Coulomb est donné par [256] :

$$H_A^{(1)} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \epsilon_d \sum_{\sigma} d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{kd} a_{k\sigma}^\dagger d_{\sigma} + h.c.). \quad (4.20)$$

Dans cette formule, la première contribution correspond à l'énergie des électrons conducteurs, tandis que la seconde décrit l'énergie associée à l'impureté avec son orbitale d localisée et le troisième terme correspond au couplage entre les électrons de conduction et l'orbitale localisée de l'impureté via le potentiel V_{kd} .

- **Modèle d'Anderson interactif sur le plan coulombien**

Cette approche intègre un terme supplémentaire qui prend en compte l'interaction de répulsion coulombienne entre les électrons situés sur l'orbitale d . Ce terme, caractérisé par l'énergie U , décrit la répulsion entre deux électrons occupant la même orbitale. L'Hamiltonien devient alors [256] :

$$H_A^{(2)} = H_A^{(1)} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (4.21)$$

où le terme $Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow}$ correspond à l'énergie associée à la répulsion entre deux électrons ayant des spins opposés lorsqu'ils occupent tous les deux l'orbitale localisée d . Ce modèle est fondamental pour étudier les effets de blocage de Coulomb et les transitions de valence des impuretés, qui interviennent de manière essentielle dans des phénomènes tels que l'effet Kondo.

- **Modèle sd (ou modèle de spin-dépendance)**

L'approche sd permet de décrire les interactions entre une impureté possédant un moment magnétique (un spin localisé S) et les électrons de conduction. Ce modèle inclut un terme de couplage de type échange magnétique entre le spin associé à l'impureté et ceux des électrons mobiles dans le matériau. L'Hamiltonien correspondant est [257] :

$$H_{sd} = - \sum_{kk'} J_{kk'} \mathbf{S} \cdot \sum_{\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^\dagger \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} a_{k'\sigma'} \quad (4.22)$$

où $\vec{\sigma}$ désigne l'ensemble vectoriel des matrices de Pauli. Ce modèle est particulièrement pertinent pour étudier les interactions magnétiques induites par une impureté magnétique dans un réseau électronique. Cette approche offre la possibilité d'examiner comment les spins des électrons conducteurs s'orientent autour de l'impureté..

3.2 Contribution 5 : Propriétés magnétiques et effet magnétocalorique des points quantiques bicouches de graphène en forme de diamant dopés avec des impuretés magnétiques : une étude Monte-Carlo (*J. Magn. Magn. Mater.* 608 (2024), 172443.)

3.2.1 Le cadre théorique

Pour étudier les effets des impuretés dans les systèmes de graphène en forme de diamant, nous avons considéré des points quantiques de graphène à deux couches en forme de diamant de différentes tailles comme représentée dans la Figure IV.19. Chaque site contient un atome de carbone, avec possibilité de dopage aléatoire avec des ions magnétiques de spin $S = 3/2$, tels que les atomes de cobalt.

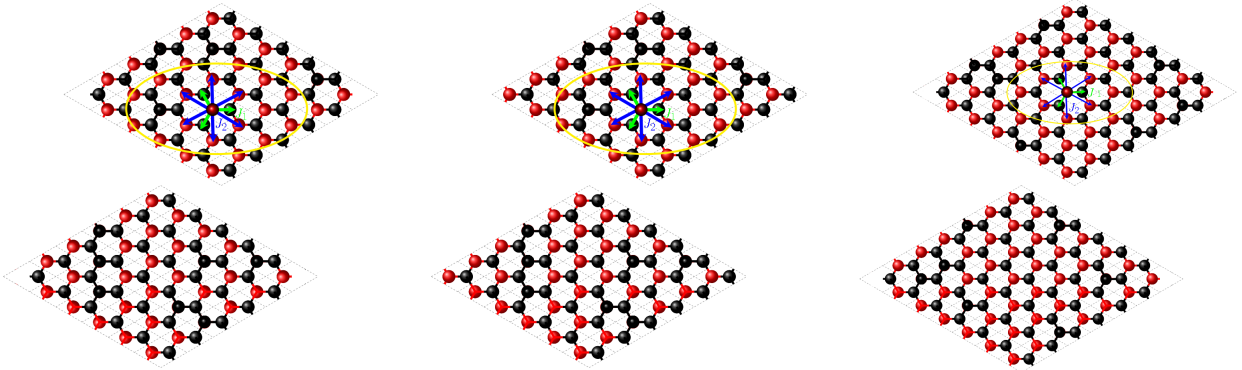


Figure IV.19 – Schéma des différentes structures de points quantiques en graphène à bilayers en forme de diamant pour plusieurs tailles : $N = 140, 192$ et 248 respectivement. Les échanges de couplage sont notés J_1 et J_2 , correspondant aux interactions entre les atomes des premiers voisins proches et des deuxièmes voisins proches respectivement [27].

Ce système est décrit par le modèle d'Ising, avec l'Hamiltonien suivant :

$$H = -J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \eta_i \eta_j S_i^z S_j^z - J_2 \sum_{\langle ij' \rangle} \eta_i \eta_{j'} S_i^z S_{j'}^z - J_z \sum_{\langle ii' \rangle} \eta_i \eta_{i'} S_i^z S_{i'}^z - D \sum_i \eta_i (S_i^z)^2 - h \sum_i \eta_i S_i^z \quad (4.23)$$

L'Hamiltonien débute par deux termes qui traduisent les interactions entre les premiers et deuxièmes voisins, avec des couplages d'interaction J_1 et J_2 respectivement. J_z représente les couplages d'échange ferromagnétiques entre les sites des deux couches adjacentes. Le champ cristallin agissant sur les sites est noté D , et h représente le champ magnétique longitudinal externe. Pour simplifier les calculs, nous adoptons J_z comme unité d'énergie et de température réduites, avec $J_z = 1$.

η indique la probabilité de présence d'un atome magnétique : $\eta = 0$ correspond à un site occupé par un atome de carbone, et $\eta = 1$ la présence d'un atome de spin 3/2. On décrit la distribution de probabilité $P(\eta_i)$ à l'aide de la relation suivante : $P(\eta_i) = x\delta(\eta_i - 1) + (1-x)\delta(\eta_i)$, avec x correspond à la proportion des sites sur lesquels se trouvent des atomes magnétiques.

Afin de caractériser les propriétés magnétiques des confinements quantiques à base de graphène, les calculs ont été menés à l'aide d'une simulation stochastique de type Monte Carlo basée sur Metropolis, en considérant des limites non périodiques, avec 10^5 étapes Monte Carlo par spin, en éliminant les 10^4 premières étapes.

La magnétisation des boîtes quantiques de graphène en forme de diamant est donnée par :

$$M = \frac{1}{xN} \sum_i S_i^z \quad (4.24)$$

où N représentant le nombre total de sites constituant le réseau, et x est la concentration d'atomes magnétiques.

La susceptibilité du système peut être calculée avec l'équation suivante :

$$\chi = \frac{1}{k_B T N} \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) \quad (4.25)$$

où k_B représentant la constante de Boltzmann. Pour simplifier les calculs, nous utilisons $k_B = 1$.

L'effet magnétocalorique peut être évalué à travers une quantité essentielle : la capacité calorifique spécifique $C_p(T, h)$, définie par :

$$C_p(T, h) = \frac{1}{k_B T^2 N} \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (4.26)$$

L'entropie magnétique est donnée par l'intégrale suivante :

$$S(T, h) = \int_0^T C_p(T', h) dT' \quad (4.27)$$

La variation d'entropie magnétique entre $h \neq 0$ et $h = 0$ est exprimé par :

$$\Delta S_m(T, h) = \int_0^{h_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_h dh = \sum_i \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{h_i} \Delta h_i \quad (4.28)$$

où $h_{\max}$ représente le champ magnétique externe maximal.

La variation de température adiabatique est définie par :

$$\Delta T_a(T, h) = -\frac{T \cdot \Delta S_m(T, h)}{C_p(T, h)} \quad (4.29)$$

Une autre mesure utile pour caractériser l'effet magnétocalorique (EMC) est la puissance de refroidissement relative (RCP), qui évalue la quantité d'énergie transférable entre les réservoirs chaud et froid. Son estimation repose sur l'évolution de l'entropie magnétique ainsi que sur la variation de la largeur du pic selon la température :

$$RCP = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_m(T) dT \quad (4.30)$$

où T_1 et T_2 sont les températures inférieure et supérieure aux limites de demi-valeur maximale de ΔS_m^{MAX} .

3.2.2 Propriétés magnétiques et diagrammes de phase

L'analyse porte dans cette partie sur les propriétés magnétiques des points quantiques en graphène bicouche de configuration diamant. Nous insistons sur le fait que la nouveauté de ce travail réside dans la substitution aléatoire d'atomes de carbone non magnétiques par des atomes magnétiques de spin 3/2, ainsi que dans l'étude de leurs effets sur les propriétés magnétiques.

Pour analyser l'influence de la taille d'un système sur son comportement magnétique, nous avons entrepris une série de simulations, explorant comment la taille finie du réseau (N) et la concentration d'impuretés magnétiques influencent la réponse magnétique selon la température et sans présence de champ cristallin. Les résultats illustrés par la Figure IV.20 montrent l'effet de la taille finie N et de la concentration d'impuretés magnétiques sur les courbes de magnétisation et de susceptibilité magnétique. Dans la Figure IV.20(a), la magnétisation, commençant à une valeur de saturation de $M_{\text{max}} = 1.5$, se réduit avec la montée de la température pour toutes les tailles de réseau. Cependant, à partir de $N = 96$, les courbes de magnétisation commencent à se superposer, indiquant que l'influence de la taille finie devient négligeable dès que le réseau atteint une certaine échelle. Cela suggère que, à mesure que la taille du réseau s'accroît, la forme de la courbe de magnétisation reste stable, suggérant que les résultats obtenus approchent ceux d'un système infini.

La Figure IV.20(b) met en évidence la susceptibilité magnétique, qui montre un pic prononcé correspondant à une température critique T_c . Ce pic signale une transition de phase dans le système, marquant le passage d'un état ordonné à un état désordonné. Nous constatons que la température critique T_c est relativement stable pour les tailles de réseau $N = 140, 192$, et 248 , ce qui implique que l'effet de taille finie sur T_c est négligeable pour des valeurs de N modérées. Cette stabilité est conforme aux théories de la physique statistique appliquées aux systèmes de taille finie [258, 259]. Par conséquent, pour simplifier les calculs tout en préservant l'exactitude des résultats, nous fixons $N = 140$ comme taille de réseau pour les simulations suivantes.

Les Figures IV.20(c) et IV.20(d) illustrent respectivement la variation de la magnétisation et de la susceptibilité magnétique avec la température réduite, pour des concentrations de dopage en atomes magnétiques x variant de 0,4 à 1,0. La Figure IV.20(c) montre que la magnétisation atteint une valeur de saturation maximale, lorsque la température est nulle ($T = 0$), représentant un état magnétique complètement ordonné où tous les moments magnétiques sont parfaitement alignés. Plus la concentration x en atomes magnétiques augmente, plus la contribution des moments magnétiques au champ global croît, renforçant ainsi l'ordre magnétique du système.

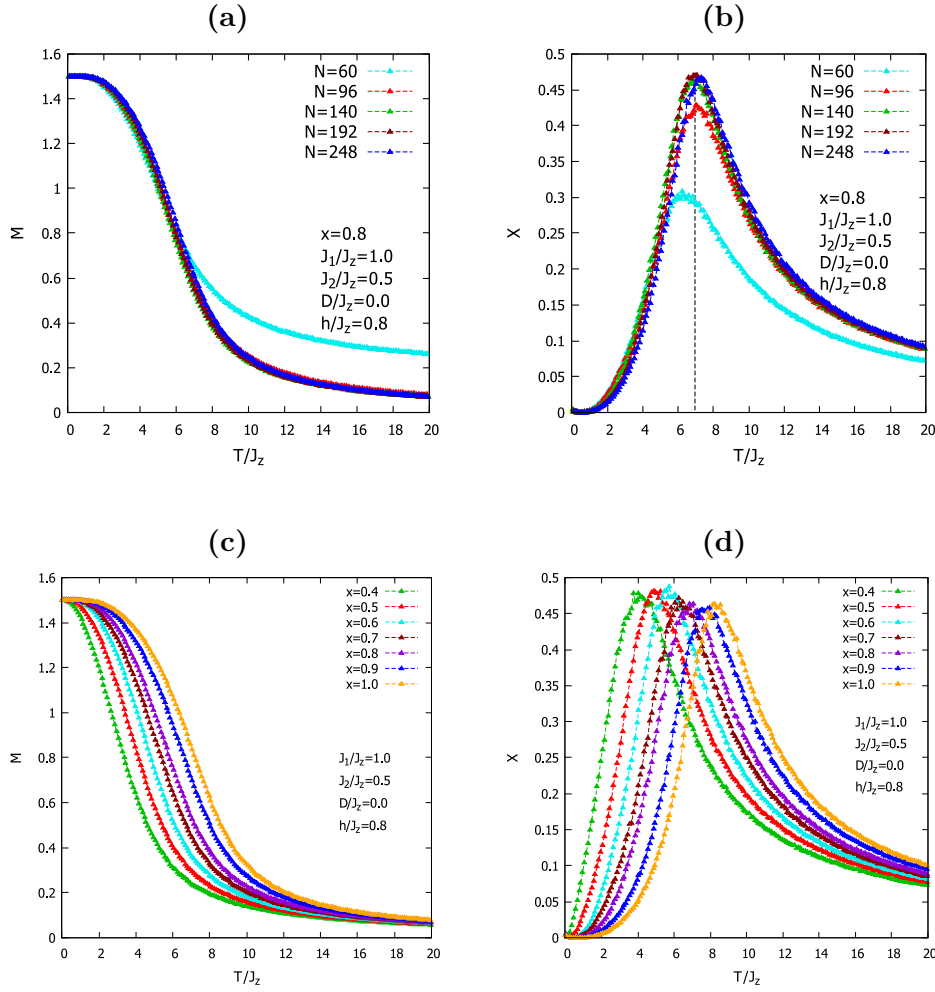


Figure IV.20 – (a)-(b) Comportement thermique des magnétisations et des susceptibilités magnétiques selon la taille du réseau ; (c)-(d) Comportement thermique des magnétisations et des susceptibilités magnétiques en fonction de la concentration x [27].

La Figure IV.20(d) met en évidence un pic marqué dans la courbe de susceptibilité magnétique, qui coïncide avec la température critique T_c du système. Ce pic marque le point où le système passe d'un état ordonné à un état désordonné. On observe également que, pour des valeurs croissantes de x . Le déplacement du pic de susceptibilité vers des températures plus élevées révèle une augmentation de la température critique T_c avec la concentration d'atomes magnétiques, cela suggère qu'une concentration accrue d'atomes magnétiques stabilise davantage la phase ferromagnétique, permettant au système de conserver un alignement magnétique jusqu'à des températures plus élevées avant de devenir paramagnétique. Ce comportement confirme les résultats obtenus dans des études précédentes [258, 259], qui démontrent également que l'augmentation de la concentration magnétique étend la stabilité de l'état magnétique ordonné sur une plus large gamme de températures.

Explorons en détail l'influence des interactions d'échange et de la concentration en atomes magnétiques sur le comportement thermique du système. À cette fin, les diagrammes de phase dans le plan $(T_c/J_z, x)$ sont présentés, en fonction de l'interaction J_1/J_z dans la Figure IV.21(a) et de J_2/J_z dans la Figure IV.21(b). D'après la Figure IV.21(a), il apparaît clairement que, pour

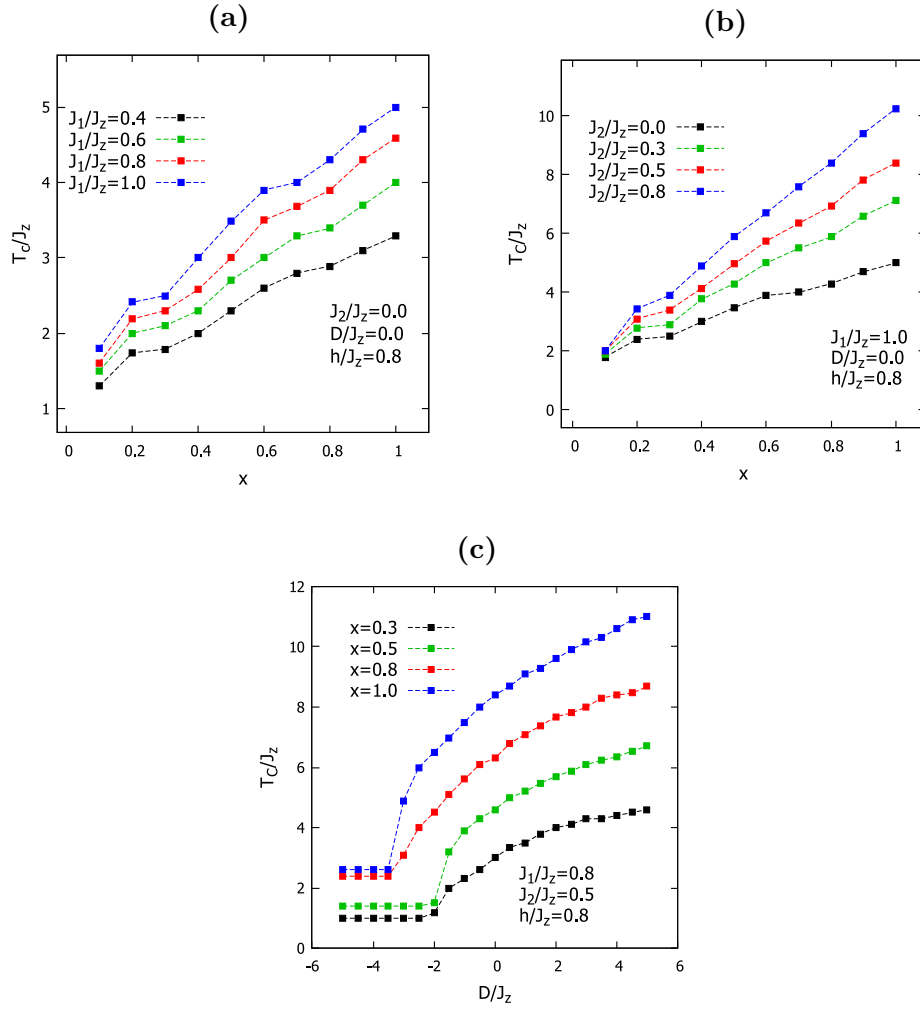


Figure IV.21 – Diagrammes de phase : (a) dans le plan $(T_c/J_z, x)$ pour différentes valeurs de l'interaction J_1/J_z ; (b) dans le même plan pour différentes valeurs de l'interaction J_2/J_z ; (c) dans le plan $(T_c/J_z, D/J_z)$ pour diverses valeurs de la concentration x [27].

une concentration fixée x , la température critique T_c augmente avec l'accroissement de l'interaction J_1/J_z . Cette augmentation est due au renforcement de l'ordre dans la phase ferromagnétique, ce qui nécessite des températures plus élevées pour perturber l'alignement magnétique et initier la transition vers une phase paramagnétique. De plus, l'augmentation de la concentration x contribue également à élever la température critique, car une densité plus importante d'atomes magnétiques favorise un ordre magnétique plus stable. Pour des concentrations très faibles (par exemple, $x = 0,4$), l'effet de l'interaction J_1/J_z est marginal. En revanche, lorsque $x = 1$, c'est-à-dire quand la totalité des sites du réseau est remplie par des atomes magnétiques, l'impact de J_1/J_z est nettement plus marqué.

Dans la Figure IV.21(b), nous analysons l'effet de l'interaction entre les seconds voisins, représentée par J_2/J_z . Cette interaction induit également une augmentation des valeurs de T_c/J_z , pour des raisons analogues à celles expliquées précédemment. Il convient de noter que, pour une concentration aussi faible que $x = 0,1$, l'influence de J_2/J_z reste négligeable sur la température critique, ce qui indique une dépendance de cette interaction à la densité d'atomes

magnétiques.

La Figure IV.21(c) examine l'influence de l'anisotropie uniaxiale D/J_z et de la concentration en atomes magnétiques sur le comportement thermique du système. La température critique reste stable jusqu'à un seuil critique D_{cr}/J_z de l'anisotropie, qui est de -2,0 pour $x = 0,3$ et $x = 0,5$, et de -3,5 pour $x = 0,8$ et $x = 1$. Au-delà de ces valeurs seuils, la température critique augmente progressivement pour atteindre un plateau à des valeurs élevées de D/J_z . Cette tendance suggère que l'anisotropie joue un rôle stabilisateur dans l'organisation magnétique du système, favorisant une structure plus ordonnée. Lorsque la concentration x augmente, la topologie des diagrammes de phase reste globalement inchangée, bien que l'on observe une élévation continue des valeurs de T_c/J_z . Ces résultats s'alignent avec ceux rapportés dans plusieurs recherches théoriques qui examinent l'effet du champ cristallin et confirment son rôle dans la stabilisation de l'ordre magnétique [258, 260, 261].

3.2.3 Comportement Hystérétiques

Cette section traite de l'influence des concentrations d'atomes magnétiques, de la température T_c/J_z , ainsi que des interactions d'échange J_1/J_z et J_2/J_z sur les propriétés d'hystérésis des points quantiques de graphène en double couche.

Dans la Figure IV.22(a), on observe que, pour une faible concentration de $x = 0,1$, le système présente un comportement superparamagnétique. À mesure que la concentration augmente à $x = 0,5$, un cycle d'hystérésis ferromagnétique émerge. Pour $x = 0,8$, des variations des configurations de spins apparaissent, en raison de la compétition entre les champs magnétiques et la température, ce qui entraîne l'ajout d'une nouvelle étape dans la courbe d'hystérésis. Lorsque $x = 1$, la boucle d'hystérésis s'élargit, indiquant une augmentation de la coercitivité et de la rémanence.

L'effet thermique sur le comportement d'hystérésis est illustré dans la Figure IV.22(b), avec une concentration fixe de $x = 0,8$. À basse température ($T_c/J_z = 0,5$), une grande boucle d'hystérésis à trois étapes est observée. En augmentant la température à $T_c/J_z = 2$, la surface de la boucle diminue et les étapes disparaissent, signalant une transition vers un caractère ferromagnétique. À $T_c/J_z = 5$, le champ coercitif s'évanouit, indiquant la perte des propriétés ferromagnétiques.

Dans la Figure IV.22(c), nous illustrons l'effet de l'interaction J_1/J_z sur les boucles d'hystérésis en fixant la concentration de dopage à $x = 0,8$. Pour une faible valeur de J_1/J_z , le système présente une boucle unique, caractéristique du comportement ferromagnétique. Avec l'augmentation de J_1/J_z , de nouvelles étapes apparaissent, indiquant une élévation du champ coercitif. Une tendance comparable est mise en évidence dans la Figure IV.22(d), lors de l'étude de l'influence de l'interaction J_2/J_z . Cependant, avec l'introduction de cette interaction, les boucles d'hystérésis s'élargissent davantage, suggérant une augmentation additionnelle des champs coercitifs. Cela s'explique par le fait qu'une interaction d'échange plus intense peut améliorer l'ordre magnétique des spins, nécessitant ainsi un champ coercitif plus élevé pour inverser les spins et démagnétiser le matériau.

3.2.4 Effet magnétocalorique

Pour illustrer l'effet magnétocalorique de notre système, nous analysons les variations d'entropie magnétique et de température adiabatique pour une concentration d'atomes magnétiques

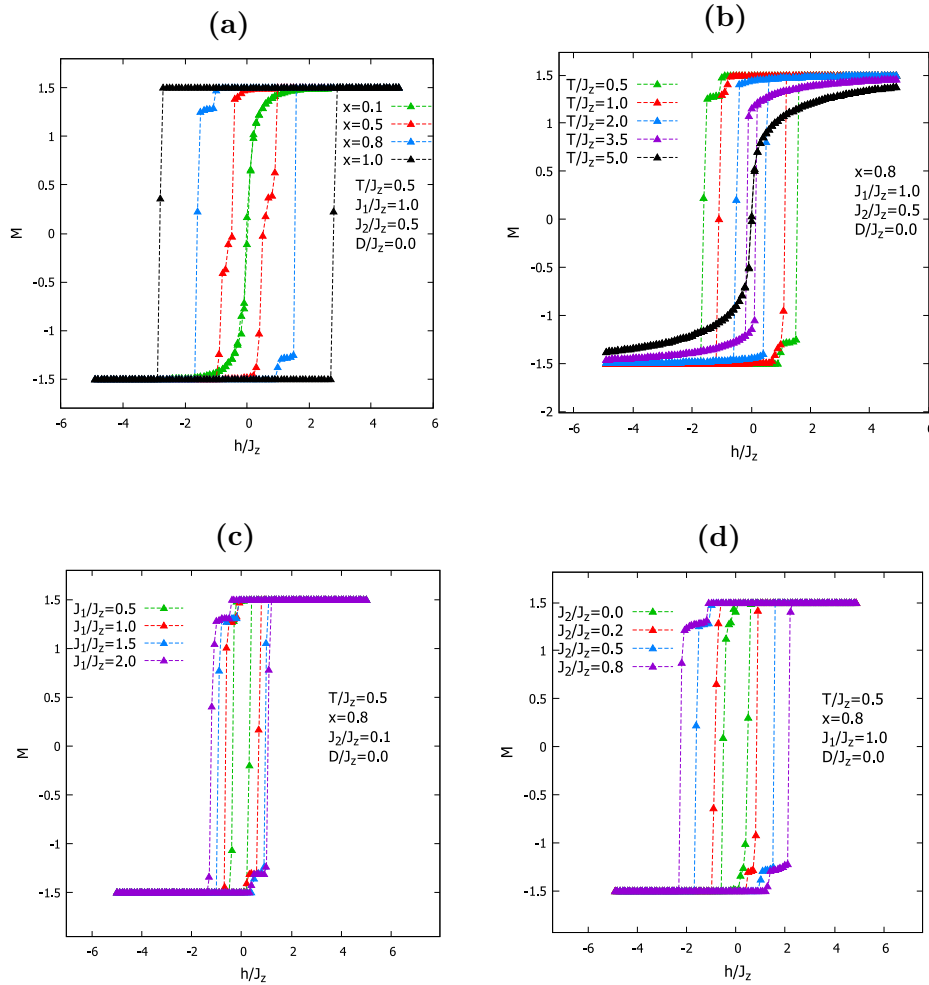


Figure IV.22 – Comportement hystérésis du système : (a) avec différentes proportions x , (b) pour différentes valeurs de T_c/J_z , (c) pour différentes valeurs de J_1/J_z , (d) pour différentes valeurs de J_2/J_z [27].

$x = 0,8$. La Figure IV.23(a) montre que la valeur maximale de $-\Delta S_m^{\text{MAX}}$, située près de la température critique, augmente avec le champ magnétique h , atteignant un pic de 0,558 à $h = 3$.

Ce phénomène peut être expliqué par la réponse des spins à l'application d'un champ magnétique : à basse température, les moments magnétiques du système sont désordonnés, ce qui conduit à une entropie magnétique élevée. Cependant, quand un champ magnétique est exercé sur le système, il agit sur les spins en les forçant à adopter une orientation parallèle au champ. Ce processus entraîne une diminution de l'entropie magnétique du système. Par conséquent, l'amplification du champ magnétique conduit à une réduction de l'entropie jusqu'à la température critique, où le changement de phase intervient. Au-delà de cette température, l'entropie commence à augmenter à nouveau, ce qui est observé dans le pic de $-\Delta S_m^{\text{MAX}}$.

La Figure IV.23(b) illustre la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} , qui suit un comportement similaire à celui de l'entropie magnétique $-\Delta S_m$. En effet, en fonction de la montée du champ magnétique, la température adiabatique augmente également, car l'alignement des spins réduit l'entropie et donc dissipe de l'énergie thermique, entraînant une élévation

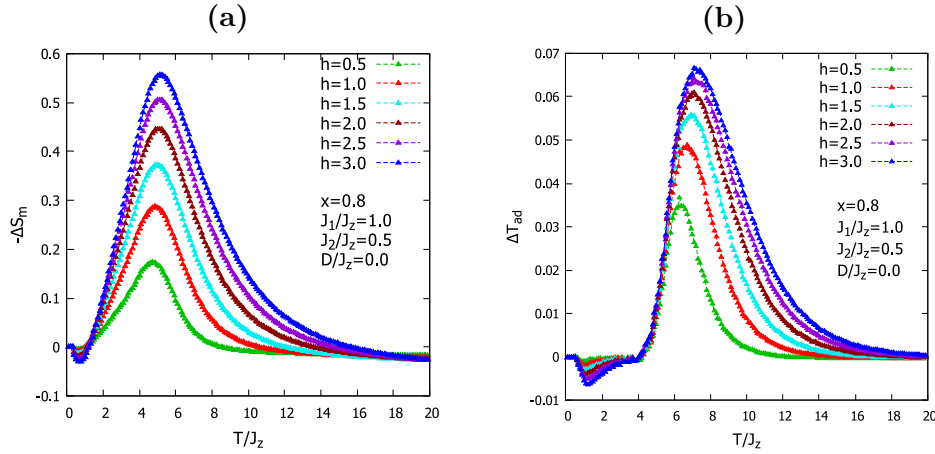


Figure IV.23 – La dépendance de $-\Delta S_m$ (a) et ΔT_{ad} (b) en fonction de T pour différents h avec $x = 0,8$ fixé [27].

de la température. Ce phénomène est une manifestation de l'effet magnétocalorique, où une variation du champ magnétique peut induire une variation de température dans un système magnétique. Des conclusions proches ont été rapportées dans différentes analyses théoriques sur les bicouches de nanographène [262] et des films minces de différentes formes [263, 264]. Des recherches expérimentales ont également montré que le maximum de $-\Delta S_m$ augmente, notamment dans le cas des matériaux de type pérovskite [265].

La Figure IV.24(a) montre comment la variation maximale de l'entropie isotherme évolue avec le champ magnétique h pour différentes concentrations x . Pour une valeur fixe de x , l'augmentation de h entraîne une augmentation de $-\Delta S_m^{MAX}$. À faible champ magnétique ($h = 0,5$), l'augmentation de la concentration d'atomes magnétiques n'a pas d'effet notable sur $-\Delta S_m^{MAX}$. En revanche, pour des champs plus élevés, cette influence devient significative, tandis que l'augmentation de x tend à réduire ce maximum, en cohérence avec les conclusions de l'étude [266].

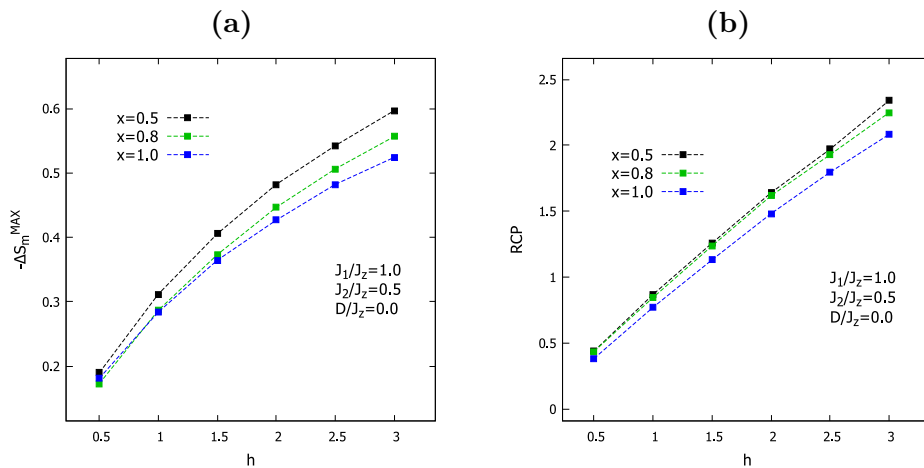


Figure IV.24 – La dépendance de $-\Delta S_m^{MAX}$ (a) et du RCP (b) selon h pour diverses valeurs de x [27].

La Figure IV.24(b) illustre la dépendance de la puissance de refroidissement relative (RCP)

par rapport au champ magnétique h pour différentes concentrations x . On observe une augmentation monotone de la RCP avec h , caractéristique du phénomène magnétocalorique, où l'intensification du champ magnétique optimise l'efficacité du refroidissement en favorisant l'alignement des spins. Cependant, il est notable que la RCP est plus faible pour $x = 1$, ce qui suggère qu'une concentration plus élevée d'atomes magnétiques diminue l'efficacité du refroidissement du système. Néanmoins, l'impact de la concentration demeure relativement faible pour de faibles valeurs de h , ce qui indique que l'effet de x sur la RCP devient plus prononcé à des champs magnétiques plus élevés, où l'interaction entre les moments magnétiques devient plus significative.

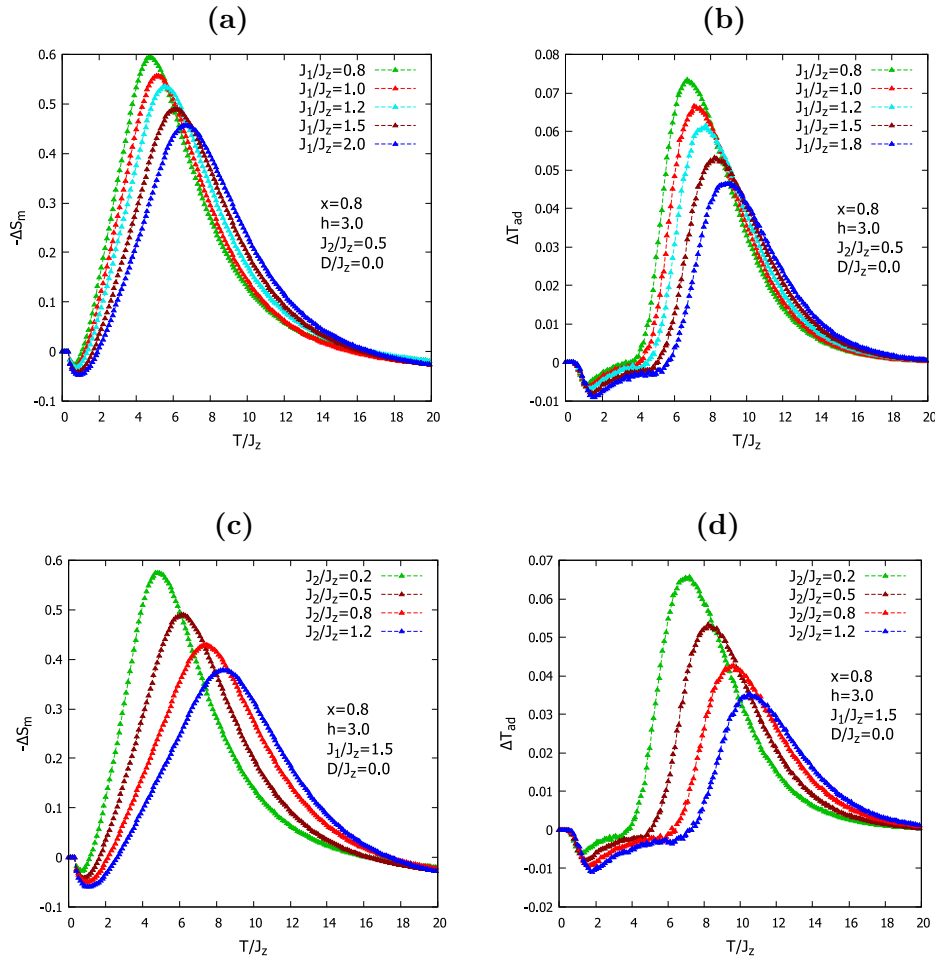


Figure IV.25 – Variations de $-\Delta S_m$ et ΔT_{ad} selon T pour diverses valeurs de h avec x fixé à 0,8 : (a) et (b) montrent les courbes pour diverses valeurs de J_1 , (c) et (d) montrent les courbes pour diverses valeurs de J_2 [27].

Pour analyser l'influence de l'interaction J_1/J_z sur l'entropie magnétique $-\Delta S_m$ et la température adiabatique ΔT_{ad} , la Figure IV.25(a) illustre les variations de $-\Delta S_m$ en fonction de la température réduite T/J_z pour différentes valeurs du rapport J_1/J_z . À mesure que J_1 augmente, la courbe de $-\Delta S_m$ se déplace vers des températures plus élevées, mais son maximum diminue en amplitude. Ce phénomène suggère que l'augmentation de J_1 améliore la stabilité du système en favorisant un alignement plus robuste des spins, ce qui entraîne une réduction de l'entropie magnétique au pic et un déplacement de ce pic vers des températures plus éle-

vées. Cette tendance illustre un changement vers un état magnétique plus ordonné, résultant d'une interaction plus forte entre les spins voisins. La Figure IV.25(b) montre une variation similaire pour la température adiabatique ΔT_{ad} , qui suit le comportement de $-\Delta S_m$. Cette relation indique que l'augmentation de J_1 augmente l'efficacité magnétocalorique, mais avec une réduction de l'amplitude des variations, à cause de l'optimisation de l'ordre magnétique. Comparé aux résultats de la Figure IV.23(a) et Figure IV.23(b), l'effet de J_1 est opposé à celui de h sur $-\Delta S_m$ et ΔT_{ad} , soulignant que J_1 affecte significativement la stabilité du système en modifiant l'amplitude de $-\Delta S_m$ et la température adiabatique.

Pour étudier l'effet de l'interaction J_2 sur les propriétés magnétocaloriques du système, nous présentons la variation isotherme de l'entropie magnétique (Figure IV.25(c)) et de la température adiabatique (Figure IV.25(d)) en fonction de T/J_z sous un champ magnétique $h = 3$, pour des valeurs de couplage J_2/J_z variant de 0,2 à 1,2. L'accroissement de J_2 conduit à une baisse progressive de $-\Delta S_m^{MAX}$ et de ΔT_{ad}^{MAX} , tout en déplaçant les pics vers des températures plus élevées, un effet similaire à celui observé avec J_1 . Ces résultats confirment les observations issues des études sur la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{CrIrO}_6$ [267], la bicouche de nanographène [262], les bicouches ferromagnétiques [268], ainsi que la pérovskite NdMnO_3 [265].

Enfin, dans la Figure IV.26, nous présentons la puissance de refroidissement relative (RCP) en fonction de h pour différentes valeurs des constantes de couplage J_1/J_z (Figure IV.26(a)) et J_2/J_z (Figure IV.26(b)), en maintenant une concentration fixe de dopage $x = 0,8$. À partir de cette figure, on peut observer que pour $h = 0,5$, l'effet des interactions J_1 et J_2 n'est pas perceptible. Cependant, pour des valeurs élevées de h , il devient évident que la RCP augmente à mesure que ces couplages d'échange sont réduits, ce qui est favorable pour l'utilisation du matériau dans des dispositifs de réfrigération magnétique.

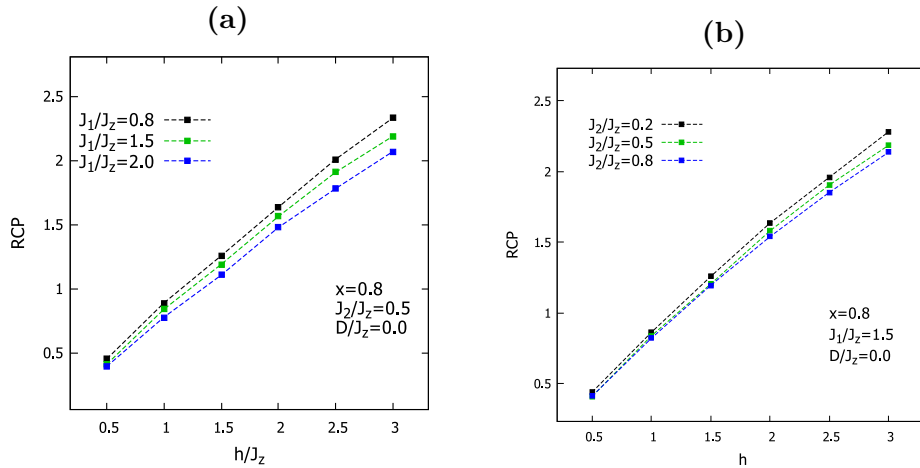


Figure IV.26 – L'influence de h sur le RCP (a) pour différents J_1/J_z ; (b) pour différents J_2/J_z avec x fixé à 0,8 [27].

3.3 Conclusion

Nous avons simulé des boîtes quantiques bilayers de graphène en forme de diamant dopées avec des impuretés magnétiques. Les résultats montrent que les interactions de couplage et la concentration d'atomes magnétiques x influencent fortement la température de transition. À

faible concentration, le système présente des caractéristiques de superparamagnétisme, tandis qu'à haute concentration, un cycle d'hystérésis ferromagnétique apparaît. Avec l'élévation de la température, le champ coercitif diminue, mais il augmente en fonction de la concentration et des interactions d'échange. L'étude de l'effet magnétocalorique révèle que les maxima de $-\Delta S_m$ et ΔT_{ad} à la température critique augmentent avec la diminution des contacts de couplage entre J_1 et J_2 , ou avec l'augmentation de h . Réduire ces interactions ou augmenter h peut améliorer les valeurs de RCP, optimisant ainsi le fonctionnement du système dans un réfrigérateur magnétique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire de thèse est consacré à une étude approfondie des propriétés magnétiques et des comportements critiques de différents systèmes magnétiques, en mettant particulièrement l'accent sur les nanostructures et les modèles intégrant un mélange de spins. Dans ce cadre, nous avons examiné une variété de nanostructures, notamment des nanosystèmes bidimensionnels avec des interactions d'échange multiples et quasi-unidimensionnels, tels que les nanotubes et les nanofils ferrimagnétiques. Afin de conduire cette étude, nous avons eu recours à des approches théoriques et numériques avancées, notamment la simulation Monte Carlo et l'approximation du champ moyen. Ces méthodes ont permis d'analyser en détail les transitions de phase, les propriétés thermodynamiques et magnétiques des systèmes étudiés, tout en mettant en lumière des phénomènes tels que les cycles d'hystérésis, l'effet magnétocalorique et les comportements de compensation.

À travers ces travaux, nous avons pu clarifier le rôle des interactions magnétiques, de l'anisotropie cristalline et du dopage sur les propriétés fondamentales des systèmes, tout en identifiant des comportements susceptibles d'être observés expérimentalement. Ces résultats offrent des perspectives prometteuses en matière de recherche technologique des nanomatériaux dans des secteurs comme le stockage de l'information, les dispositifs spintroniques et les applications médicales.

Dans le chapitre 1, consacré à l'état de l'art portant sur les propriétés magnétiques des systèmes nanostructurés, nous avons exploré en profondeur les aspects fondamentaux du magnétisme à l'échelle nanométrique. Les caractéristiques spécifiques des nanostructures magnétiques ont été mises en lumière, notamment les transitions entre les états multidomaines, monodomaines et superparamagnétiques, en fonction de la taille des particules. L'accent a été mis sur les paramètres clés influençant les propriétés magnétiques, en particulier les dimensions, la morphologie et la nature des matériaux. Nous avons également mené une analyse approfondie des comportements critiques et des transitions de phase propres aux systèmes nanométriques, soulignant leur importance pour la compréhension des interactions à l'échelle réduite. Enfin, ce chapitre s'est conclu par une revue détaillée de l'effet magnétocalorique, en mettant en avant ses origines physiques et son rôle essentiel dans l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux. Une discussion sur la réfrigération magnétique, une application innovante de cet effet, a permis de souligner son efficacité énergétique et son fort potentiel en vue de la mise au point de technologies écologiquement durables.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté une revue des modèles de spins, en mettant l'accent

sur le modèle d'Ising, qui constitue la base théorique de notre étude. Nous avons également détaillé les principes fondamentaux de la méthode de Monte Carlo, en expliquant son application aux simulations statistiques et en décrivant l'algorithme de Metropolis, qui permet d'analyser efficacement les caractéristiques thermodynamiques des systèmes magnétiques. Ce chapitre fournit les bases théoriques et numériques essentielles pour notre travail de recherche.

Encouragés par le rôle essentiel des nanomatériaux dans les applications de la nanotechnologie, nous avons structuré nos résultats de recherche en deux axes principaux.

Tout d'abord, dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à un nanotube ferrimagnétique hexagonal d'Ising, composé d'un noyau à spin $3/2$ et d'une coque à spin 2. Pour analyser les caractéristiques de ce système, nous avons combiné les méthodes de Monte Carlo avec la théorie du champ moyen, permettant une exploration approfondie et complémentaire des phénomènes magnétiques en jeu. Une exploration des diagrammes de phase a été réalisée selon les valeurs prises par les paramètres de l'Hamiltonien. Les résultats comparatifs des deux approches révèlent un comportement similaire, bien que la température critique des simulations de Monte Carlo soit légèrement inférieure. Le système peut présenter des transitions de phase d'ordre second ainsi qu'un comportement de compensation, influencés par les interactions d'échange et les anisotropies. La magnétisation totale du nanotube se divise en quatre catégories selon la classification de Néel : types P , Q , R et N . De plus, le système manifeste des boucles d'hystérésis multiples influencés par les interactions de couplage, la température et les anisotropies cristallines. En poursuivant notre étude, nous avons analysé un nanofil hexagonal à structure cœur-coquille, décrit par un modèle d'Ising ferrimagnétique à spins mixtes $(2, 1)$. L'état fondamental du système a été étudié avec précision en fonction des paramètres de l'Hamiltonien. Nous avons également observé que, comme dans les cas précédents, le système peut adopter divers profils de magnétisation et présenter des comportements complexes, incluant des transitions de phase d'ordre premier et second, un point tricritique ainsi que des phénomènes de compensation. Les interactions d'échange ont un impact significatif sur le mécanisme de compensation, tandis que l'anisotropie D_s intervient de manière déterminante dans les changements de température. Enfin, dans la dernière partie de cet axe, nous avons étudié en particulier l'effet de la dilution de surface et de la concentration d'impuretés non magnétiques sur les températures critiques et les courbes d'hystérésis d'un nanotube ferrimagnétique hexagonal d'Ising à spins mixtes $(5/2, 2)$.

Le quatrième volet de notre étude est consacré aux matériaux bidimensionnels. Pour cela, nous avons développé un modèle bidimensionnel à spins mélangés $(1, 3/2)$, intégrant les interactions à quatre spins J_4 ainsi que celles entre voisins de seconde plus proche, J' et J'' . C'est dans ce contexte que l'étude de l'état fondamental et des diagrammes de phase a été menée. Cette étude met en évidence l'influence des interactions magnétiques sur l'apparition des points de compensation. Les résultats montrent que les interactions entre sites voisins immédiats, à elles seules, ne suffisent pas à générer ces points. En revanche, l'introduction des interactions entre voisins de seconde plus proche s'avère cruciale, car elles ont un impact direct sur la température de compensation et conditionnent l'existence de ces points dans le système. Ces propriétés jouent un rôle fondamental dans des applications de pointe, notamment dans le stockage de l'information et les technologies d'enregistrement thermo-optique.

Pour clore nos contributions, nous avons étudié des points quantiques en graphène bilayer de forme diamant, dopées avec des impuretés magnétiques, en utilisant la méthode de simulation de Monte Carlo. Ces simulations ont permis d'explorer en détail les propriétés thermomagnétiques du système. Les résultats obtenus révèlent que les interactions de couplage entre les impuretés

magnétiques exercent une influence majeure sur la température critique de transition, laquelle est également affectée par la concentration d'atomes magnétiques (x). À faible concentration d'impuretés magnétiques, le système adopte un comportement superparamagnétique, caractérisé par l'absence d'hystérésis. En revanche, lorsque la concentration devient élevée, un cycle d'hystérésis ferromagnétique apparaît, révélant une transition vers un état ferromagnétique ordonné. Par ailleurs, le champ coercitif, qui représente la résistance du système à la démagnétisation, diminue au fur et à mesure que la température croît. Cependant, il tend à croître avec l'augmentation de la concentration d'impuretés magnétiques et l'intensité des couplages d'échange entre les moments magnétiques. L'effet magnétocalorique du système a également été examiné, montrant que la réduction des interactions de couplage ou l'augmentation du champ magnétique externe (h) aboutit à un progrès significatif des valeurs de la capacité relative de refroidissement (RCP). Ces résultats suggèrent que de telles configurations optimisent les performances pour des applications potentielles dans les réfrigérateurs magnétiques, ouvrant des perspectives intéressantes pour la mise au point de systèmes de refroidissement écoénergétiques.

En analysant les conclusions tirées, nous avons effectué une analyse approfondie du développement des travaux de recherche en nanomatériaux, en particulier des matériaux magnétiques à base de graphène et des systèmes dopés avec des impuretés magnétiques. Nous avons observé que ces domaines ont bénéficié de progrès substantiels au fil des années récentes, mais qu'ils sont également caractérisés par un grand nombre de questions ouvertes et de défis scientifiques non résolus. Les investigations récentes ont permis d'identifier clairement des phénomènes fascinants, notamment l'émergence de comportements magnétiques complexes et des propriétés inédites dans les nanostructures, mais certaines de ces découvertes demeurent parfois paradoxales ou inattendues, et nécessitent davantage de clarification théorique et expérimentale. Il apparaît clairement que les structures fondées sur le graphène, notamment lorsqu'ils sont modifiés par des dopages magnétiques, constituent un champ d'investigation des plus prometteurs. Ces matériaux offrent des caractéristiques exceptionnelles, telles que la possibilité de manipuler les aspects électroniques et magnétiques par simple modification de l'arrangement atomique ou des conditions environnementales. Cependant, les interactions à l'échelle nanométrique, comme celles entre les impuretés magnétiques ou les différents types de spins, peuvent induire des comportements émergents complexes, qui ne sont pas toujours prévisibles à partir des modèles classiques. Cette complexité exige des instruments de modélisation et de simulation toujours davantage sophistiqués, ainsi que des expérimentations précises pour valider les hypothèses théoriques.

Les nanofils et nanotubes magnétiques, en particulier ceux à structure cœur-coquille, ont également suscité un intérêt croissant en vertu de leurs usages envisagés dans des domaines comme le stockage d'informations, la spintronique, ou encore la conception de capteurs à haute sensibilité. L'étude de ces matériaux ouvre de nouvelles perspectives en matière de nanotechnologie, mais de nombreuses questions demeurent concernant la stabilité des propriétés magnétiques, l'influence des interfaces, en tenant compte des effets thermiques et magnétiques. En dépit de ces avancées, plusieurs obstacles persistent. Par exemple, la compréhension détaillée des mécanismes de compensation magnétique et des transitions de phase dans ces matériaux reste partiellement incomplète. De plus, les effets de la géométrie des structures nanométriques, sans négliger les interactions d'échange complexes et leur influence, nécessitent des investigations supplémentaires. Ces problématiques ouvertes constituent un défi majeur pour la communauté scientifique, et de nouvelles approches théoriques et expérimentales devront être mises en œuvre pour en clarifier les mécanismes sous-jacents. Ces observations ont ouvert la voie à de nouvelles

explorations scientifiques visant à mieux cerner les phénomènes magnétiques dans les nanostructures. Nous prévoyons d'étendre nos travaux en explorant d'autres modèles théoriques et approches numériques plus avancées, telles que les simulations à plusieurs échelles et l'utilisation de méthodes de calcul intensif pour mieux saisir les effets à l'échelle atomique. L'application de ces outils permettrait de mieux comprendre la dynamique des spins et des interactions dans des systèmes de plus en plus complexes. En outre, l'étude de nouvelles classes de nanomatériaux, y compris des structures hybrides et des matériaux composites, s'avère essentielle pour découvrir de nouvelles propriétés magnétiques ou électriques. Ces matériaux présentent un fort potentiel pour le développement de dispositifs innovants, notamment dans l'électronique flexible, les dispositifs spintroniques, les dispositifs de stockage à transition de phase ou encore les technologies de réfrigération magnétique. Ainsi, notre étude ne fait qu'effleurer le potentiel immense de ces systèmes. Il est impératif de poursuivre les recherches pour non seulement comprendre les principes fondamentaux régissant ces matériaux, mais aussi pour exploiter leur potentiel dans des applications industrielles et commerciales innovantes. En définitive, ces investigations futures permettront de surmonter les défis actuels, ouvrant la voie à des technologies avancées et à des solutions plus durables pour les besoins énergétiques et technologiques du futur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. D. COEY : *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2009.
- [2] R. THOMPSON : *Environmental magnetism*. Springer, 2012.
- [3] R. HERTEL : Ultrafast domain wall dynamics in magnetic nanotubes and nanowires. *J. Phys. : Condens. Matter*, 28(48):483002, 2016.
- [4] A. AKBARZADEH, M. SAMIEI et S. DAVARAN : Magnetic nanoparticles : preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, 7:1–13, 2012.
- [5] M. KNOBEL, W. C. NUNES, L. M. SOCOLOVSKY, E. DE BIASI, J. M. VARGAS et J. C. DENARDIN : Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials : a review on ideal and real systems. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8(6):2836–2857, 2008.
- [6] J. KANAMORI : Theory of the magnetic properties of ferrous and cobaltous oxides, ii. *Prog. Theor. Phys.*, 17:197–222, 1957.
- [7] Y. PARAS, K. YADAV, P. KUMAR, D. R. TEJA, S. CHAKRABORTY, M. CHAKRABORTY, S. S. MOHAPATRA, A. SAHOO, M. M. C. CHOU et C.-T. LIANG : A review on low-dimensional nanomaterials : Nanofabrication, characterization and applications. *Nanomaterials*, 13:160, 2023.
- [8] D. VOLLATH : *Nanomaterials : an introduction to synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [9] J. M. D. COEY : *Rare-earth Iron Permanent Magnets*. Clarendon Press, 1996.
- [10] M. BILDERBEEK : A study of the physical properties of high density magneto-optical media : Why does mamos (magnetically amplified magneto-optical system), 2001.
- [11] J. STREČKA : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 360(2):379–390, 2006.
- [12] E. ISING : *Zeitschrift für Physik*, 31(1):253–258, 1925.
- [13] M. E. J. NEWMAN et G. T. BARKEMA : *Monte Carlo Methods in Statical Physics*. Oxford University Press, 2002.
- [14] M. HAYOUN : La méthode de monte carlo metropolis. In *École “Simulation Numérique en Matière Condensée”*, 2002.
- [15] D. LANDAU et K. BINDER : *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2021.
- [16] D. P. LANDAU : Finite-size behavior of the ising square lattice. *Physical Review B*, 13(7):2997–3000, 1976.
- [17] H. G. KATZGRABER : *arXiv :cond-mat/0905.1629*, 2011.

- [18] Rafiq MULLA et Charles W DUNNILL : Core-shell nanostructures for better thermoelectrics. *Materials Advances*, 3(1):125–141, 2022.
- [19] Lingling SUN, Wei WU, Shuanglei YANG, Juan ZHOU, Mengqing HONG, Xiangheng XIAO, Feng REN et Changzhong JIANG : Template and silica interlayer tailorable synthesis of spindle-like multilayer α -Fe₂O₃/Ag/SnO₂ ternary hybrid architectures and their enhanced photocatalytic activity. *ACS applied materials & interfaces*, 6(2):1113–1124, 2014.
- [20] Z. ELMGHABAR, S. HARIR et L. B. DRISSI : Magnetic properties and hysteresis loops of mixed spin-(3/2, 2) in core-shell hexagonal nanotube : comparative study of mean-field theory and monte carlo simulation. *Ferroelectrics*, 615(1):223–240, 2023.
- [21] Z. ELMGHABAR, A. ELIDRYSY, A. AZDOUH, S. HARIR et L. B. DRISSI : Critical and compensation behaviors of a mixed spin-(1, 2) Ising model : Core-shell structure case. volume 15, page 2450027, 2025.
- [22] S. MELLARI : Introduction au froid magnétique, 2015.
- [23] W. CHUNLEI, Q. ZIKAI et Z. JINGBO : Green's function theory of phase transition in PbHPO₄ and PbDPO₄ ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 77(1):21–29, 1988.
- [24] C. L. WANG, Z. K. QIN et D. L. LIN : *Solid State Commun.*, 71:45, 1989.
- [25] Z. ELMGHABAR, A. ELIDRYSY, S. HARIR et L. B. DRISSI : Monte carlo study of critical and compensation behaviors of mixed spin-(1, 3/2) Ising system with interpenetrating sublattices. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(12):3671–3681, 2022.
- [26] J. VEJPRAVOVA, B. PACAKOVA et M. KALBAC : *Analyst*, 141(9):2639–2656, 2016.
- [27] Z. ELMGHABAR, A. ELIDRYSY, S. HARIR et L. B. DRISSI : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 608:172443, 2024.
- [28] H. NISHIMORI et G. ORTIZ : *Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 2015.
- [29] D. C. MATTIS : *Statistical Mechanics Made Simple*. World Scientific, 1st édition, 2003.
- [30] T. GAUDISSON, L. OURRY, H. HAMMOUD, S. NOWAK, N. MENGUY, N. YAACOUB, J. M. GRENÈCHE, F. MAMMERI et S. AMMAR : Exchange-biased oxide-based core-shell nanoparticles produced by seed-mediated growth in polyol. *J. Nanopart Res*, 16:2359, 2014.
- [31] A. C. DORIGUETTO, N. G. FERNANDES, A. I. C. PERSIANO, E. NUNES FILHO, J. M. GRENÈCHE et J. D. FABRIS : Characterization of a natural magnetite. *Phys Chem Miner*, 30:249–255, 2003.
- [32] L. OURRY, F. MAMMERI, D. TOULEMON, T. GAUDISSON, M. DELAMAR et S. AMMAR : A tandem polyol process and ATRP used to design new processable hybrid exchange-biased Co_xFe_{3-x}O₄@CoO@PMMA nanoparticles. *RSC Advances*, 6(55):49973–49979, 2016.
- [33] E. Du Trémolet de la Lacheisserie : *Magnétisme I-Fondements*. 2000.
- [34] M. JACKSON, B. MOSKOWITZ et J. BOWLES : Interpretation of low temperature data : The magnetite Verwey transition (part a). *IRM Q.*, 20:1–11, 2011.
- [35] S. XING, J. ZHOU, X. ZHANG, S. ELLIOTT et Z. SUN : Theory, properties and engineering of 2d magnetic materials. *Progress in Materials Science*, 132:101036, 2023.
- [36] T. KANEYOSHI : *Z. Phys.*, 60:35, 1985.
- [37] T. KANEYOSHI, I. P. FITTILPALDI, R. HONMURA et T. MANBE : *Phys. Rev. B*, 24:481, 1981.
- [38] R. HONMURA et T. KANEYOSHI : *J. Phys. C*, 12:3979, 1979.
- [39] S. Y. MÜLLER, V. KOERTING, D. SCHURICHT et S. ANDERGASSEN : *EPL (Europhysics Letters)*, 92(1):10002, 2010.

- [40] S. K. MITRO, K. M. HOSSAIN, R. MAJUMDER et M. Z. HASAN : *Journal of Alloys and Compounds*, 854:157088, 2021.
- [41] N. METROPOLIS et S. ULAM : The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, 1949.
- [42] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER et E. TELLER : *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [43] L. LAURENCELLE : *Hasard nombres aléatoires et méthode Monte Carlo*. Presses de l’université du Québec, 2001.
- [44] U. BURGHAS : *A Practical Guide to Kinetic Monte Carlo Simulations and Classical Molecular Dynamics Simulations*. Nova Science Publishers, 2006.
- [45] D. P. LANDAU et K. BINDER : *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2009.
- [46] G. L. TRIGG : *Mathematical Tools for Physicists*. Wiley-VCH, 2005.
- [47] G. L. VERSCHUUR : *Hidden attraction : the history and mystery of magnetism*. Oxford University Press, 1996.
- [48] E. J. W. VERWEY : Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures. *Nature*, 144(3642):327, 1939.
- [49] H. C. OERSTED : Electricity and magnetic needles. *Philosophy*, 16(4):273, 1820.
- [50] M. FARADAY : The bakerian lecture : On the manufacture of glass for optical purposes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 120:1, 1830.
- [51] C. L. STURGEON : U.S. patent no. 4,858,093, 1989. Washington, DC : U.S. Patent and Trademark Office.
- [52] F. BITTER : The magnetic susceptibility of gases ii. temperature dependence. *Physical Review*, 36(11):1648, 1930.
- [53] D. JILES : *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman and Hall, 1991.
- [54] D. J. DUNLOP et Ö. ÖZDEMİR : *Rock magnetism : fundamentals and frontiers*, volume 3. Cambridge University Press, 2001.
- [55] V. K. PECHARSKY et K. A. GSCHNEIDNER JR : Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters*, 78(23):4494, 1997.
- [56] A. AHARONI : *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, volume 109. Clarendon Press, 2000.
- [57] W. NOLTING et A. RAMAKANTH : *Quantum Theory of Magnetism*. Springer, 2009.
- [58] B. ZHANG : *Physical Fundamentals of Nanomaterials*. 2018.
- [59] C. M. HURD : Varieties of magnetic order in solids. *Contemporary Physics*, 23(5):469, 1982.
- [60] R. S. ELLIS et C. M. NEWMAN : The statistics of curie-weiss models. *Journal of Statistical Physics*, 19(2):149, 1978.
- [61] P. WEISS : L’hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1):661–690, 1907.
- [62] R. THOMPSON : *Environmental magnetism*. Springer, 2012.
- [63] K. H. J. BUSCHOW et F. R. de BOER : *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [64] D. D. STANCIL : Springer, 1993.
- [65] M. GETZLAFF : *Fundamentals of Magnetism*. Springer, 2008.

- [66] L. P. LEVY : *Magnetism and Superconductivity*. Springer, 2000.
- [67] J. M. D. COEY : *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [68] P. W. ANDERSON : Solid state physics. volume 14, pages 99–214. Academic Press, 1963.
- [69] M. A. RUDERMAN et C. KITTEL : *Phys. Rev.*, 96:99, 1954.
- [70] T. KASUYA : *Prog. Theor. Phys.*, 16:45, 1956.
- [71] I. DZYALOSHINSKY : *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4):241–255, 1958.
- [72] R. C. O’HENDLEY : *Modern Magnetic Materials. Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [73] S. CHIKAZUMI et C. D. GRAHAM : *Physics of Ferromagnetism*, volume 94. Oxford University Press, 1997.
- [74] E. D. T. DE LACHEISSERIE, D. GIGNOUX et M. SCHLENKER : *I-FUNDAMENTALS*. Springer Verlag, New York Heidelberg, 2005.
- [75] B. D. CULLITY et C. D. GRAHAM : *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [76] A. C. HEWSON : *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press, 1997.
- [77] Z. WANG, T. HU, R. LIANG et M. WEI : Application of zero-dimensional nanomaterials in biosensing. *Front. Chem.*, 8:320, 2020.
- [78] T. GHOLAMI et M. PIRSAHEB : Review on effective parameters in electrochemical hydrogen storage. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46:783–795, 2021.
- [79] G. L. CARDOSO, P. C. PIQUINI, N. KHOSSOSI et R. AHUJA : Lithium-functionalized boron phosphide nanotubes (bpnts) as an efficient hydrogen storage carrier. *Int. J. Hydrogen Energy*, 46:20586–20593, 2021.
- [80] A. SHARMA : Investigation on platinum loaded multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45:2967–2974, 2020.
- [81] H. ZENG, S. SUN, J. LI, Z. L. WANG et J. P. LIU : Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 85(5):792–794, 2004.
- [82] O. IGLESIAS, A. LABARTA et X. BATLLE : Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(6):2761–2780, 2008.
- [83] T. HU, X. MEI, Y. WANG, X. WENG, R. LIANG et M. WEI : Two-dimensional nanomaterials : Fascinating materials in biomedical field. *Sci. Bull.*, 64:1707–1727, 2019.
- [84] M. PRATO : Fullerene materials. In *Fullerenes and Related Structures*, pages 173–187. 1999.
- [85] G. PARAMASIVAM, V. V. PALEM, T. SUNDARAM, V. SUNDARAM, S. C. KISHORE et S. BELLUCCI : Nanomaterials : Synthesis and applications in theranostics. *Nanomaterials*, 11:3228, 2021.
- [86] Michel HÉRITIER : *Mécanique statistique et transitions de phase*. 2006.
- [87] *The Theory of Critical Phenomena : An Introduction to the Renormalization Group*.
- [88] Pierre PAPON, Jacques LEBLOND et Paul H. E. MEIJER : *Physique des transitions de phases : Concepts et applications*. Dunod, 1999.
- [89] J. W. ESSAM et M. E. FISCHER : *J. Chem. Phys.*, 842:39, 1963.
- [90] D. GUBBINS et E. H. BERVERA : *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*. Springer, 2007.
- [91] C. KITTEL : *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 8th édition, 2005.
- [92] L. ONSAGER : *Physical Review*, 65(3-4):117, 1944.

- [93] A. B. ZAMOLODCHIKOV : *International Journal of Modern Physics A*, 4(16):4235–4248, 1989.
- [94] R. B. POTTS : Some generalized order-disorder transformations. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 48(3):106–109, 1952.
- [95] D. STAUFFER et A. AHARONY : *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis, 2018.
- [96] M. BLUME, V. J. EMERY et R. B. GRIFFITHS : *Phys. Rev. A*, 4:1071–1077, 1971.
- [97] S. BEKHECHI, A. BENYOUSSEF, A. EL KENZ, B. ETTAKI et M. LOULIDI : Phase transitions in the mixed ashkin-teller model. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 18(2):275–282, 2000.
- [98] P. BAK, P. KLEBAN, W. N. UNERTEL, J. OCHAB, G. AKINCI, N. C. BARLET et T. L. EINSTEIN : *Phys. Rev. Lett.*, 54:1539, 1985.
- [99] C. FAN : On critical properties of the ashkin-teller model. *Physics Letters A*, 39(2):136, 1972.
- [100] N. MERMIN et H. WAGNER : *Phys. Rev. Letters*, 17:1133, 1966.
- [101] J. VILLAIN : Spin glass with non-random interactions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(23):4793–4809, 1977.
- [102] J. M. KOSTERLITZ et D. J. THOULESS : Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 6(7):1181–1203, 1973.
- [103] V. L. BEREZINSKII : Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group i. classical systems. *Soviet Physics JETP*, 32(3):493–500, 1971.
- [104] P. MOHN : *Magnetism in the Solid State : An Introduction*, volume 134. Springer Science & Business Media, 2002.
- [105] C. DOMB : *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Academic Press, 1974.
- [106] M. YEOMANS : *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford University Press, 1993.
- [107] C. GAETAN et X. GUYON : *Modélisation et Statistique Spatiales*. Springer, 2011.
- [108] W. KRAUTH : *Statistical Mechanics : Algorithms and Computations*. Oxford University Press, 2006.
- [109] W. S. KENDALL, F. LIANG et J. S. WANG : *Markov Chain Monte Carlo Innovations and Applications*. World Scientific Publishing, 2005.
- [110] W. S. KENDALL, F. LIANG et J. S. WANG : *Markov Chain Monte Carlo Innovations and Applications*. World Scientific Publishing, 2005.
- [111] A. JOSEPH : Markov chain monte carlo. In *Markov Chain Monte Carlo Methods in Quantum Field Theories : A Modern Primer*, pages 37–42. 2020.
- [112] P. BIAŁAS, P. KORCYL et T. STEBEL : Analysis of autocorrelation times in neural markov chain monte carlo simulations. *Physical Review E*, 107(1):015303, 2023.
- [113] W. S. KENDALL, F. LIANG et J. S. WANG : *Markov Chain Monte Carlo Innovations and Applications*. World Scientific Publishing, 2005.
- [114] W. KRAUTH : *Statistical Mechanics : Algorithms and Computations*, volume 13. OUP Oxford, 2006.
- [115] R. H. SWENDSEN et J. S. WANG : *Phys. Rev. Lett.*, 58:86, 1987.
- [116] C. M. FORTUIN et P. W. KASTELEYN : *Physica*, 57:536, 1972.
- [117] U. WOLFF : *Nucl. Phys. B*, 300:501, 1988.
- [118] U. WOLFF : *Phys. Rev. Lett.*, 62:361, 1989.
- [119] F. NIEDERMAYER : *Phys. Rev. Lett.*, 61:2026, 1988.

- [120] Kurt BINDER : Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 43:119–140, 1981.
- [121] K. BINDER : Applications of monte carlo methods to statistical physics. *Reports on Progress in Physics*, 60(5):487–559, 1997.
- [122] L. P. KADANOFF : *Journal of Statistical Physics*, 137(5-6):777, 2009.
- [123] F. BACCELLI, F. I. KARPELEVICH, M. Y. KELBERT, A. A. PUHALSKII, A. N. RYBKO et Y. M. SUHOV : *Journal of Statistical Physics*, 66(3-4):803, 1992.
- [124] J. M. LASRY et P. L. LIONS : *Japanese Journal of Mathematics*, 2:229, 2007.
- [125] J. Y. L. BOUDEC, D. McDONALD et J. MUNDINGER : A generic mean field convergence result for systems of interacting objects. *In Fourth International Conference on the Quantitative Evaluation of Systems*, volume 3. 2007.
- [126] F. JEDRZEJEWSKI : *Modèles Aléatoires et Physique Probabiliste*. Springer, 2009.
- [127] M. L. BELLAC : *Quantum and Statistical Field Theory*. Clarendon Press Oxford, 1991.
- [128] S. ZRIOUEL : Contributions à l'étude monte carlo des propriétés magnétiques des nanomatériaux type graphyne et graphone, 2016.
- [129] N. BOCCARA : *Phys. Letters A*, 94:185, 1983.
- [130] A. BENYOUSSEF et N. BOCCARA : *J. Phys. C*, 18:1899, 1985.
- [131] A. BENYOUSSEF et N. BOCCARA : *J. Physique*, 44:1143, 1983.
- [132] M. S. GREEN et C. HURST : The ising model in two dimensions. *Physical Review*, 136(5A):A1450–A1454, 1964.
- [133] T. KANEYOSHI et Y. NAKAMURA : *J. Phys. : Condens. Matter*, 10:3003, 1998.
- [134] T. KANEYOSHI, Y. NAKAMURA et S. SHIN : *J. Phys. : Condens. Matter*, 10:7025, 1998.
- [135] N. BOCCARA : *Phys. Lett.*, 94A:185, 1993.
- [136] A. BENYOUSSEF et N. BOCCARA : *J. Appl. Phys.*, 55:6, 1984.
- [137] H. B. CALLEN : *Phys. Lett.*, 4:161, 1963.
- [138] W. L. BRAGG et E. J. WILLIAMS : *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 145:699, 1934.
- [139] M. SABER : *Chin. J. Phys.*, 35:577, 1997.
- [140] T. BALCERZAK : *J. Magn. Magn. Mater.*, 97:152, 1991.
- [141] N. MATSUDAIRA : *J. Phys. Soc. Jpn.*, 35:1593, 1973.
- [142] O. EL RHAZOUANI : Monte carlo simulation study of magnetic properties of cr based double perovskites as spintronic materials with the highest curie temperature.
- [143] T. KANEYOSHI : *J. Phys. C : Solid. Stat. Phys.*, 21:30, 1988.
- [144] A. H. Zaki et AL : Novel magnetic standpoints in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes. *J. Magn. Magn. Mater.*, 476:207, 2019.
- [145] Z. Zhang et AL : Structural and magnetic properties of porous fexoy nanosheets and nanotubes fabricated by electrospinning. *Ceram. Int.*, 45(1):457, 2019.
- [146] T. Domanski A. GORCZYCA-GORAJ : Topological superconductivity at finite temperatures in proximitized magnetic nanowires. *Phys. Rev. B*, 99(23):235430, 2019.
- [147] Y. Wang et AL. : Efficient enhancement of light trapping in the double-textured al doped zno films with nanorod and crater structures. *Phys. B : Condens. Matter*, 565:9, 2019.
- [148] S. J. Son et AL. : Magnetic nanotubes for magnetic-field-assisted bioseparation, biointeraction, and drug delivery. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(20):7316, 2005.

- [149] Y. YE et B. GENG : Magnetic nanotubes : synthesis, properties, and applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 37(2):75, 2012.
- [150] Alameri D. Kim Y. Thomas B. McCormack K. Chan M. ... Kuljanishvili I. SCHAPER, N. : Controlled fabrication of quality zno nws/cnts and zno nws/gr heterostructures via direct two-step cvd method. *Nanomaterials*, 11(7):1836, 2021.
- [151] T. He et AL. : Controllable synthesis of hierarchical nico₂s₄@ni₃s₂ core-shell nanotube arrays with excellent electrochemical performance for aqueous asymmetric supercapacitors. *RSC Adv.*, 6(99):97352, 2016.
- [152] D. Zhou et AL. : Template synthesis and magnetic behavior of feni alloy nanotube arrays. *Chin. J. Chem. Phys.*, 20(6):821, 2007.
- [153] D. C. Higgins et AL. : Titanium nitride-carbon nanotube core-shell composites as effective electrocatalyst supports for low temperature fuel cells. *J. Mater. Chem.*, 22(9):3727, 2012.
- [154] Z. Wang A.B. Guo W. JIANG, H.Y. Guan : *Physica B*, 407:378, 2012.
- [155] T. KANEYOSHI : Clear distinctions between ferromagnetic and ferrimagnetic behaviors in a cylindrical ising nanowire (or nanotube). *J. Magn. Magn. Mater.*, 323(20):2483, 2011.
- [156] O. Canko et AL. : Some characteristic behavior of spin-1 ising nanotube. *Phys. Lett.*, 375(41):3547, 2011.
- [157] N. ŞARLI et M. KESKIN : *Solid State Communications*, 152:354, 2012.
- [158] Y. Liu et AL. : Hysteresis behaviors in a ferrimagnetic ising nanotube with hexagonal core-shell structure. *Physica B : Condensed Matter*, 541:79, 2018.
- [159] R. MASROUR et A. JABAR : Monte carlo study of magnetic and thermodynamic properties of a ferrimagnetic mixed-spin ising nanotube with double (surface and core) walls. *Europhys. Lett.*, 128(4):46002, 2020.
- [160] S. Bouhou et AL. : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 336:75–82, 2013.
- [161] M. BOUGHRARA, M. KEROUAD et A. ZAIM : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 433:59–65, 2015.
- [162] L. B. DRISSI, S. ZRIOUEL et H. N. B. AHMED : Stone-wales defected molecular-based AFeⁱⁱFeⁱⁱⁱ(C₂O₄)₃ nanoribbons : Thermal and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449:328–336, 2018.
- [163] T. SAHDANE, A. MHIRECH, L. BAHMAD et B. KABOUCHI : *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31:1089–1093, 2018.
- [164] Mehrdad KHATAMI, Hajar Q ALIJANI, Meysam S NEJAD et Rajender S VARMA : Core@ shell nanoparticles : greener synthesis using natural plant products. *Applied Sciences*, 8(3):411, 2018.
- [165] N. N. BOGOLIUBOV : On the theory of superfluidity. *J. Phys.*, 11:23, 1947.
- [166] R. P. FEYNMAN : Slow electrons in a polar medium. *Phys. Rev.*, 97(3):660, 1955.
- [167] L. NÉEL : Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.*, 12(3):137, 1948.
- [168] W. Wang et AL. : Compensation behaviors and magnetic properties in a cylindrical ferrimagnetic nanotube with core-shell structure : A monte carlo study. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 101:110, 2018.
- [169] Y. KOCAKAPLAN et M. KESKIN : Hysteresis and compensation behaviors of spin-3/2 cylindrical ising nanotube system. *J. Appl. Phys.*, 116(9):093904, 2014.
- [170] D. Lv et AL. : Monte carlo study of magnetic and thermodynamic properties of a ferrimagnetic mixed-spin (1, 3/2) ising nanowire with hexagonal core-shell structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 701:935, 2017.

- [171] W. Wang et AL. : Effects of the single-ion anisotropy on magnetic and thermodynamic properties of a ferrimagnetic mixed-spin (1, 3/2) cylindrical ising nanowire. *Superlattices and Microstructures*, 98:433, 2016.
- [172] W. Wang et AL. : Monte carlo study of magnetic and thermodynamic properties of a ferrimagnetic ising nanoparticle with hexagonal core-shell structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 108:39, 2017.
- [173] Y. Benhouria et AL. : The dielectric properties and the hysteresis loops of the spin-1 ising nanowire system with the effect of a negative core/shell coupling : A monte carlo study. *Superlattices and Microstructures*, 73:121, 2014.
- [174] Y. Yang et AL. : Magnetic and thermodynamic properties of a ferrimagnetic mixed-spin (1/2, 1, 3/2) ising nanoisland : Monte carlo study. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 108:358, 2019.
- [175] W. Jiang et AL. : Surface effects on a ferrimagnetic hexagonal nanowire with single-ion anisotropies and transverse field. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 47:95, 2013.
- [176] M. Kerouad M. BOUGHRARA et A. ZAIM : Phase diagrams and magnetic properties of a cylindrical ising nanowire : Monte carlo and effective field treatments. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368:169, 2014.
- [177] M. Kerouad M. BOUGHRARA et A. ZAIM : The phase diagrams and the magnetic properties of a ferrimagnetic mixed spin 1/2 and spin 1 ising nanowire. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 360:222, 2014.
- [178] L. Bahmad et AL. : The effect of a random crystal-field on the mixed ising spins (1/2, 3/2). *Acta Phys. Pol. A*, 119(6):740, 2011.
- [179] G. D. Ngantso et AL : Effective field study of ising model on a double perovskite structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 423:337, 2015.
- [180] W. Jiang et AL. : Hysteresis loop of a cubic nanowire in the presence of the crystal field and the transverse field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 353:90, 2014.
- [181] Y. KOCAPLAN, E. KANTAR et M. KESKIN : Hysteresis loops and compensation behavior of cylindrical transverse spin-1 ising nanowire with the crystal field within effective-field theory based on a probability distribution technique. *European Physical Journal B*, 86(10):420, 2013.
- [182] J. D. Agudelo-Giraldo et AL. : Influence of radial and tangential anisotropy components in single wall magnetic nanotubes. a monte carlo approach. *Physica Statistica Mechanica et its Applications*, 466:440, 2017.
- [183] T. KANEYOSHI : *J. Magn. Magn. Mater.*, 322:3410, 2010.
- [184] T. KANEYOSHI : *J. Magn. Magn. Mater.*, 322:3014, 2010.
- [185] T. KANEYOSHI : *Phys. Lett. A*, 376:2352, 2012.
- [186] T. KANEYOSHI : *J. Magn. Magn. Mater.*, 323:2483, 2011.
- [187] T. KANEYOSHI : *Phys. A*, 390:3697, 2011.
- [188] S. I. V. HONTINFINDE, N. ODJO, J. KPLE, A. KPADONOU et F. HONTINFINDE : *World Journal of Condensed Matter Physics*, 14(3):51–65, 2024.
- [189] A. ELIDRYSY, S. HARIR, A. ZOUHAIR et Y. BOUGHALEB : *Journal of Alloys and Compounds*, 35(9):2407–2415, 2022.
- [190] Ü. AKINCI : *J. Magn. Magn. Mater.*, 324:4237, 2012.
- [191] B. DEVIREN, Y. SENER et M. KESKIN : *Physica A*, 392:3969, 2013.

- [192] B. BOUGHAZI, M. BOUGHRARA et M. KEROUAD : *J. Magn. Magn. Mater.*, 354:173, 2014.
- [193] N. K. SINGH, K. G. SURESH, A. K. NIGAM, S. K. MALIK, A. A. COELHO et S. GAMA : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 317(1-2):68–79, 2007.
- [194] V. K. PECHARSKY et K. A. GSCHNEIDNER JR : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3):44–56, 1999.
- [195] A. M. TISHIN, K. A. GSCHNEIDNER JR et V. K. PECHARSKY : *Phys. Rev. B*, 59:503, 1999.
- [196] J. LYUBINA : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 50:053002, 2017.
- [197] O. GUTFLEISCH, M. A. WILLARD, E. BRÜCK, C. H. CHEN, S. G. SANKAR et J. P. LIU : *Adv. Mater.*, 23:821–842, 2011.
- [198] K. A. GSCHNEIDNER et V. K. PECHARSKY : *Annu. Rev. Mat. Sci.*, 30:387–429, 2000.
- [199] J. ADLER et J. OITMAA : *J. Phys. C*, 12:575, 1979.
- [200] T. IWASHITA et N. URYU : *J. Phys. C*, 17:855, 1984.
- [201] H. A. BROWN : *Phys. Rev. B*, 4:115, 1971.
- [202] U. KÖBLER, R. MUELLER, L. SMARDZ, D. MAIER, K. FISCHER, B. OLEFS et W. ZINN : *Phys. B*, 100:497–506, 1996.
- [203] L. P. KADANOFF et F. J. WEGNER : *Phys. Rev. B*, 4:3989, 1971.
- [204] H. L. SCOTT : *Phys. Rev. A*, 37:263–268, 1988.
- [205] M. ROGER, J. H. HETHERINGTON et J. M. DELRIEU : *Rev. Mod. Phys.*, 55:1–64, 1983.
- [206] J. A. BARKER : *Phys. Rev. Lett.*, 57:230–233, 1986.
- [207] M. GRIMSDITCH, P. LOUBEYRE et A. POLIAN : *Phys. Rev. B*, 33:7192–7200, 1986.
- [208] C. L. WANG, Z. K. QIN et D. L. LIN : *Solid State Commun.*, 71:45–48, 1989.
- [209] P. R. SILVA, B. V. COSTA et R. L. MOREIRA : *Polymer*, 34:3107–3108, 1993.
- [210] W. CHUNLEI, Q. ZIKAI et Z. JINGBO : *Ferroelectrics*, 77:21–29, 1988.
- [211] T. S. NUNNER, P. BRUNE, T. KOPP, M. WINDT et M. GRÜNINGER : *Acta Phys. Pol. B*, 34:1545–1548, 2003.
- [212] M. MATSUDA, K. KATSUMATA, R. S. ECCLESTON, S. BREHMER et H. J. MIKESKA : *Phys. Rev. B*, 60:8903, 2000.
- [213] S. BREHMER, H.-J. MIKESKA, M. MÜLLER, N. NAGAOSA et S. UCHIDA : *Phys. Rev. B*, 60:329, 1999.
- [214] R. COLDEA, S. M. HAYDEN, G. AEPPLI, T. G. PERRING, C. D. FROST, T. E. MASON, S. W. CHEONG et Z. FISK : *Phys. Rev. Lett.*, 86:5377–5380, 2001.
- [215] S. LACKOVÁ et M. JAŠČUR : *Phys. Rev. E*, 64:036126, 2001.
- [216] D. W. WOOD et H. P. GRIFFITHS : *J. Phys. C*, 7:L54, 1974.
- [217] A. ZAIM, M. KEROUAD et Y. BELMAMOUN : *Physica B*, 404:2280, 2009.
- [218] T. IWASHITA, K. URAGAMI, A. SHIMIZU, A. NAGAKI, T. KASAMA et T. IDOGAKI : *J. Magn. Magn. Mater.*, 310:e435, 2007.
- [219] F. LEE, H. H. CHEN et F. Y. WU : *Phys. Rev. B*, 40:4871, 1989.
- [220] M. P. NIGHTINGALE : *Phys. Lett. A*, 59:468, 1977.
- [221] T. KANEYOSHI : *Physica A*, 353:297, 2005.
- [222] J. OITMAA et R. W. GIBBERD : *J. Phys. C*, 6:2077, 1973.
- [223] E. J. SAMUELSEN et D. SEMMINGSEN : *Solid State Commun.*, 17:217, 1975.

- [224] R. BLINC et B. ZEKS : *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. North-Holland, 1974.
- [225] C. L. WANG, Z. K. QIN et D. L. LIN : A microscopic model of first order phase transition in squaric acid. *Solid State Commun.*, 71(1):45–48, 1989.
- [226] M. ŽUKOVIČ et A. BOBÁK : *Physica A*, 389:5402, 2010.
- [227] Z. ZHANG, J. ZHANG, N. CHEN et L. QU : *Energy Environ. Sci.*, 5:8869, 2012.
- [228] Y. W. ZHU, S. MURALI, W. W. CAI, X. S. LI, J. W. SUK, R. S. POTTS et R. S. RUOFF : *Adv. Mater.*, 22:3906, 2010.
- [229] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS et A. A. FIRSOV : *Nature*, 438:197, 2005.
- [230] Y. P. ZHANG, D. L. LI, X. J. TAN, B. ZHANG, X. F. RUAN, H. J. LIU, C. X. PAN, L. LIAO, T. ZHAI, Y. BANDO, S. S. CHEN, W. W. CAI et R. S. RUOFF : *Carbon*, 54:143, 2013.
- [231] Y. HUANG, J. J. LIANG et Y. S. CHEN : *Small*, 8:1805, 2012.
- [232] A. K. GEIM : *Science*, 324:1530, 2009.
- [233] X. HUANG, Z. Y. YIN, S. X. WU, X. Y. QI, Q. Y. HE, Q. C. ZHANG, Q. Y. YAN, F. BOEY et H. ZHANG : *Small*, 7:1876, 2011.
- [234] A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV et A. K. GEIM : *Rev. Mod. Phys.*, 81:109, 2009.
- [235] Y. SONG, X. LI, C. MACKIN, X. ZHANG, W. FANG, T. PALACIOS et J. KONG : *Nano Letters*, 15(3):2104–2110, 2015.
- [236] W. KOCZOROWSKI, P. KUŚWIK, M. PRZYCHODNIA, K. WIESNER, S. EL-AHMAR, M. SZYBOWICZ et R. CZAJKA : *Materials Science in Semiconductor Processing*, 67:92–97, 2017.
- [237] B. KARPIAK, A. DANKERT et S. P. DASH : *Journal of Applied Physics*, 122(5), 2017.
- [238] E. Roy et AL. : Multifunctional magnetic reduced graphene oxide dendrites : Synthesis, characterization and their applications. pages 726–735, 2015.
- [239] J. SHEN, Y. ZHU, X. YANG et C. LI : *Chem. Commun.*, 48:3686, 2012.
- [240] K. A. RITTER et J. W. LYDING : *Nat. Mater.*, 8:235, 2009.
- [241] S. N. BAKER et G. A. BAKER : *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49:6726, 2010.
- [242] D. PAN, L. GUO, J. ZHANG, C. XI, Q. XUE, H. HUANG et M. WU : *Journal of Materials Chemistry*, 22(8):3314–3318, 2012.
- [243] D. PAN, J. ZHANG, Z. LI et M. WU : *Advanced Materials*, 22(6):734–738, 2010.
- [244] N. MOHANTY, D. MOORE, Z. XU, T. S. SREEPRASAD, A. NAGARAJA, A. A. RODRIGUEZ et V. BERRY.
- [245] L. A. PONOMARENKO, F. SCHEDIN, M. I. KATSNELSON, R. YANG, E. W. HILL, K. S. NOVOSELOV et A. K. GEIM : *Science*, 320(5874):356–358, 2008.
- [246] S. ZHU, J. ZHANG, X. LIU, B. LI, X. WANG et S. TANG : *RSC Advances*, 2(7):2717–2720, 2012.
- [247] P. R. KHARANGARH, S. UMAPATHY et G. SINGH : *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7(3):M29, 2018.
- [248] S. KUNDU, R. M. YADAV, T. N. NARAYANAN, M. V. SHELKE, R. VAJTAI, P. M. AJAYAN et V. K. PILLAI : *Nanoscale*, 7(27):11515–11519, 2015.
- [249] S. MALLAKPOUR et E. KHADEM : *Science of the Total Environment*, 690:1245–1253, 2019.
- [250] S. KADIAN, G. MANIK, A. KALKAL, M. SINGH et R. P. CHAUHAN : *Nanotechnology*, 30(43):435704, 2019.

- [251] N. OTA, N. GORJIZADEH et Y. KAWAZOE : *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 34(5):573–578, 2010.
- [252] J. TUČEK, P. BŁOŃSKI, J. UGOLOTTI, A. K. SWAIN, T. ENOKI et R. ZBOŘIL : *Chemical Society Reviews*, 47(11):3899–3990, 2018.
- [253] L. B. DRISSI, S. ZRIOUEL et E. H. SAIDI : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374:394–401, 2015.
- [254] B. GIOVANNINI : *Cours de physique du solide avancée III & IV Propriétés électroniques des métaux*. 2002.
- [255] J. FRIEDEL : The distribution of electrons round impurities in monovalent metals. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 43(337):153–189, 1952.
- [256] P. W. ANDERSON : Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, 124(1):41, 1961.
- [257] J. KONDO : Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1):37–49, 1964.
- [258] Wang W. LI, B. C. : *Chinese Journal of Physics*, 90:15–30, 2024.
- [259] W. WANG, L. SUN, Q. LI, D. LV, Z. Y. GAO et T. HUANG : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 527:167692, 2021.
- [260] W. WANG, B. C. LI et T. L. et al. WANG : *Journal of Materials Science*, 59:8874–8893, 2024.
- [261] R. MASROUR et A. JABAR : *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 497:211–217, 2018.
- [262] L. SUN, W. WANG, C. LIU, B. H. XU, D. LV et Z. Y. GAO : *Superlattices and Microstructures*, 149:106775, 2021.
- [263] V. D. MELLO, D. H. A. L. ANSELMO, M. S. VASCONCELOS et N. S. ALMEIDA : *Solid State Communications*, 268:56–60, 2017.
- [264] N. K. SINGH, K. G. SURESH, A. K. NIGAM et S. K. MALIK : *Journal of Applied Physics*, 97(10), 2005.
- [265] R. MASROUR, A. JABAR, A. BENYOUSSEF, M. HAMEDOUN et E. K. HLIL : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401:91–95, 2016.
- [266] Y. YÜKSEL, Ü. AKINCI et E. VATANSEVER : *Thin Solid Films*, 646:67–74, 2018.
- [267] O. EL RHAZOUANI, A. SLASSI, Y. ZIAT et A. BENYOUSSEF : *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 104:32–35, 2017.
- [268] K. SZAŁOWSKI et T. BALCERZAK : *Thin Solid Films*, 534:546–552, 2013.